

Application Note AN-H-140

Titration of phosphoric, nitric, and acetic acid mixtures

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

Aluminum and its alloys are used for wiring in microchips [1]. To selectively wet etch aluminum, an etching bath made of phosphoric acid, nitric acid, and acetic acid (PAN etchant) is used. This acid mixture must be analyzed and monitored for optimal and efficient etching.

The SEMI C37 standard uses potentiometric titration to measure total acidity and phosphoric acid content. However, nitric acid must be analyzed by UV/VIS spectroscopy, while acetic acid content is calculated from the other results [2]. Thermometric titration (TET) is an alternative PAN etchant analysis method which can determine all three acids quickly.

In this Application Note, the acid concentrations are determined in sequence using a single titration. Compared to potentiometric titration, TET is faster and more convenient. On a fully automated system, the complete analysis takes about 95 seconds.

SAMPLE AND SAMPLE PREPARATION

This application is demonstrated on a simulated aqueous etching solution composed of phosphoric acid, acetic acid, and nitric acid.
Sample preparation is not required.

EXPERIMENTAL

The determinations are carried out on an OMNIS Professional Titrator equipped with a dThermoprobe (Figure 1). To avoid manually handling chemicals, all solutions are automatically added using an OMNIS Dosing Module.
An appropriate amount of sample is pipetted into the titration vessel and deionized water is added. Afterwards, the solution is titrated until after the third exothermic endpoint with standardized sodium hydroxide (Figure 2).



Figure 1. OMNIS Titrator Professional equipped with a dThermoprobe and a rod stirrer.

RESULTS

This method offers very accurate results for PAN etchant, as displayed in Table 1.

Table 1. Results of the thermometric titration of a mixture containing 10.5% acetic acid, 24.5% phosphoric acid, and 35% nitric acid (n = 3).

Sample (n = 3)	Mean value in %	SD(rel) in %
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. Titration curve showing the thermometric determination of a three-acid mixture. The EPs are explained in Table 2.

Table 2. Explanation of TET endpoints from Figure 2.

EP1	EP2	EP3
HNO_3 (fully dissociated)	CH_3COOH ($pK_a = 4.75$)	–
H_3PO_4 ($pK_{a1} = 2.12$)	H_3PO_4 ($pK_{a2} = 7.21$)	H_3PO_4 ($pK_{a3} = 12.36$)

CONCLUSION

Thermometric titration is a very fast and accurate method that can determine the concentration of acetic, phosphoric, and nitric acids in one titration. This method can differentiate between the three acid components with a determination time of less than two minutes. No sensor maintenance is required, making TET a robust alternative to other PAN etchant analysis methods.

REFERENCES

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 Suisse SA
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

CONFIGURATION



OMNIS Titrator avec agitateur magnétique, sans licence fonctionnelle

OMNIS Titrator, innovant, modulaire, potentiométrique pour un mode autonome ou en tant que pièce centrale d'un système de titrage OMNIS. Grâce à la technologie 3S de l'adaptateur Liquid Adapter, la manipulation des produits chimiques est plus sure que jamais. Avec des modules de mesure et des unités de cylindre, le titreur peut être librement configuré et il est possible au besoin d'y ajouter un agitateur. Grâce à différentes licences fonctionnelles du logiciel, des modes de mesure et des fonctionnalités variées sont possibles.

- Commande via PC ou un réseau local
- Possibilité de connecter jusqu'à quatre autres modules de titrage ou de dosage pour d'autres applications ou solutions auxiliaires
- Possibilité de connecter un agitateur à tige
- Différentes tailles de cylindre disponibles : 5, 10, 20 ou 50 mL
- Liquid Adapter avec la technologie 3S : Manipulation de produits chimiques plus sure, transfert automatique des données originales des réactifs provenant des fabricants

Modes de mesure et options logicielles :

- Titrage à point final : licence fonctionnelle « Basic »
- Titrage à point final et à point d'équivalence (monotone/dynamique) : licence fonctionnelle « Advanced »
- Titrage à point final et à point d'équivalence (monotone/dynamique) avec titrage en parallèle : licence fonctionnelle « Professional »



dThermoprobe

Capteur de température numérique haute sensibilité pour le titrage thermométrique avec OMNIS.
Le temps de réponse du Thermoprobe est court et sa résolution élevée, il permet la mesure précise des variations de température les plus infimes.
Ce capteur peut être utilisé dans des solutions aqueuses ou non, sans fluorure d'hydrogène (HF), comme pour la détermination de :

- Indice d'acide (TAN) selon ASTM D8045
- Indice de base (TBN)
- Acides gras libres
- Détermination Ca/Mg
- Phosphate



Unité de cylindre OMNIS spéciale, 10 mL

Unité de cylindre intelligente 10 mL pour un OMNIS Titrator, un module de titrage ou module de dosage.
Cette unité de cylindre est spécialement recommandée pour les solutions suivantes :

- Solutions aqueuses alcalines
- Titrant 5
- Solutions de nitrate d'argent
- Solutions non aqueuses alcalines
- Solutions de permanganate
- Solutions EDTA

Tuyau de dosage et pointe anti-diffusion compris.

OMNIS
A WHOLE NEW LEVEL OF PERFORMANCE

Licence fonctionnelle Thermometric Titrator

Licence fonctionnelle « Thermometric Titrator » pour l'OMNIS Titrator
Contient les modes de fonctionnement

- Titrage thermométrique (TET)
- MEAS U / T / pH
- Manipulation des liquides
- Titrage uniquement avec une burette interne d'un OMNIS Titrator