

WinGPC 共聚物分析功能在精细化工领域中的应用

作者

刘鹏，陈丽琴，孟颖
安捷伦科技（中国）有限公司



摘要

嵌段共聚物 (block copolymer) 是将两种或两种以上性质不同的聚合物链段连在一起制成的一种特殊聚合物。在半导体行业中，嵌段共聚物是一种重要的光刻胶原材料，应用广泛。在聚合物材料性能评价中，平均分子量是一个重要的参数。但由于共聚物在化学组成上比均聚物复杂，即使拥有各个组分的标准品，一般 GPC 软件也很难计算出共聚物的准确分子量。本文应用 WinGPC 软件的共聚物分析功能，结合双浓度型检测器 (GPC-2D，串联紫外检测器 (VWD) 和示差折光检测器 (RID))，不仅可以准确计算出嵌段共聚物类型样品的平均分子量和分子量分布，而且能够实现对其化学组成分布的宏观表征，为聚合物工艺研发提供可靠的技术支撑。

前言

作为 21 世纪新质生产力发展的中坚力量，半导体产业迎来了重要机遇期。一颗指甲盖般大小的芯片，牵动着全球千亿美元的市场。在过去几十年中，半导体行业遵循摩尔定律发展，人们不断努力通过减小晶体管尺寸来提高集成电路的性能。近些年，由于预见到传统光刻技术中光源和材料在比例缩放能力方面的限制，研究人员已经开发出很多替代工艺技术来制造亚 10 nm 结构^[1-6]。其中，通过密度倍增优化的嵌段共聚物 (BCP) 定向自组装 (DSA) 方案表现出良好的亚 10 nm 制程加工潜力，而且能够与当前晶圆加工厂的光刻工艺兼容。目前，关于这类嵌段共聚物定向自组装的研究大多集中于聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯 (PS-b-PMMA) 嵌段共聚物。PS-b-PMMA 嵌段共聚物是将聚苯乙烯 (PS) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 结合在一起而得到的功能性聚合物材料。

作为聚合物的质量表征属性，平均分子量与聚合物的物理化学性质存在紧密联系。在工艺研发中，平均分子量以及分子量分布的改变可以反映聚合物物理化学性质（如强度和韧性等）的改变。但是，由于嵌段共聚物自身的结构特点，采用常规的窄分布相对校正的凝胶渗透色谱法 (GPC) 难以获得准确的分子量信息。例如，PS-b-PMMA 结构中既包含 PS，又包含 PMMA，因此在色谱柱校正中无论采用 PS 还是 PMMA 作为校正标准品，都会引入计算误差。另外，嵌段共聚物的化学组成分布 (CCD) 和分子量分布 (MMD) 一样，对于工艺研发也非常重要，然而市面上大多数品牌的 GPC 软件并不具备这种分析功能。

本文描述了使用 Agilent WinGPC 软件的共聚物分析功能，结合双浓度型检测器 (GPC-2D，串联紫外检测器和示差折光检测器)，可实现对嵌段共聚物的平均分子量、分子量分布以及化学组成分布的准确表征。通过一次进样，既可以得到样品的平均分子量和分子量分布，又可以得到样品的化学组成分布。在提高分析效率的同时，还从色谱层面多维度地表征了聚合物的结构信息，为新型嵌段共聚物的工艺开发提供了有力的技术支撑。

实验部分

试剂和样品

四氢呋喃为色谱纯级，含有稳定剂 BHT，购于安普公司；InfinityLab Easi-Vial PS-M 聚苯乙烯窄分布标准品（部件号 PL2010-0301）和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 校准试剂盒 M-M-10（部件号 PL2020-0101）由安捷伦提供；样品为聚苯乙烯-聚甲基



丙烯酸甲酯均聚物混合物（190300 Da 的聚苯乙烯固体粉末和 137800 Da 的聚甲基丙烯酸甲酯固体粉末按质量比 1.43:2.1 均匀混合，置于小瓶中待测），以下简称为“PS-PMMA 样品”。

