



Application Note AN-H-140

Chuẩn độ hỗn hợp axit photphoric, axit nitric và axit axetic

Phân tích nhanh và đáng tin cậy các dung dịch ăn mòn chứa axit photphoric được sử dụng trong ngành công nghiệp bán dẫn bằng phương pháp chuẩn độ nhiệt.

Nhôm được sử dụng cho các lớp dây dẫn trong chất bán dẫn [1]. Để khắc ướat có chọn lọc nhôm, người ta sử dụng dung dịch ăn mòn gồm axit photphoric, axit nitric và axit axetic (gọi là dung dịch ăn mòn PAN). Hỗn hợp axit này cần được phân tích và giám sát để đảm bảo quá trình khắc diễn ra tối ưu và hiệu quả.

Tiêu chuẩn SEMI C37 sử dụng phương pháp chuẩn độ thế (potentiometric titration) để đo độ axit tổng và hàm lượng axit photphoric. Tuy nhiên, axit nitric phải được phân tích bằng phổ UV/VIS, còn hàm lượng axit

axetic được tính toán dựa trên các kết quả còn lại [2]. Chuẩn độ nhiệt (TET) là một phương pháp thay thế cho việc phân tích dung dịch ăn mòn PAN, có thể xác định đồng thời cả ba loại axit một cách nhanh chóng. Trong Ứng dụng này, nồng độ các axit được xác định lần lượt chỉ trong một phép chuẩn độ duy nhất. So với chuẩn độ thế, TET nhanh hơn và tiện lợi hơn. Trên hệ thống tự động hoàn toàn, toàn bộ quá trình phân tích chỉ mất khoảng 95 giây.

MẪU VÀ CHUẨN BỊ MẪU

Ứng dụng này được minh họa trên dung dịch ăn mòn giả lập trong nước bao gồm axit photphoric, axit

axetic và axit nitric.
Không cần chuẩn bị mẫu trước.

THÍ NGHIỆM

Các phép xác định được thực hiện trên OMNIS Professional Titrator được trang bị đầu dò nhiệt dThermoprobe (Hình 1). Để tránh việc thao tác hóa chất bằng tay, tất cả các dung dịch được thêm tự động thông qua Mô-đun định lượng OMNIS (OMNIS Dosing Module). Một lượng mẫu thích hợp được hút bằng pipet vào bình chuẩn độ, sau đó thêm nước khử ion. Tiếp theo, dung dịch được chuẩn độ bằng dung dịch natri hydroxit chuẩn hóa cho đến sau điểm dừng tỏa nhiệt thứ ba (điểm cực đại tỏa nhiệt thứ ba) (Hình 2).



Hình 1. Máy chuẩn độ chuyên nghiệp OMNIS Titrator Professional được trang bị đầu dò nhiệt dThermoprobe và thanh khuấy từ (rod stirrer).

