



Application Note AN-H-140

Titration von Phosphorsäure-, Salpetersäure- und Essigsäuregemischen

Schnelle und zuverlässige Analyse von phosphorhaltigen
Ätzmitteln, die in der Halbleiterindustrie verwendet werden,
durch thermometrische Titration

Aluminium und seine Legierungen werden für die Verdrahtung in Mikrochips verwendet [1]. Um Aluminium selektiv nass zu ätzen, wird ein Ätzbad aus Phosphorsäure, Salpetersäure und Essigsäure (PAN-Ätzmittel) verwendet. Dieses Säuregemisch muss für eine optimale und effiziente Ätzung analysiert und überwacht werden. Die Norm SEMI C37 verwendet die potentiometrische Titration zur Messung des Gesamtsäuregehalts und des Phosphorsäuregehalts. Die Salpetersäure muss jedoch durch UV/VIS-Spektroskopie analysiert werden, während der

Essigsäuregehalt aus den anderen Ergebnissen berechnet wird [2]. Die thermometrische Titration (TET) ist eine alternative PAN-Ätzmittelanalysemethode, mit der alle drei Säuren schnell bestimmt werden können. In dieser Application Note werden die Säurekonzentrationen nacheinander mit einer einzigen Titration bestimmt. Im Vergleich zur potentiometrischen Titration ist die TET schneller und bequemer. Auf einem vollautomatischen System dauert die komplette Analyse etwa 95 Sekunden.

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

Diese Applikation wird an einer simulierten wässrigen Ätzlösung erklärt, die aus Phosphorsäure, Essigsäure

und Salpetersäure besteht.

Eine Probenvorbereitung ist nicht erforderlich.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Bestimmungen werden mit einem OMNIS Professional Titrator durchgeführt, der mit einer dThermoprobe ausgestattet ist (Abbildung 1). Um den manuellen Umgang mit Chemikalien zu vermeiden, werden alle Lösungen automatisch mit einem OMNIS-Dosiermodul zugegeben. Eine entsprechende Menge der Probe wird in das Titrationsgefäß pipettiert und deionisiertes Wasser zugegeben. Anschließend wird die Lösung bis nach dem dritten exothermen Endpunkt mit standardisiertem Natriumhydroxid titriert (Abbildung 2).



Abbildung 1. OMNIS Titrator Professional, ausgestattet mit einer dThermosonde und einem Stabrührer.

ERGEBNISSE

Diese Methode liefert sehr genaue Ergebnisse für

PAN-Ätzmittel, wie in **Tabelle 1** dargestellt.

Tabelle 1. Ergebnisse der thermometrischen Titration einer Mischung aus 10,5 % Essigsäure, 24,5 % Phosphorsäure und 35 % Salpetersäure (n = 3).

Stichprobe (n = 3)	Mittelwert 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