仪器和设备

采用 Agilent 1260 Infinity II 液相色谱系统，配备如下安捷伦模块：单元泵（部件号 G7110A）、自动进样器（部件号 G7129A）、柱温箱（部件号 G7116A）、紫外可变波长检测器（部件号 G7114A）、示差折光检测器（部件号 G7162A）、独立脱气机（部件号 G7122A）。

色谱柱选用 2 根 Agilent ResiPore (4.6 × 250 mm, 3 μm；部件号 PL1513-5300) 串联。

标准品制备

取 InfinityLab Easi-Vial PS-M 校准标准品中的绿色（低分子量组 162、1300、13000 和 100000 Da）、黄色（中分子量组 370、3000、30000 和 200000 Da）和红色（高分子量组 1000、7000、50000 和 500000 Da）小瓶各一支，分别加入 1 mL 四氢呋喃使其溶解；静置 4 小时，然后轻微振荡，摇匀后待测。

称取 PMMA M-M-10 校准标准品中的 1000 Da、30000 Da 和 130000 Da 标准品各 2.0 mg 置于小瓶中，加入 1 mL 四氢呋喃使其溶解，静置 4 小时，然后摇匀待测；称取 PMMA M-M-10 校准标准品中的 10000 Da、70000 Da 和 300000 Da 标准品各 1.0 mg 置于小瓶中，加入 1 mL 四氢呋喃使其溶解，静置 4 小时，然后摇匀待测。

样品前处理

移取 1 mL 四氢呋喃至盛有 PS-PMMA 样品的小瓶中，静置 4 小时使其充分溶解，然后摇匀待测。

凝胶渗透色谱条件

色谱柱：	2 根 Agilent ResiPore (4.6 × 250 mm, 3 μm)
流速：	0.4 mL/min
柱温：	35 °C
流动相：	THF（含有稳定剂 BHT）
检测器：	示差折光检测器 (RID, G7162A) 紫外可变波长检测器 (VWD, G7114A)
色谱柱校准曲线：	聚苯乙烯窄分布标准品 InfinityLab Easi-Vial PS-M（部件号 PL2010-0301） 聚甲基丙烯酸甲酯窄分布标准品 PMMA M-M-10（部件号 PL2020-0101）
软件：	WinGPC (G7890AA 和 G7895AA)

结果与讨论

WinGPC 中的共聚物分析功能

在 Agilent WinGPC 聚合物分析软件中，在登录界面勾选“Copolymers”选项后（见图 1），即可开启该软件的共聚物分析功能。借助该软件，分别使用 PS 标准品和 PMMA 标准品对检测器的线性进行测试，并计算 PS 和 PMMA 在不同检测器上的响应常数。然后，将得到的检测器响应常数作为方法参数输入 WinGPC 软件的样品编辑对话框中，并勾选“Copolymeranalysis”选项（见图 2）。由此完成共聚物分析准备工作。