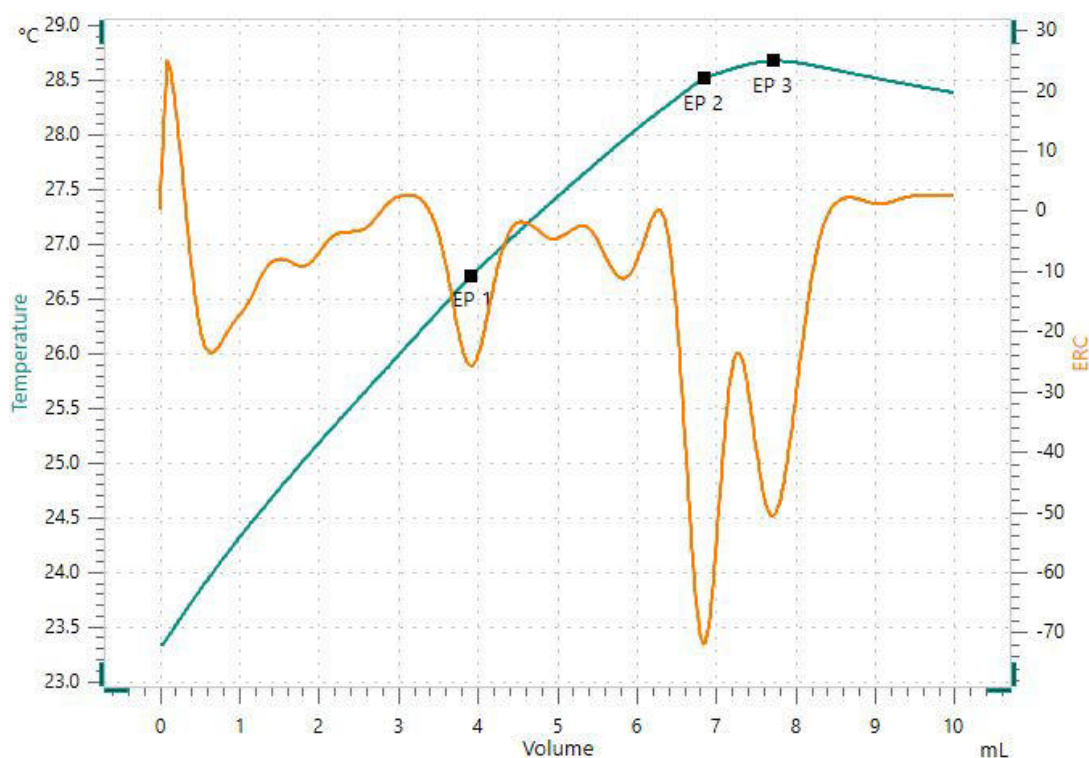
KẾT QUẢ

Phương pháp này mang lại độ chính xác rất cao khi phân tích dung dịch ăn mòn PAN, như được thể hiện

trong **Bảng 1**.

Bảng 1. Kết quả chuẩn độ nhiệt của hỗn hợp chứa 10,5% axit axetic, 24,5% axit photphoric, và 35% axit nitric (n = 3).

Sample (n = 3)	Mean value 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



Hình 2. Đường cong chuẩn độ thể hiện quá trình xác định bằng nhiệt của hỗn hợp ba loại axit. Các điểm dừng (EP) được giải thích trong Bảng 2.

Bảng 2. Giải thích các điểm dừng (endpoint) trong phép chuẩn độ nhiệt (TET) được thể hiện ở Hình 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)

KẾT LUẬN

Chuẩn độ nhiệt (TET) là một phương pháp rất nhanh và chính xác, có thể xác định nồng độ của axit axetic, axit photphoric và axit nitric chỉ trong một lần chuẩn độ duy nhất. Phương pháp này có khả năng phân biệt rõ ba thành phần axit với **thời gian xác định dưới hai**

phút. Ngoài ra, không cần bảo trì cảm biến, giúp TET trở thành một lựa chọn mạnh mẽ và đáng tin cậy so với các phương pháp phân tích dung dịch ăn mòn PAN khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hilleringmann, U. *Silicon Semiconductor Technology: Processing and Integration of Microelectronic Devices*; Springer Fachmedien: Wiesbaden, 2023.
<https://doi.org/10.1007/978-3-658-41041-4>.
2. *SEMI C37 - Specification for Phosphoric Etchants*; SEMI C37; SEMI: Milpitas, CA, USA, 2011.

CONTACT

CÔNG TY TNHH METROHM
VIỆT NAM

Tòa nhà Park IX, số 08
Đường Phan Đình Giót,
Phường Tân Sơn Hòa
null Thành phố Hồ Chí Minh

info@metrohm.vn

CẤU HÌNH



OMNIS Titrator with magnetic stirrer, without function license

Innovative, modular potentiometric OMNIS Titrator for stand-alone operation or as the core of an OMNIS titration system. Thanks to 3S Liquid Adapter technology, handling chemicals is more secure than ever before. The titrator can be freely configured with measuring modules and cylinder units and can have a stirrer added as needed. Thanks to various software function licenses, various measuring modes and functionalities are possible.

- Control via PC or local network
- Connection option for up to four additional titration or dosing modules for additional applications or auxiliary solutions
- Connection option for one rod stirrer
- Various cylinder sizes available: 5, 10, 20 or 50 mL
- Liquid Adapter with 3S technology: Secure handling of chemicals, automatic transfer of the original reagent data of the manufacturer

Measuring modes and software options:

- Endpoint titration: "Basic" function license
- Endpoint and equivalence point titration (monotonic/dynamic): "Advanced" function license
- Endpoint and equivalence point titration (monotonic/dynamic) with parallel titration: "Professional" function license



dThermoprobe

High-sensitivity digital temperature sensor for thermometric titration with OMNIS.

The Thermoprobe has a short response time and a high resolution, which enables precise recording of even the smallest temperature changes.

This sensor can be used in aqueous and nonaqueous solutions which do not contain any HF, for determinations such as:

- Acid number (TAN) in accordance with ASTM D8045
- Total base number (TBN)
- Free fatty acids
- Ca/Mg determination
- Phosphate



Cylinder unit OMNIS special, 10 mL

Intelligent 10 mL cylinder unit for one OMNIS Titrator, Titration Module or Dosing Module. This cylinder unit is especially recommended for the following solutions:

- Aqueous alkaline solutions
- Titrant 5
- Silver nitrate solutions
- Nonaqueous alkaline solutions
- Permanganate solutions
- EDTA solutions

Includes dosing tubing and antidiffusion tip.

OMNIS

A WHOLE NEW LEVEL OF PERFORMANCE

Function license Thermometric Titrator

Function license "Thermometric Titrator" for the OMNIS Titrator

Contains the function modes

- Thermometric Titration (TET)
- MEAS U/T/pH
- Liquid Handling
- Titration only with internal buret of an OMNIS Titrator