



Application Note AN-H-140

Titolazione di miscele di acido fosforico, nitrico e acetico

Fast and reliable analysis of phosphoric etchants used in the semiconductor industry by thermometric titration

L'alluminio e le sue leghe vengono utilizzati per i cablaggi nei microchip [1]. Per l'incisione selettiva a umido dell'alluminio, viene utilizzato un bagno di incisione composto da acido fosforico, acido nitrico e acido acetico (mordenzante PAN). Questa miscela acida deve essere analizzata e monitorata per un'incisione ottimale ed efficiente..

Lo standard SEMI C37 utilizza la titolazione potenziometrica per misurare l'acidità totale e il contenuto di acido fosforico. Tuttavia, l'acido nitrico deve essere analizzato mediante spettroscopia UV/VIS, mentre il contenuto di acido acetico viene

calcolato a partire dagli altri risultati [2]. La titolazione termometrica (TET) è un metodo alternativo di analisi dell'agente mordenzante PAN in grado di determinare rapidamente tutti e tre gli acidi.

In questa Application Note, le concentrazioni di acido vengono determinate in sequenza utilizzando una singola titolazione. Rispetto alla titolazione potenziometrica, la titolazione transizionale (TET) è più rapida e pratica. Su un sistema completamente automatizzato, l'analisi completa richiede circa 95 secondi.

CAMPIONE E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Questa applicazione è dimostrata su una soluzione di incisione acquosa simulata composta da acido

fosforico, acido acetico e acido nitrico. Non è richiesta la preparazione del campione.

ANALISI

Le determinazioni vengono eseguite su un OMNIS Professional Titrator dotato di dThermoprobe (Figura 1). Per evitare la manipolazione manuale dei prodotti chimici, tutte le soluzioni vengono aggiunte automaticamente tramite un OMNIS Dosing Module. Una quantità adeguata di campione viene pipettata nel recipiente di titolazione e si aggiunge acqua deionizzata. Successivamente, la soluzione viene titolata fino al terzo punto esotermico con idrossido di sodio standardizzato. (Figura 2).



Figure 1. OMNIS Titrator Professional dotato di dThermoprobe e agitatore a barra.

RISULTATI

Questo metodo offre risultati molto accurati per

l'attacco PAN, come mostrato in Tabella 1.

Tabella 1. Risultati della titolazione termometrica di una miscela contenente il 10,5% di acido acetico, il 24,5% di acido fosforico e il 35% di acido nitrico (n = 3).

Campione (n = 3)	Valore medio in %	SD(rel) in %
CH ₃ COOH (10.5%)	9.82	0.5
H ₃ PO ₄ (24.5%)	25.4	0.7
HNO ₃ (35%)	36.1	0.5



Figure 2. Curva di titolazione che mostra la determinazione termometrica di una miscela di tre acidi. I parametri di titolazione sono spiegati nella Tabella 2.

Tabella 2. Spiegazione degli endpoint TET dalla Figura 2.

EP1	EP2	EP3
HNO ₃ (fully dissociated)	CH ₃ COOH (pK _a = 4.75)	–
H ₃ PO ₄ (pK _{a1} = 2.12)	H ₃ PO ₄ (pK _{a2} = 7.21)	H ₃ PO ₄ (pK _{a3} = 12.36)

CONCLUSIONE

La titolazione termometrica è un metodo molto rapido e accurato in grado di determinare la concentrazione di acido acetico, fosforico e nitrico in un'unica titolazione. Questo metodo è in grado di distinguere i tre componenti acidi con un tempo di

determinazione **inferiore ai due minuti**. Non richiede manutenzione del sensore, il che rende la titolazione termometrica un'alternativa affidabile ad altri metodi di analisi dei mordenti PAN.

RIFERIMENTI

1. *Aluminum technology - Metallization - Semiconductor Technology from A to Z - Halbleiter.org.*
<https://www.halbleiter.org/en/metallization/aluminum-technology/> (accessed 2023-07-26).
2. *SEMI C37 - Specification for Phosphoric Etchants*; SEMI C37; SEMI: Milpitas, CA, USA, 2011.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Titolatore OMNIS con agitatore magnetico, senza licenza di funzionamento

Titolatore OMNIS potenziometrico, innovativo e modulare per il funzionamento autonomo o come cuore di un sistema di titolazione OMNIS. Grazie a Liquid-Adapter con tecnologia 3S, la gestione delle sostanze chimiche è più sicura che mai. Il titolatore è configurabile con moduli di misura e unità cilindriche e, in caso di necessità, può essere ampliato con un agitatore. Grazie a diverse licenze di funzionamento del software, è possibile scegliere varie modalità di misura e funzioni.

- Comando tramite PC o rete locale
- Possibilità di collegare fino ad altri quattro moduli di dosaggio e titolazione per ulteriori applicazioni o soluzioni ausiliarie
- Possibilità di collegamento di un agitatore a elica
- Disponibili varie grandezze del cilindro: 5, 10, 20 o 50 mL
- Liquid Adapter con tecnologia 3S: gestione sicura delle sostanze chimiche, trasferimento automatico dei dati del reagente originale del produttore

Modalità di misura e opzioni del software:

- Titolazione a punto finale: licenza di funzionamento "Basic"
- Titolazione a punto finale e a punto di equivalenza (monotonica/dinamica): licenza di funzionamento "Advanced"
- Titolazione a punto finale e a punto di equivalenza (monotonica/dinamica) con titolazione parallela: licenza di funzionamento "Professional"



dThermoprobe

Sensore di temperatura digitale ad alta sensibilità per la titolazione termometrica con OMNIS.

Thermoprobe presenta un tempo di risposta breve e un'elevata risoluzione e consente di rilevare con precisione anche le variazioni di temperatura minime. Questo sensore può essere utilizzato in soluzioni acquose e non acquose, non contenenti HF, ad es. per la determinazione di:

- Indice di acidità (TAN) ai sensi della norma ASTM D8045
- Indice di basicità (TBN)
- Acidi grassi liberi
- Determinazione di Ca/Mg
- Fosfato



Unità cilindro OMNIS da 10 mL speciale

Unità cilindro intelligente da 10 mL per OMNIS Titrator, Titration Module o Dosing Module. Quest'unità cilindro è raccomandata in particolare per le seguenti soluzioni:

- Soluzioni alcaline acquose
- Titolante Titrant 5
- Soluzioni di nitrato d'argento
- Soluzioni alcaline non acquose
- Soluzioni di permanganato
- Soluzioni EDTA

Include tubi dosatori e punta di buretta antidiffusione.

OMNIS

A WHOLE NEW LEVEL OF PERFORMANCE

Licenza di funzionamento Thermometric Titrator

Licenza di funzionamento "Titolatore termometrico" per l'OMNIS Titrator

Comprende le modalità di funzionamento

- Titolazione termometrica (TET)
- MEAS U/T/pH
- Trasferimento liquidi
- Titolazione solo con burette interne di un OMNIS Titrator