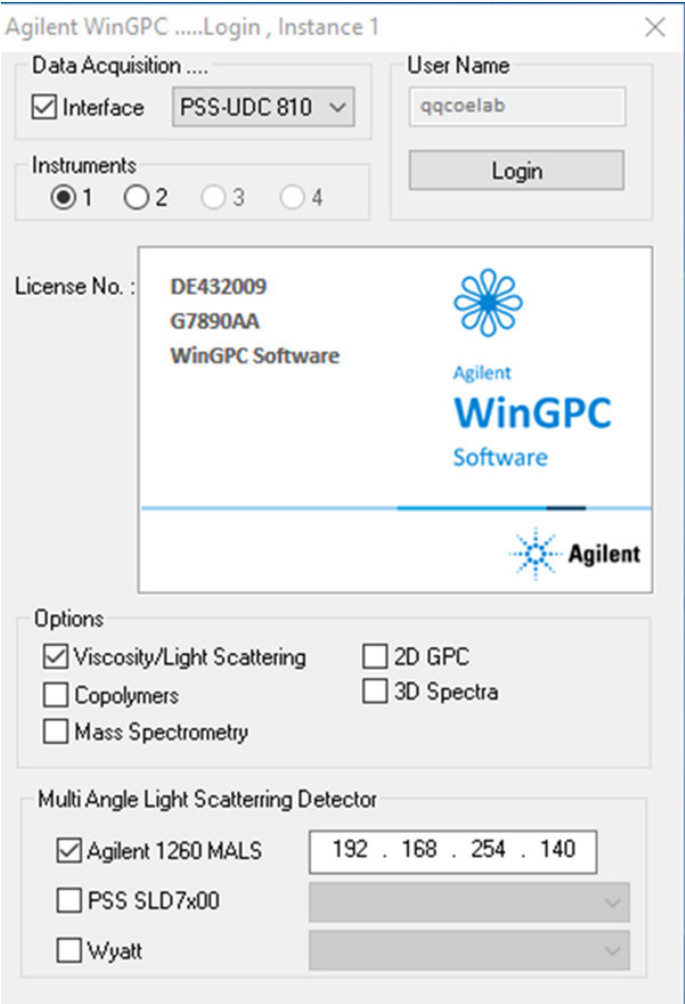


图 1. WinGPC 的登录界面

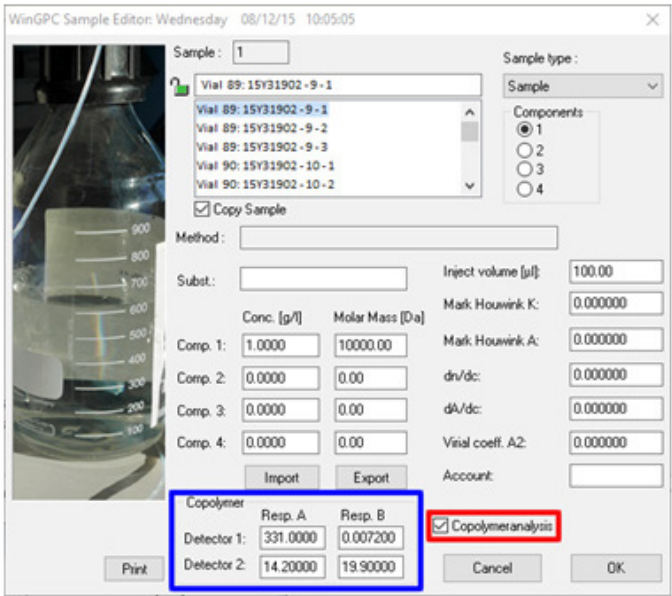


图 2. WinGPC 的样品编辑对话框

通过常规窄分布相对校正来计算 PS 和 PMMA 的平均分子量使用聚苯乙烯窄分布标准品校正曲线对 PS-PMMA 样品中的 PS 均聚物原料（标称重分子量 (Mw) 为 190300 Da）进行分子量测定。GPC 计算出的 Mw 为 197300 Da（如图 3 所示），与标称重分子量相比，偏差为 3.7%。虽然 ISO 13885 等标准没有对 GPC 准确度提出明确的要求，但是根据许多实验室报告统计，一般 GPC 的 Mw 准确度不大于 5% 且 Mn 在10%–15% 之间^[7]。因此，所用计算方法具有良好的准确度。

