

Nutech 大气预浓缩系统在芯片制造企业丙二醇甲醚（PGME）和丙二醇甲醚乙酸酯（PGMEA）监测中的应用

优泰（湖南）环保科技有限公司 长沙 410205

背景介绍

随着半导体制造技术向更小制程（如 3nm、2nm）和高密度集成方向演进，光刻工艺的精度与稳定性成为决定芯片性能的核心环节。丙二醇甲醚（PGME）和丙二醇甲醚乙酸酯（PGMEA）作为光刻胶溶剂、显影液及清洗剂的关键成分，其使用贯穿光刻工艺全流程。车间内 PGME/PGMEA 浓度波动可能导致光刻胶厚度不均或显影图形缺陷，直接影响芯片良率，尤其在极紫外（EUV）光刻等先进工艺中，纳米级误差即可导致器件失效。此外，PGME 和 PGMEA 在挥发后可能形成气态分子污染物（AMC），与其他气态污染物一样，可渗透到纳米级半导体结构的深宽比区域，通过物理吸附或化学反应沉积在晶圆表面，导致介电层性能劣化、金属线短路等缺陷，最终影响器件可靠性和生产良率。因此，对芯片制造企业洁净室内的 PGME 和 PGMEA 或其他挥发性有机物进行监测就显得尤为必要。

芯片制造企业洁净室空气中 PGME 和 PGMEA 的浓度通常为 ppb 级或亚 ppb 级，传统的 GCMS 方法难以满足测量灵敏度的要求，通常需要与预浓缩技术相结合以提高检测灵敏度。大气预浓缩技术已被广泛应用于环境空气或室内空气中挥发性有机物的检测。PGME 是极性化合物，沸点 120℃，能够与水互溶。PGMEA 是中等极性化合物，沸点在 152℃ 左右，20℃ 时与水的溶解比例大约为 1:5。两个化合物都是沸点较高、受水影响比较大的化合物，采用预浓缩 GCMS 技术检测时，存在标曲有效期短的问题。因此在保障预浓缩仪除水效果不受影响的情况下，如何提高 PGME 和 PGMEA 的一致性和回收率，成为了需要重点解决的问题。

Nutech 解决方案

Nutech 作为全球领先的 VOCs 分析测试解决方案专家，基于对 VOCs 分析难点的深刻认识和解决经验的积淀，结合 PGME 和 PGMEA 的物理化学特性，在改造预浓缩仪的相关模块、优化方法参数及采用高效除水模式后，Nutech 预浓缩系统已成功应用于芯片制造企业洁净室内 PGME、PGMEA 及其他 VOCs 的检测分析，取得了较好的应用效果。

该系统具有以下特点：采用三级冷阱预浓缩技术，螺旋形吸附剂低温富集（冷

阱)解决了化合物富集选择性的问题,增大安全取样体积,获得系统更高的灵敏度。纯物理冷冻聚焦阱确保小体积快速不分流进样,使峰形锐利,提高分离度。稳定的闪蒸温度,进一步提高了 PGME、PGMEA 的重复性。高效的除水性能,极大的减少了进入 GCMS 的痕量水,提高了 GCMS 的长期稳定性。

