



Application Note AN-H-140

Determinazione di acido nitrico, fosforico e acetico in bagni acidi mediante titolazione termometrica

Analisi rapida e affidabile degli agenti di attacco fosforico utilizzati nell'industria dei semiconduttori mediante titolazione termometrica

L'alluminio e le sue leghe vengono utilizzati per il cablaggio dei microchip [1]. Per l'attacco selettivo dell'alluminio a umido, viene utilizzato un bagno di attacco composto da acido fosforico, acido nitrico e acido acetico (agente 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 dagli altri risultati [2]. La titolazione termometrica (TET) è un metodo alternativo di analisi del mordenzante PAN in grado di determinare rapidamente tutti e tre gli acidi.

In questa nota applicativa, le concentrazioni di acido vengono determinate in sequenza utilizzando un'unica titolazione. Rispetto alla titolazione

potenziometrica, il TET è più veloce e più conveniente. Su un sistema completamente automatizzato, l'analisi completa richiede circa 95 secondi.

CAMPIONE E PREPARAZIONE

Questa applicazione è dimostrata su una soluzione di attacco acquoso simulato composta da acido

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

ESPERIMENTO

Le determinazioni vengono eseguite su un titolatore OMNIS Professional dotato di termosonda (Figura 1). Per evitare di maneggiare manualmente le sostanze chimiche, tutte le soluzioni vengono aggiunte automaticamente utilizzando un modulo di dosaggio OMNIS.

Una quantità adeguata di campione viene pipettata nel recipiente di titolazione e viene aggiunta acqua deionizzata. Successivamente, la soluzione viene titolata fino a dopo il terzo punto finale esotermico con idrossido di sodio standardizzato (Figura 2).



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

RISULTATI

Questo metodo offre risultati molto accurati per il

mordenzante PAN, come mostrato nella **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 % | 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 |

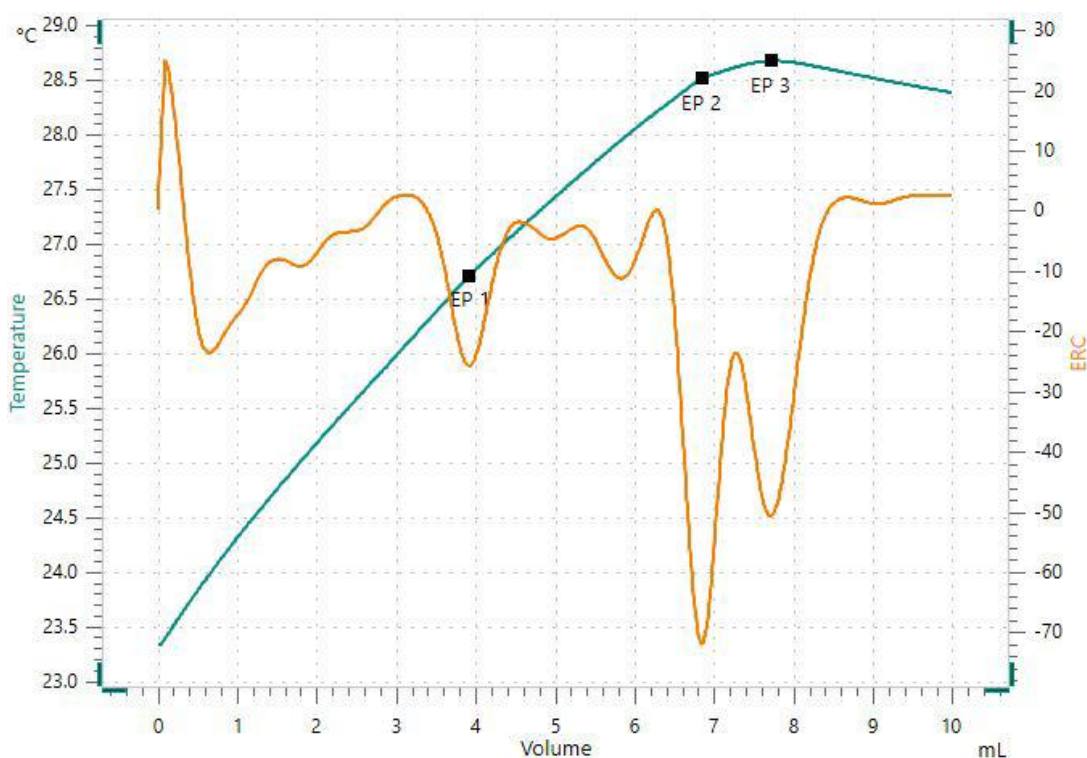


Figure 2. Titration curve showing the thermometric determination of a three-acid mixture. The EPs are explained in Table 2.

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) |

CONCLUSIONI

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 può distinguere tra i tre componenti acidi con un tempo di

determinazione **inferiore a due minuti**. Non è richiesta alcuna manutenzione del sensore, rendendo TET una valida alternativa ad altri metodi di analisi del mordenzante 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 Professional con agitatore magnetico

Titolatore OMNIS potenziometrico, innovativo e modulare per il funzionamento autonomo o come cuore di un sistema di titolazione OMNIS per la titolazione a punto finale e a punto di equivalenza (monotonica/dinamica). Grazie a Liquid-Adapter con tecnologia 3S, la gestione delle sostanze chimiche è più sicura che mai. Il titolatore è configurabile liberamente con moduli di misura e unità cilindriche e, in caso di necessità, può essere ampliato con un agitatore a elica. Inclusa la licenza di funzionamento "Professional" per la titolazione parallela con ulteriori moduli di titolazione e dosaggio.

- 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



OMNIS Rod Stirrer Titration

Agitatore a elica per il collegamento a un titolatore OMNIS (lunghezza del cavo 1,1 m).