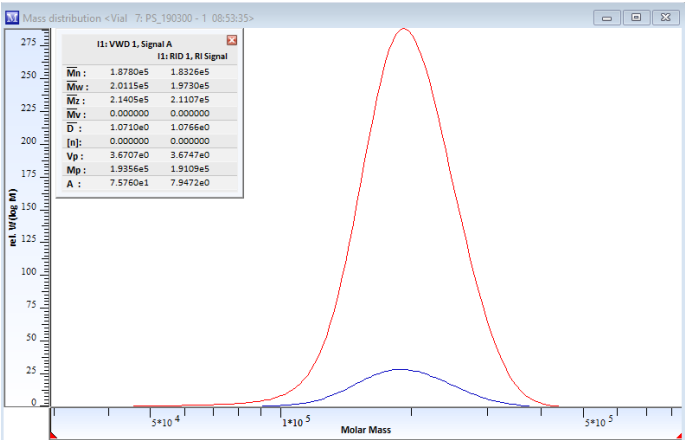


图 3. PS-PMMA 样品中 PS 原料的分子量分布曲线，其中：红色迹线表示 VWD 信号；蓝色迹线表示 RID 信号

使用聚甲基丙烯酸甲酯窄分布标准品校正曲线对 PS-PMMA 样品中的 PMMA 均聚物原料（标称 Mw 为 137800 Da）进行分子量测定。GPC 计算出的 Mw 为 133530 Da（如图 4 所示），与标称 Mw 相比，偏差为 3.1%，表明其具有良好的准确度。

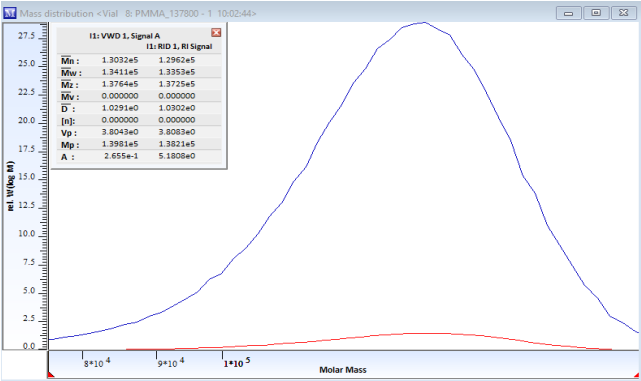


图 4. PS-PMMA 样品中 PS 原料的分子量分布曲线，其中：红色迹线表示 VWD 信号；蓝色迹线表示 RID 信号

综上，对于 PS 或 PMMA 样品而言，由于标准品的化学结构与样品相同，因此使用常规窄分布相对校正方法所计算出的结果与标称分子量具有良好的一致性。

通过常规窄分布相对校正来计算 PS-PMMA 样品平均分子量的局限性

图 5 显示了 PS-PMMA 样品的凝胶渗透色谱图。从图中 RID 的洗脱体积信号可知，在四氢呋喃溶剂中，样品中 PS 和 PMMA 组分的 Rh 相似，因此它们在色谱图上高度重合。这种情况与 PS-b-PMMA 嵌段共聚物在凝胶色谱柱上的表现类似。因此，从凝胶色谱行为的角度出发，可以将 PS-PMMA 样品作为 PS-b-PMMA 嵌段共聚物的类似物。

另外，由于 PS 在波长 260 nm 处具有很强的吸收峰，而 PMMA 在该波长处的响应很弱，因此在紫外色谱图上观察到的是 PS 组分的色谱峰。

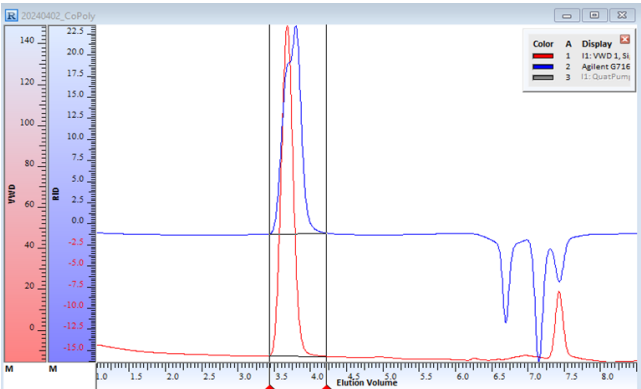


图 5. PS-PMMA 样品的色谱图，其中：红色迹线表示 VWD 信号；蓝色迹线表示 RID 信号

对于 PS-PMMA 样品，分别使用 PS 窄分布校正曲线和 PMMA 窄分布校正曲线来计算样品的平均 Mw。结果如图 6（PS 标曲）和图 7（PMMA 标曲）所示。从图中可以看出，由 PS 标曲计算出的 Mw 为 160410 Da，由 PMMA 标曲计算出的 Mw 为 175050 Da，两者 Mw 差异约为 9%。其原因在于 PS 和 PMMA 的化学结构不同，导致相同洗脱体积下代表的分子量有所不同，因此所得到的样品 Mw 的计算结果不同。根据这一原理，对于嵌段共聚物（例如 PS-b-PMMA），如果使用 PS 或 PMMA 标准品进行色谱柱校正，同样会导致平均分子量计算结果产生偏差。