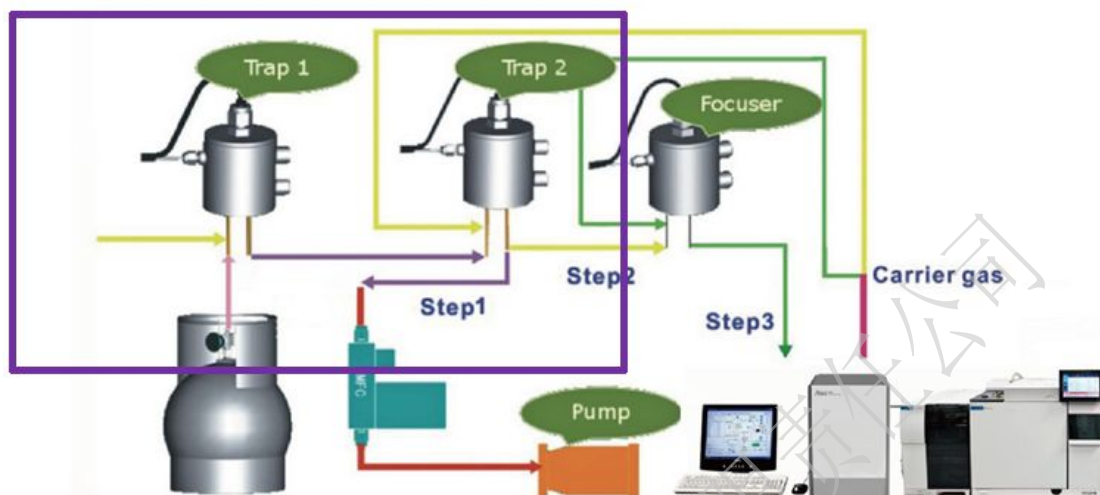


图 1 三级冷阱预浓缩系统技术原理图

测试结果

将 HJ759-2023 标准气体和 PGME、PGMEA 标准气体混合稀释加湿配制成 10.0nmol/mol 的标准使用气体。分别抽取 30ml、60ml、120ml、300ml、600ml、750ml 的标准使用气体,配置目标化合物摩尔分数分别为 1.0nmol/mol、2.0nmol/mol、4.0nmol/mol、10.0nmol/mol、20.0nmol/mol、25.0nmol/mol 的标准系列,内标浓度为 5.0 nmol/mol。以目标化合物与对应内标物定量离子峰面积比为纵坐标,摩尔分数为横坐标,建立线性方程,以校准曲线法进行定量。目标化合物曲线方程的相关系数 (R^2) 均在 0.995 以上(表 1)。目标化合物的 TIC 图和 EIC 图见图 2、图 3。

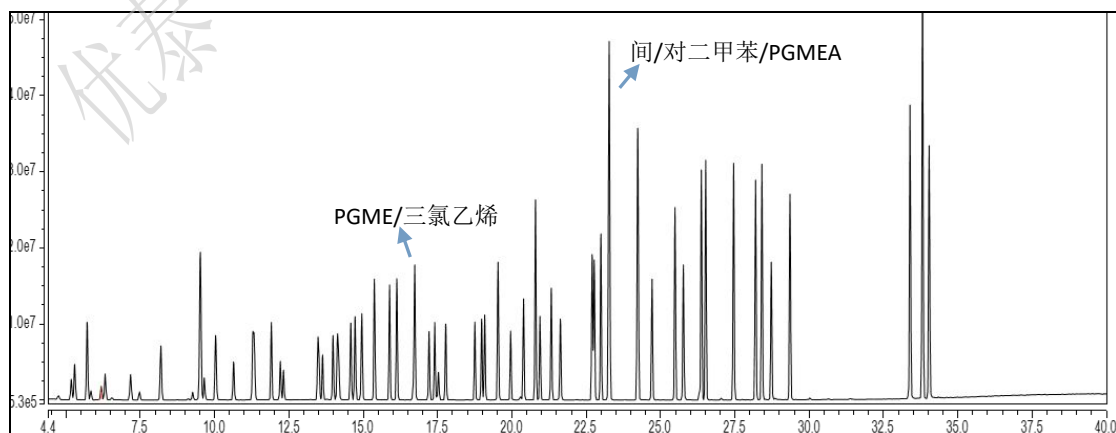


图 2 PGME、PGMEA 和其他 VOCs 谱图 (TIC)

