Application Note AN-H-140

Titulación de mezclas de ácidos fosfórico, nítrico y acético

Análisis rápido y fiable de reactivos de ataque fosfóricos utilizados en la industria de semiconductores mediante titulación termométrica.

El aluminio se utiliza para capas de cableado en semiconductores [1]. Para grabar selectivamente en húmedo el aluminio, se utiliza un bano de grabado compuesto de ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido acético (bano de grabado PAN). Esta mezcla ácida debe analizarse y monitorearse para lograr un grabado óptimo y eficiente.

El estándar SEMI C37 utiliza titulación potenciométrica para medir la acidez total y el contenido de ácido fosfórico. Sin embargo, el ácido nítrico debe analizarse mediante espectroscopia UV/VIS, mientras que el contenido de ácido acético se calcula a partir de los otros resultados [2]. La titulación termométrica (TET) es un método alternativo de análisis de grabado PAN que puede determinar los tres ácidos rápidamente.

En esta nota de aplicación, las concentraciones de ácido se determinan en secuencia utilizando una única titulación. En comparación con la titulación potenciométrica, la TET es más rápida y más conveniente. En un sistema totalmente automatizado, el análisis completo tarda unos 95 segundos.

MUESTRA Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Esta aplicación se demuestra en una solución de grabado acuoso simulada compuesta de ácido fosfórico, ácido acético y ácido nítrico.

No es necesaria la preparación de muestras.

EXPERIMENTO

Las determinaciones se llevan a cabo en un titulador OMNIS Professional equipado con una sonda térmica dThermoprobe (Figura 1). Para evitar la manipulación manual de productos químicos, todas las soluciones se agregan automáticamente mediante un módulo de dosificación OMNIS.

Se pipetea una cantidad adecuada de muestra en el recipiente de titulación y se agrega agua desionizada. Posteriormente se titula la solución hasta después del tercer punto final exotérmico con hidróxido de sodio estandarizado (Figura 2).

Figure 1. Titulador OMNIS Professional equipado con una sonda térmica y un agitador de varilla.

RESULTADOS

Este método ofrece resultados muy precisos para el grabador PAN, como se muestra en Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de la titulación termométrica de una mezcla que contiene 10,5% de ácido acético, 24,5% de ácido fosfórico y 35% de ácido nítrico (n = 3).

Muestra (n = 3)	Valor medio en %	SD(rel) en %
CH_3COOH (10,5%)	9,82	0,5
H_3PO_4 (24,5%)	25,4	0,7
HNO_3 (35%)	36,1	0,5

Figure 2. Curva de titulación que muestra la determinación termométrica de una mezcla de tres ácidos. Los EP se explican en la Tabla 2.

Tabla 2. Explicación de los puntos finales de TET de Figura 2.

EP1	EP2	EP3
HNO_3 (completamente disociado)	CH_3COOH ($pK_a = 4,75$)	–
H_3PO_4 ($pK_{a1} = 2,12$)	H_3PO_4 ($pK_{a2} = 7,21$)	H_3PO_4 ($pK_{a3} = 12,36$)

CONCLUSIÓN

La titulación termométrica es un método muy rápido y preciso que puede determinar la concentración de ácidos acético, fosfórico y nítrico en una sola titulación. Este método puede diferenciar entre los tres componentes ácidos con un tiempo de determinación de **menos de dos minutos**. No se requiere mantenimiento del sensor, lo que convierte a TET en una alternativa sólida a otros métodos de análisis de grabado PAN.

REFERENCIAS

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

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de Patricios 1456
1266 Buenos Aires
info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN

OMNIS Titrator con agitador magnético, sin licencia funcional

El OMNIS Titrator es un aparato potenciométrico, modular e innovador para el funcionamiento en modo "Stand alone" o como elemento central de un sistema de titulación OMNIS. Gracias a la tecnología de adaptador de líquido 3S, resulta más seguro que nunca para el manejo de los productos químicos. El titulador se puede configurar libremente con módulos de medida y unidades de cilindro y, si es necesario, se puede anadir un agitador. Gracias a las diversas licencias funcionales de software, existen diferentes modos de medida y funcionalidades disponibles.

- Control a través de PC o red local
- Posibilidad de conexión de hasta cuatro módulos de titulación o dosificación más para otras aplicaciones o soluciones auxiliares
- Posibilidad de conexión de un agitador de varilla
- Diferentes tamanos de cilindro disponibles: 5, 10, 20 o 50 mL
- Adaptador líquido con tecnología 3S: manejo seguro de productos químicos, transferencia automática de los datos originales del reactivo del fabricante

Modo de medida y opciones de software:

- Titulación a punto final: licencia funcional "Basic"
- Titulación a punto final y a punto de equivalencia (monótona/dinámica): licencia funcional "Advanced"
- Titulación a punto final y a punto de equivalencia (monótona/dinámica) con titulación en paralelo: licencia funcional "Professional"

dThermoprobe

Sensor de temperatura digital de alta sensibilidad para la titulación termométrica con OMNIS.
El Thermoprobe tiene un tiempo de respuesta corto y una alta resolución y permite la detección precisa de los cambios de temperatura más pequenos.
Este sensor se puede utilizar en soluciones acuosas y no acuosas que no contienen HF, por ejemplo, en la determinación de los siguientes índices y sustancias:

- Índice de acidez (TAN) según la ASTM D8045
- Índice de basicidad (TBN)
- Ácidos grasos libres
- Determinación de Ca/Mg
- Fosfato

Unidad de cilindro OMNIS especial, 10 mL

Unidad de cilindro inteligente de 10 mL para un solo OMNIS Titrator, un módulo de titulación o un módulo de dosificación. Esta unidad de cilindro se recomienda especialmente para las siguientes soluciones:

- Soluciones alcalinas acuosas
- Reactivo de titulación 5
- Soluciones de nitrato de plata
- Soluciones alcalinas no acuosas
- Soluciones de permanganato
- Soluciones EDTA

Incluye el tubo de dosificación y la punta antidifusión.

OMNIS
A WHOLE NEW LEVEL OF PERFORMANCE

Licencia funcional Thermometric Titrator

Licencia funcional "Thermometric Titrator" para el OMNIS Titrator
Incluye los modos de funcionamiento

- Titulación termométrica (TET)
- MEAS U / T / pH
- Liquid Handling
- Titulación únicamente con la bureta interna de un OMNIS Titrator