另外，除上述平均分子量准确度以外，基于常规窄分布相对校正方法进行计算时，无法获得 PS-PMMA 样品中各个组分（PS 和 PMMA）的分子量信息和化学组成分布。因此，这种计算分子量的常规 GPC 方法对于多组分聚合物样品（尤其是共聚物分析）存在 MMD “测不准”和 CCD “测不了”的局限性。

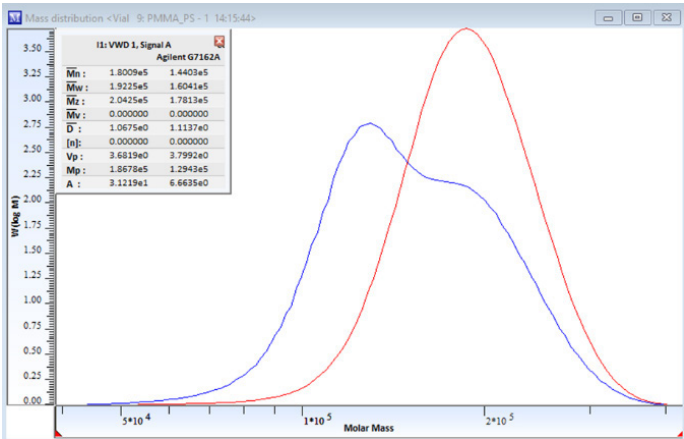


图 6. PS-PMMA 样品分子量分布曲线（PS 标曲），其中：蓝色迹线表示 RID 信号；红色迹线表示 VWD 信号

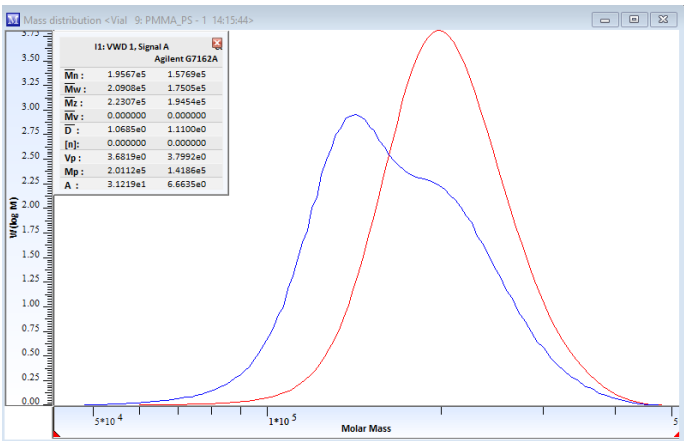


图 7. PS-PMMA 样品分子量分布曲线（PMMA 标曲），其中：蓝色迹线表示 RID 信号；红色迹线表示 VWD 信号

使用 WinGPC 软件共聚物分析功能计算 PS-PMMA 样品的 MMD 和 CCD

图 8 显示了使用 WinGPC 软件共聚物分析功能对 PS-PMMA 样品进行分析后得到的分子量分布曲线；图 9 显示了使用 WinGPC 软件共聚物分析功能对 PS-PMMA 样品进行分析后计算出的平均分子量结果。