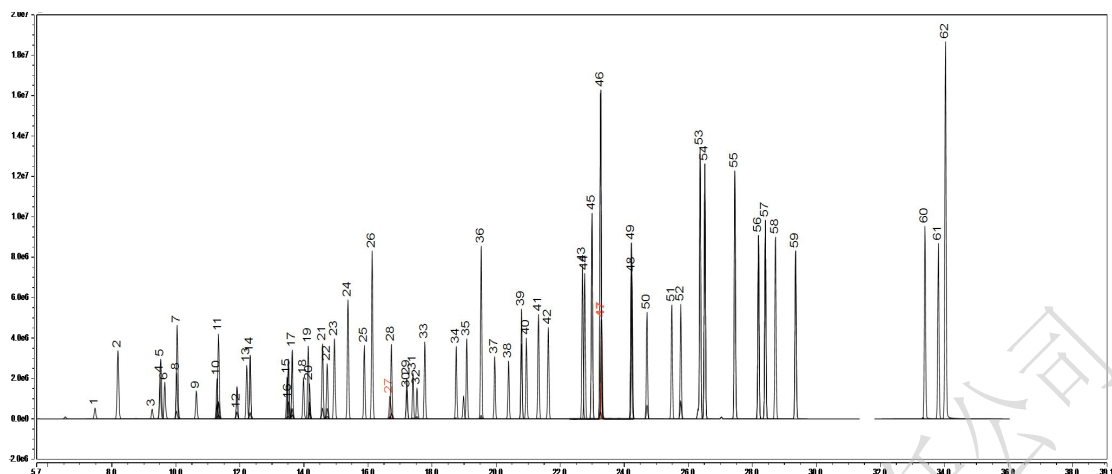


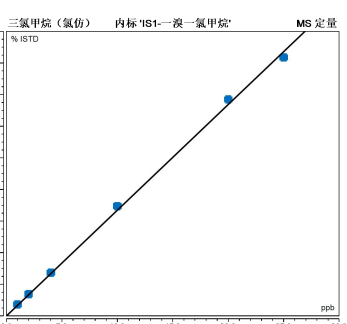
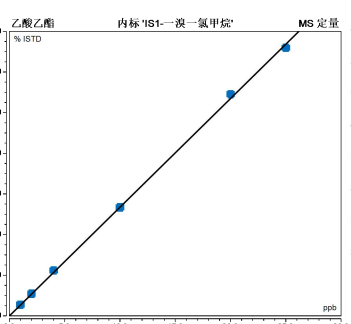
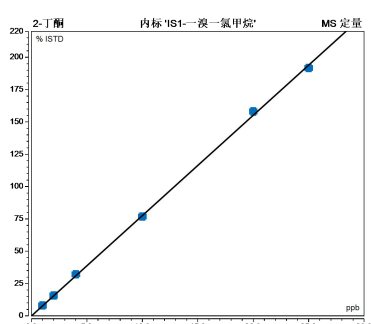
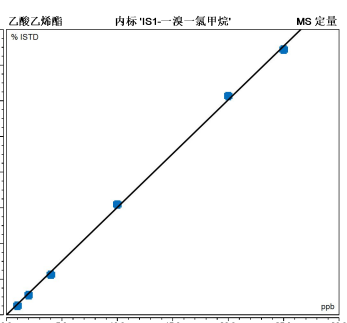
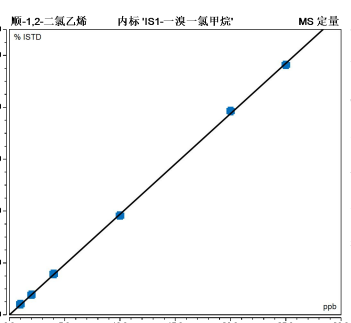
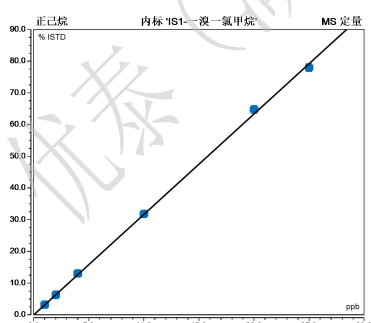
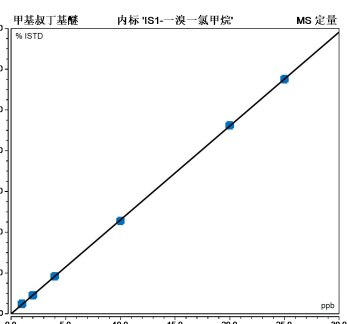