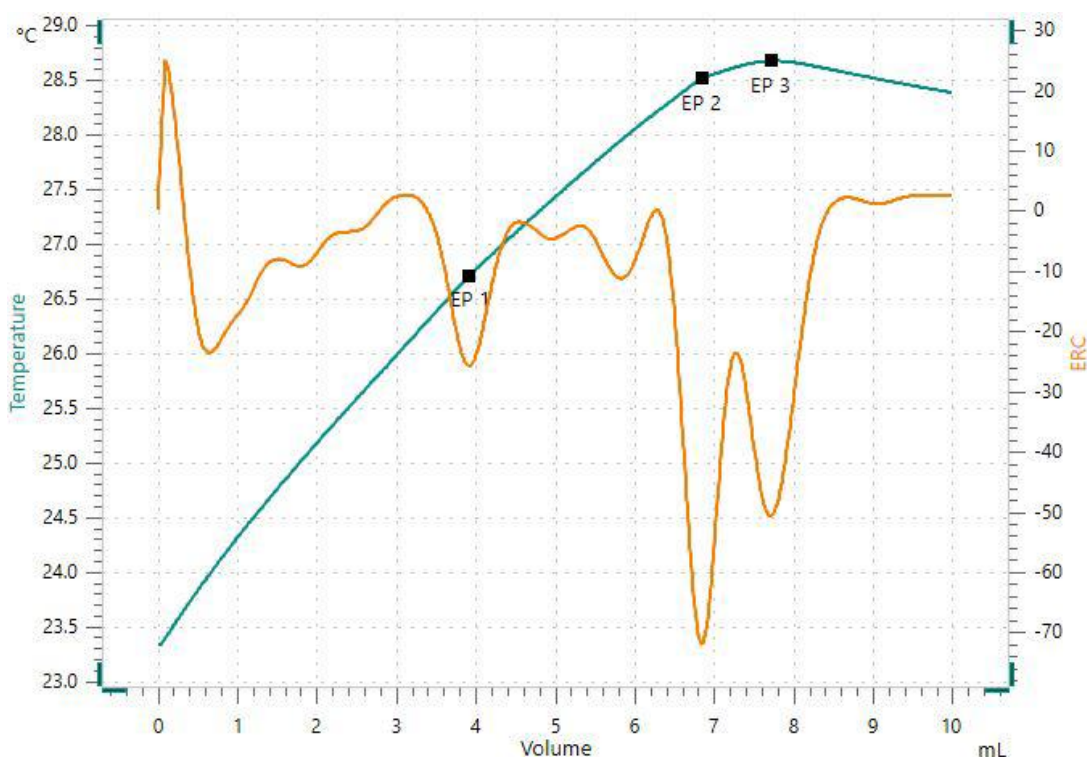


Abbildung 2. Titrationskurve, die die thermometrische Bestimmung eines Drei-Säuren-Gemisches zeigt. Die EPs werden in Tabelle 2 erläutert.

Tabelle 2. Erläuterung der TET-Endpunkte aus Abbildung 2.

EP1	EP2	EP3
HNO ₃ (völlig dissoziiert)	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)

FAZIT

Die thermometrische Titration ist eine sehr schnelle und genaue Methode, mit der die Konzentration von Essig-, Phosphor- und Salpetersäure in einer Titration bestimmt werden kann. Diese Methode kann zwischen den drei Säurekomponenten mit einer

Bestimmungszeit von **weniger als zwei Minuten** differenzieren. Eine Wartung des Sensors ist nicht erforderlich, was die TET zu einer robusten Alternative zu anderen PAN-Ätzmittel-Analysemethoden macht.

REFERENZEN

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 Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



OMNIS Professional Titrator mit Magnetrührer

Innovativer, modularer potentiometrischer OMNIS Titrator für Stand-alone-Betrieb oder als Herzstück eines OMNIS Titrationsystems für die Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch). Dank 3S-Liquid-Adapter-Technologie ist der Umgang mit Chemikalien so sicher wie nie. Der Titrator kann mit Messmodulen und Zylindereinheiten frei konfiguriert werden und bei Bedarf um einen Stabrührer erweitert werden. Inklusive Funktionslizenz „Professional“ für die parallele Titration mit weiteren Titrier- oder Dosiermodulen.

- Ansteuerung via PC oder lokales Netzwerk
- Anschlussmöglichkeit für bis zu vier weitere Titrier- oder Dosiermodule für weitere Applikationen oder Hilfslösungen
- Anschlussmöglichkeit für einen Stabrührer
- Verschiedene Zylindergrößen verfügbar: 5, 10, 20 oder 50 mL
- Liquid Adapter mit 3S-Technologie: Sicherer Umgang mit Chemikalien, automatischer Transfer der originalen Reagenzdaten des Herstellers

Messmodi und Software-Optionen:

- Endpunkttitration: Funktionslizenz „Basic“
- Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch): Funktionslizenz „Advanced“
- Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch) mit paralleler Titration: Funktionslizenz „Professional“



dThermoprobe

Hochempfindlicher digitaler Temperaturfühler für die thermometrische Titration mit OMNIS.

Die Thermoprobe hat eine kurze Ansprechzeit und eine hohe Auflösung und ermöglicht die präzise Erfassung von kleinsten Temperaturänderungen.

Dieser Sensor kann in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen verwendet werden, die kein HF enthalten, wie z.B. die Bestimmung von:

- Säurezahl (TAN) nach ASTM D8045
- Basenzahl (TBN)
- freie Fettsäuren
- Ca/Mg Bestimmung
- Phosphat



OMNIS Rod Stirrer Titration

Stabrührer zum Anschluss an ein OMNIS Titrator (Kabellänge 1.1 m).