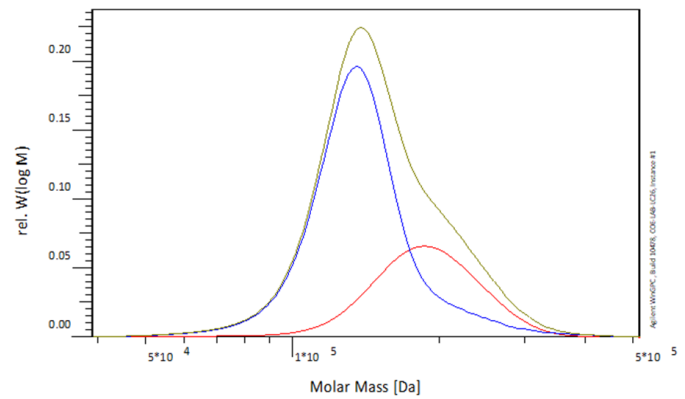


图 8. PS-PMMA 样品经过 WinGPC 共聚物功能解析后得到的分子量分布曲线，其中：蓝色迹线表示 PMMA 组分的分子量分布曲线；红色迹线表示 PS 组分的分子量分布曲线；黄色迹线表示 PS-PMMA 样品的分子量分布曲线

	Comp. A	Comp. B	Comp. A+B	
Mn:	1.8057e5	1.3290e5	1.4431e5	g/mol
Mw:	1.9259e5	1.4236e5	1.5741e5	g/mol
Mz:	2.0449e5	1.5438e5	1.7276e5	g/mol
Mv:	0.000000	0.000000	0.000000	g/mol
D:	1.0665e0	1.0712e0	1.0908e0	
[n]:	0.000000	0.000000	0.000000	ml/g
Vp:	3.6819e0	3.8152e0	0.000000	ml
Mp:	1.8678e5	1.3548e5	1.3821e5	g/mol
A:	1.764e-2	4.117e-2	5.882e-2	ml*V

图 9. PS-PMMA 样品经过 WinGPC 共聚物功能解析后得到的平均分子量信息，其中：Comp. A 为 PS 组分的平均分子量信息；Comp. B 为 PMMA 组分的平均分子量信息；Comp. A+B 为 PS-PMMA 样品的平均分子量信息

如图 8 和图 9 所示，使用 WinGPC 软件中的共聚物分析功能，可以将复杂的多组分共聚物按化学性质差异进行“拆分”和“还原”，整个过程类似于质谱中对于色谱上共流出物质的“解卷积”分析。WinGPC 软件不仅可以“还原”PS 组分和 PMMA 组分各自在凝胶色谱柱上的洗脱时间，而且可以分别计算出各组分的分子量信息和浓度变化。这些功能对于绝大部分市售 GPC 软件而言是难以实现的（市面上绝大多数 GPC 软件仅具有窄分布相对校正、宽分布相对校正以及普适校正等常规 GPC 处理功能，而不具备专业的共聚物数据处理能力）。

为了验证 WinGPC 软件共聚物分析功能对 PS-PMMA 样品“解卷积”的准确度，分别将 PS-PMMA 样品中的 PS 组分原料（PS 标准品，Mw 为 190300 Da）和 PMMA 组分原料（PMMA 标准品，Mw 为 137800 Da）在相同色谱条件下进行 GPC 分析，并且将所有色谱图叠加（如图 10 所示）。结果显示，经“解卷积”后的 PS-PMMA 样品色谱图与 PS 和 PMMA 原料的色谱图高度重合。由此表明，WinGPC 软件的共聚物功能可以准确反映多组分聚合物样品（嵌段共聚物）中的不同化学组分的含量变化。