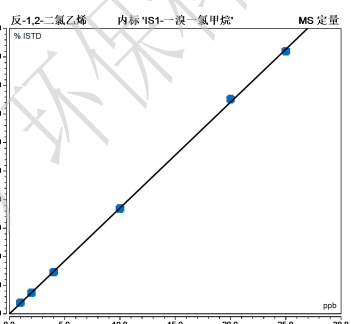
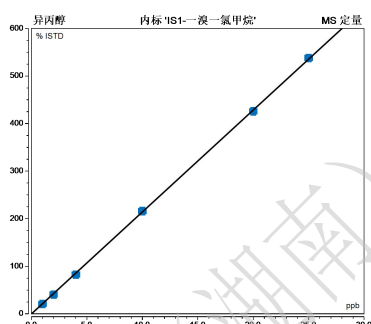
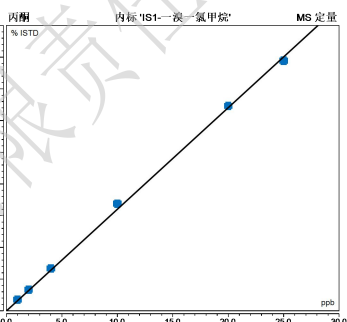
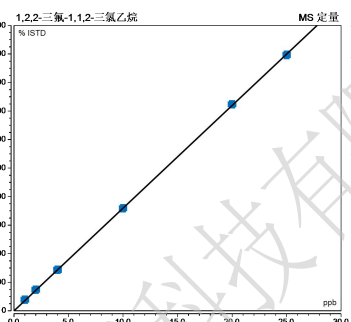
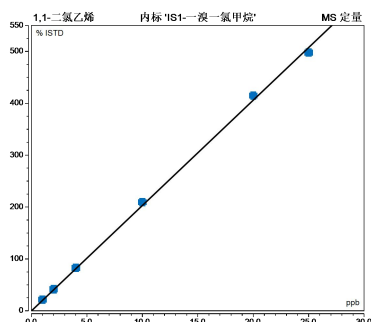
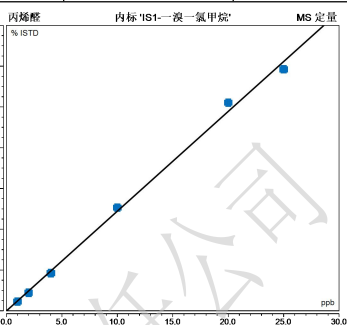
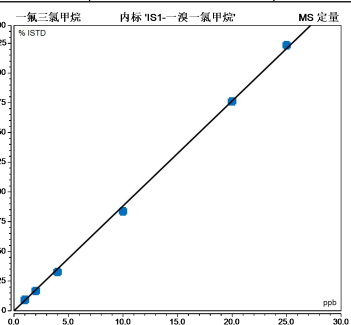
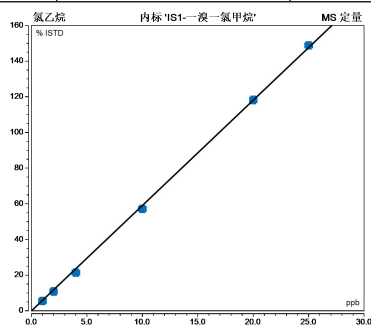
图 3 PGME、PGMEA 和其他 VOCs 的 EIC 图