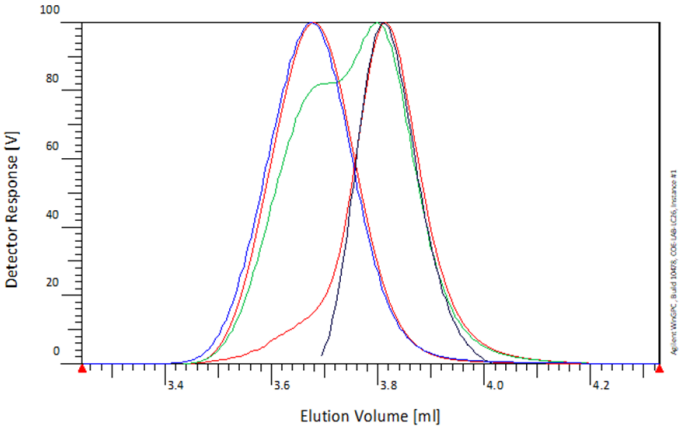


图 10. PS-PMMA 样品经过 WinGPC 共聚物功能解析后得到的色谱图与 PS 和 PMMA 色谱图的叠加图，其中：蓝色迹线表示 PS 原料的色谱图；黑色迹线表示 PMMA 原料的色谱图；绿色迹线表示 PS-PMMA 样品的色谱图；红色迹线表示 PS-PMMA 样品经“解卷积”处理后得到的 PS 组分和 PMMA 组分的色谱图

使用 WinGPC 软件对样品进行“解卷积”处理的主要目的是得到样品的化学组成分布 (CCD)。CCD 对于共聚物研究而言是非常重要的参考信息，因为它可以直观地反映具有不同化学结构的组分随整个样品分子量分布的含量变化。如图 11 所示，黄色迹线表示 PS-PMMA 样品中 PS 组分的 CCD 曲线，即代表 PS 组分在整个 PS-PMMA 样品中的化学分布。与仅包含 MMD 的常规 GPC 分析结果相比，WinGPC 软件可以更全面、更多维地表征共聚物的结构信息，不仅提供分子量信息 (MMD)，而且提供化学组成信息 (CCD)，为工艺研发提供更深层次的科学数据支撑。

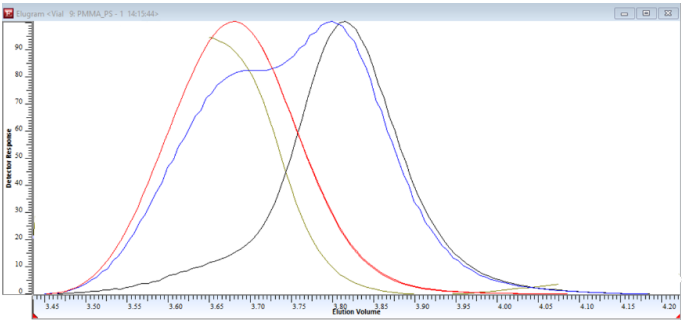


图 11. PS-PMMA 样品的化学组分分布，其中：蓝色迹线表示 PS-PMMA；黑色迹线表示 PMMA 组分；红色迹线表示 PS 组分；黄色迹线表示 PS/(PS+PMMA)，即 PS 在 PS-PMMA 样品中的含量变化曲线

关于使用 WinGPC 共聚物分析功能计算 PS-PMMA 样品平均分子量的讨论

使用 WinGPC 软件共聚物分析功能得到的 PS-PMMA 样品平均分子量信息如下：

PS-PMMA 样品的 Mw 为 157410 Da；

其中，

PS 组分的 Mw 为 192590 Da；

PMMA 组分的 Mw 为 142360 Da。

PS 组分的 Mw 计算结果和 PS 原料标示值 (190300 Da) 相比，偏差为 1.2%；PMMA 组分的 Mw 计算结果和 PMMA 原料标示值 (137800 Da) 相比，偏差为 3.3%。

对比前文中使用 PS 和 PMMA 窄分布标准品相对校正所计算出的相应 PS 和 PMMA 原料分子量的结果可知，利用 WinGPC 软件共聚物分析功能可以得到嵌段共聚物中各个组分的准确分子量信息，这在常规 GPC 分子量计算中是无法实现的。

另外，对于 PS-PMMA 样品的平均分子量计算，如果使用常规窄分布标准品进行色谱柱校正，无论选择 PS 还是 PMMA 作为标准品，由于标准品与样品的化学结构存在差异，无法以偏概全，因此计算误差难以避免。例如，从图 8 中可以看出，样品分子量分布中的高分子部分是由 PS 组分贡献的，低分子量部分是由 PMMA 组分贡献的。已知相同洗脱体积下，PS 的分子量小于 PMMA。当采用 PMMA 标准品进行色谱柱校正时，样品中 PS 组分的分子量将被高估，PS 组分对应的重均分子量权重也会随之增加，最终导致 PS-PMMA 样品的重均分子量发生“红移”，数值偏大 (WinGPC 共聚物分析：Mw 为 157410 Da；PMMA 标曲：Mw 为 175050 Da)。而采用 PS 标准品进行色谱柱校正时，样品中 PMMA 组分的分子量将被低估，但是由于 PMMA 组分的重均分子量权重本身即小于 PS 组分 (根据重均分子量的计算公式 $M_w = \sum w_i M_i$ ，样品中的大分子将具有比小分子更大的贡献)，因此总体上计算出的重均分子量与原有水平基本保持一致 (WinGPC 共聚物分析：Mw 为 157410 Da；PS 标曲：Mw 为 160410 Da)。

综上，只有借助于 WinGPC 软件中的共聚物分析功能，才能“还原”出真实的 PS-PMMA 样品平均分子量信息。可以认为，对于以 PS-PMMA 样品为代表的所有嵌段共聚物，要获得准确的平均分子量信息或分子量分布，具有专业的共聚物分析功能的 GPC 软件是必不可少的。

结论

本应用表明，对于 PS-PMMA 型均聚混合物/嵌段共聚物而言，使用 WinGPC 软件中的共聚物分析功能可以对其 MMD 和 CCD 进行准确表征，计算出各化学组分的平均分子量，且分子量准确度高于 95%。同时，还解决了常规 GPC 计算方法处理共聚物时所面临的分子量“测不准”和化学组成“测不了”的问题。通过一次进样，既可以得到样品的平均分子量和分子量分布，又可以得到样品的化学组成分布。从而在提高分析效率的同时，从色谱层面多维度、深层次地表征聚合物的结构，为聚合物的工艺开发提供可靠、坚实的技术支撑，为半导体产业创新保驾护航。

参考文献

1. Pang, Y.; Jin, X.; Huang, G.; Wan, L.; Ji, S. Directed Self-Assembly of Styrene-Methyl Acrylate Block Copolymers with Sub-7 nm Features via Thermal Annealing. *Macromolecules* 2019, 52, 2987–2994
2. Lane, A. P.; Yang, X.; Maher, M. J.; Blachut, G.; Asano, Y.; Someya, Y.; Mallavarapu, A.; Sirard, S. M.; Ellison, C. J.; Willson, C. G. Directed Self-Assembly and Pattern Transfer of Five Nanometer Block Copolymer Lamellae. *ACS Nano* 2017, 11, 7656–7665
3. Jeong, J. W.; Park, W. I.; Do, L. M.; Park, J. H.; Kim, T. H.; Chae, G.; Jung, Y. S. Nanotransfer printing with sub-10 nm resolution realized using directed self-assembly. *Adv. Mater.* 2012, 24, 3526–3531
4. Park, S.; Lee, D. H.; Xu, J.; Kim, B.; Hong, S. W.; Jeong, U.; Xu, T.; Russell, T. P. Macroscopic 10-Terabit-per-Square-Inch Arrays from Block Copolymers with Lateral Order. *Science* 2009, 323, 1030–1033
5. Xia, D.; Ku, Z.; Lee, S. C.; Brueck, S. R. Nanostructures and functional materials fabricated by interferometric lithography. *Adv. Mater.* 2011, 23, 147–179
6. Wu, B.; Kumar, A. Extreme ultraviolet lithography: A review. *J. Vac. Sci. Technol. B* 2007, 25, 1743–1761
7. H. Goetz & H. Schulenberg-schell. Intra- and Interday Precision of Molecular Weight Data Determined by GPC: Precision of Mn and Mw. *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 6: 565–580, 2001

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

Q 安捷伦视界

www.agilent.com

DE66780057

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2024

2024 年 6 月 12 日，中国出版

5994-7564ZHCN