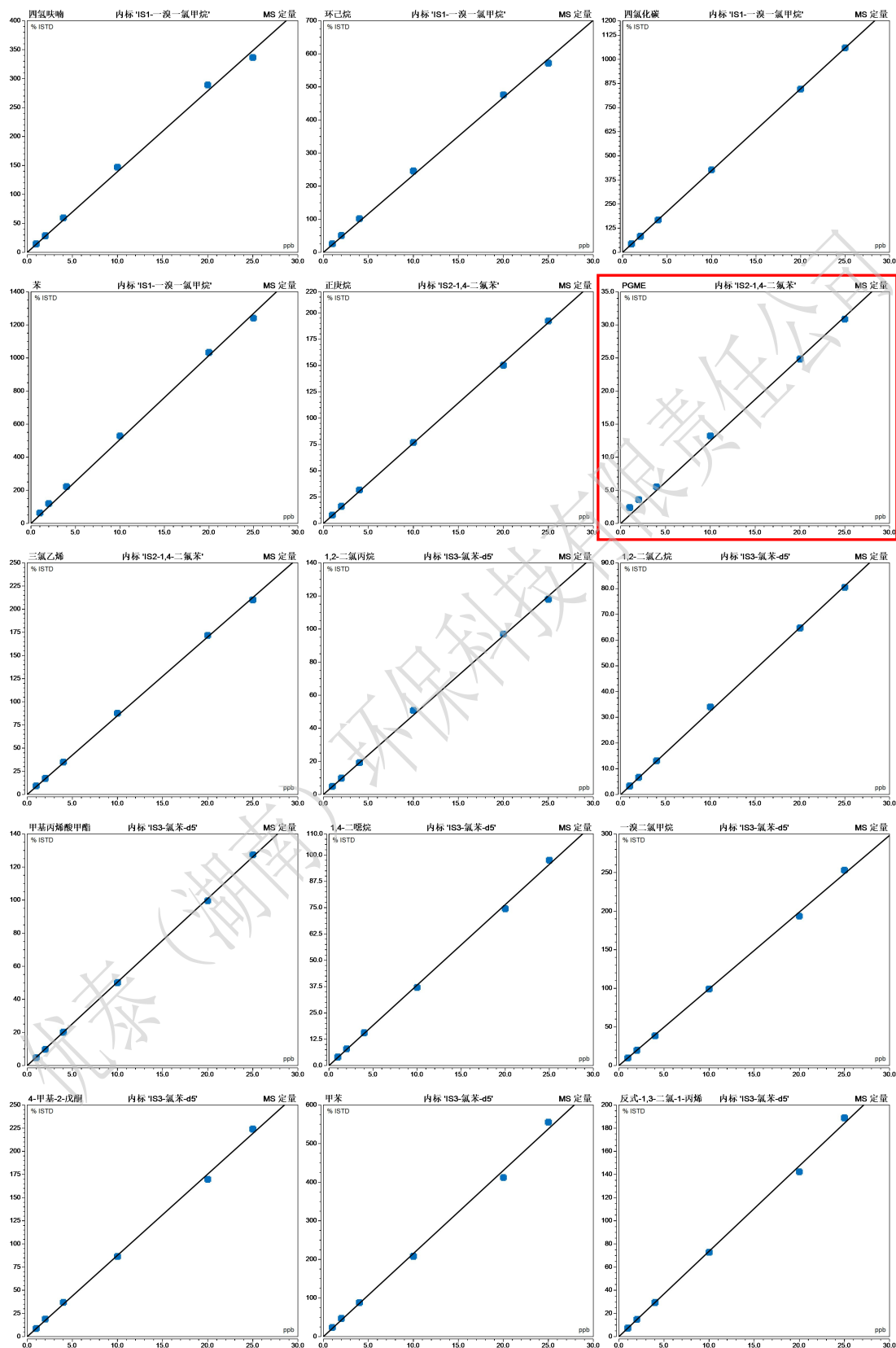
表 1 PGME、PGMEA 和部分 VOCs 的方法信息

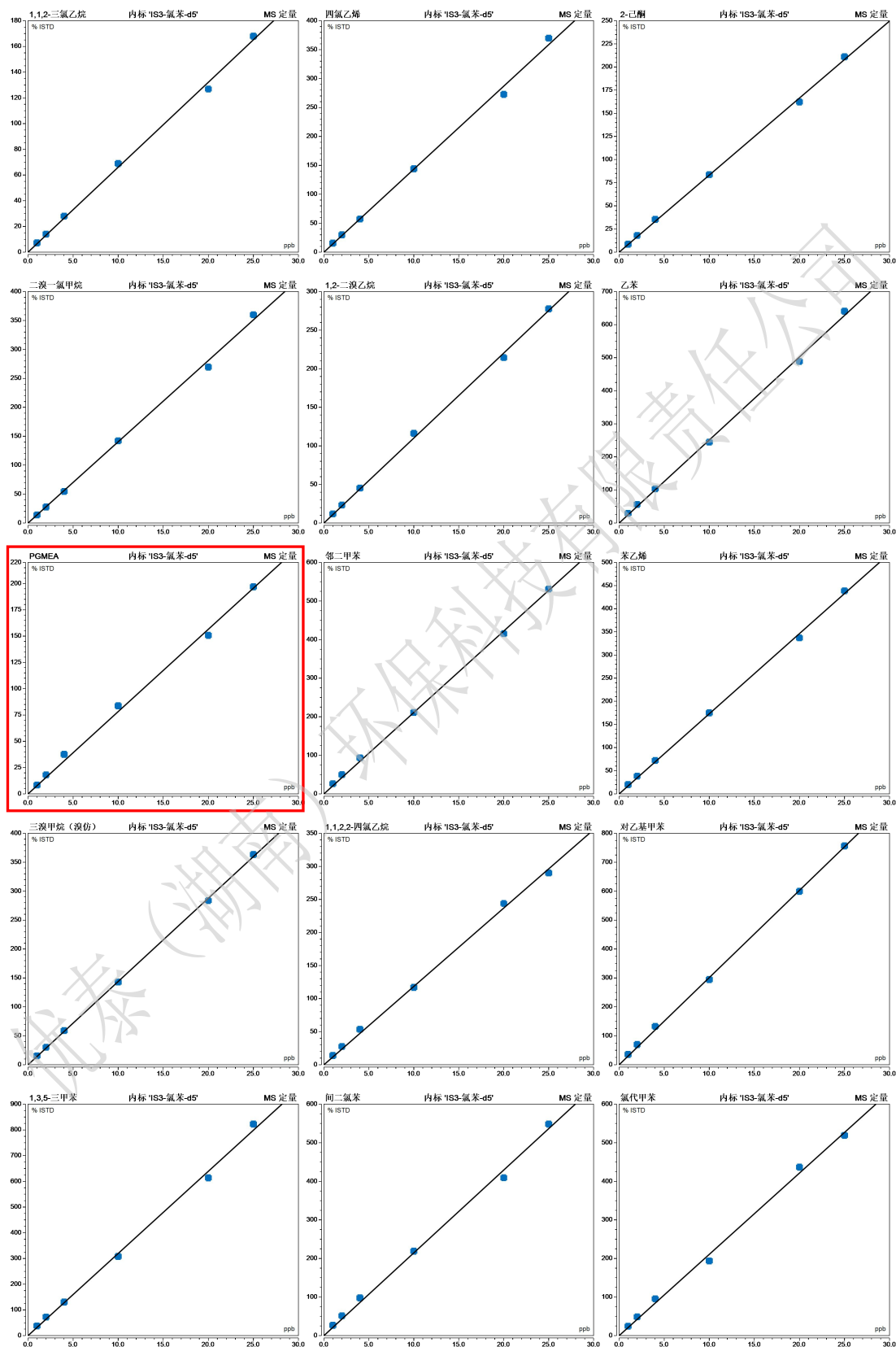
序号	组分	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	相关系数 R ²
1	氯乙烷	75-00-3	7.47	64	66/49	0.9994
2	一氟三氯甲烷	75-69-4	8.19	101	103/105	0.9991
3	丙烯醛	107-02-8	9.26	56	55/38	0.9969
4	1,1-二氯乙烯	75-35-4	9.5	61	96/98	0.9989
5	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	76-13-1	9.52	101	151/85	0.9999
6	丙酮	67-64-1	9.65	43	58	0.9990
7	异丙醇	67-63-0	10.02	76	78/77	0.9999
8	二硫化碳	75-15-0	10.04	45	43	0.9988
9	二氯甲烷	75-09-2	10.63	49	86/84	0.9995
10	反-1,2-二氯乙烯	156-60-5	11.28	96	98/61	0.9998
11	甲基叔丁基醚	1634-04-4	11.33	73	57/41	1.0000
12	正己烷	110-54-3	11.91	86	57/41	0.9993
13	1,1-二氯乙烷	75-34-3	12.21	63	65/98	0.9982
14	乙酸乙烯酯	108-05-4	12.32	43	86	0.9992
15	顺-1,2-二氯乙烯	156-59-2	13.47	96	98/61	0.9998
16	2-丁酮	78-93-3	13.51	72	43	0.9995
17	乙酸乙酯	141-78-6	13.63	43	61/45	0.9994
18	内标 1-一溴一氯甲烷	74-97-5	13.98	130	128/49	/
19	三氯甲烷 (氯仿)	67-66-3	14.13	83	85/47	0.9986
20	四氢呋喃	109-99-9	14.17	42	71/72	0.9966
21	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	14.58	97	61/99	0.9995
22	环己烷	110-82-7	14.72	56	69/84	0.9982
23	四氯化碳	56-23-5	14.95	117	119/121	1.0000

24	苯	71-43-2	15.37	78	77/52	0.9980
25	正庚烷	142-82-5	15.88	43	57/71	0.9996
26	内标 2-1,4-二氟苯	540-36-3	16.13	114	88/63	/
27	PGME	107-98-2	16.67	45	47	0.9951
28	三氯乙烯	79-01-6	16.73	130	132/95	0.9995
29	1,2-二氯丙烷	78-87-5	17.21	62	64/49	0.9989
30	1,2-二氯乙烷	107-06-2	17.21	63	76/41	0.9994
31	甲基丙烯酸甲酯	80-62-6	17.4	69	41/39	0.9997
32	1,4-二噁烷	123-91-1	17.53	88	58/43	0.9988
33	一溴二氯甲烷	75-27-4	17.77	83	85/129	0.9990
34	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	10061-01-5	18.75	75	110/39	0.9993
35	4-甲基-2-戊酮	108-10-1	19.08	43	58/85	0.9984
36	甲苯	108-88-3	19.53	91	92/45	0.9969
37	反式-1,3-二氯-1-丙烯	10061-02-6	19.95	75	110/39	0.9983
38	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	20.38	97	83/61	0.9978
39	四氯乙烯	127-18-4	20.79	166	131/94	0.9968
40	2-己酮	591-78-6	20.94	43	58/100	0.9991
41	二溴一氯甲烷	124-48-1	21.32	129	127/131	0.9979
42	1,2-二溴乙烷	106-93-4	21.63	107	109	0.9987
43	内标 3-氯苯-d5	3114-55-4	22.7	117	82/119	/
44	氯苯	108-90-7	22.77	112	77/114	0.9979
45	乙苯	100-41-4	22.99	91	106/52	0.9986
46	间/对-二甲苯	108-38-3/ 106-42-3	23.27	91	106/104	0.9995
47	PGMEA	108-65-6	23.29	43	45/57	0.9963
48	邻二甲苯	95-47-6	24.23	104	78/51	0.9990
49	苯乙烯	100-42-5	24.24	91	106/104	0.9990
50	三溴甲烷(溴仿)	75-25-2	24.71	173	171/175	0.9997
51	替代物-4-溴氟苯	460-00-4	25.49	95	174/176	/
52	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5	25.77	83	85/131	0.9978
53	对乙基甲苯	622-96-8	26.37	105	120/91	0.9992
54	1,3,5-三甲苯	108-67-8	26.52	105	120/77	0.9972
55	1,2,4-三甲苯	95-63-6	27.45	105	120/77	0.9970
56	间二氯苯	541-73-1	28.19	146	111/148	0.9964
57	对二氯苯	106-46-7	28.41	146	111/148	0.9962
58	氯代甲苯	100-44-7	28.73	91	126/65	0.9966
59	邻二氯苯	95-50-1	29.35	146	111/148	0.9957

60	1,2,4-三氯苯	120-82-1	33.39	180	145/182	0.9967
61	六氯丁二烯	87-68-3	33.81	225	190/118	0.9969
62	萘	91-20-3	34.03	128	64	0.9969







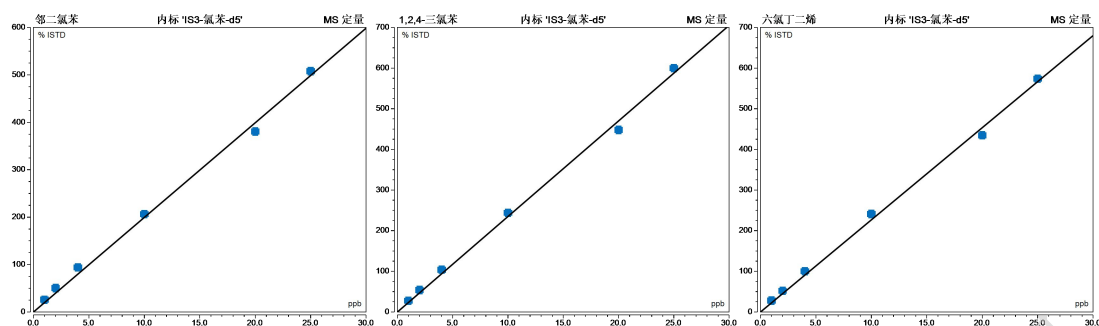


图 3 PGME、PGMEA 和部分 VOCs 校准曲线图

结论

针对 PGME、PGMEA 标准曲线有效期短的问题，Nutech 在升级预浓缩仪硬件结构及优化方法参数后，获得了稳定的测试结果。PGME、PGMEA 和芯片制造企业关注的其他重点 VOCs 组分校准曲线方程的相关系数 (R^2) 均在 0.995 以上，有效期显著提升，满足芯片制造企业严质控和低维护的要求。该方法为芯片制造企业洁净室内 PGME、PGMEA 的监测提供了参考。