



Application Note AN-H-140

# Titolazione di miscele di acido fosforico, nitrico e acetico

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

## RIASSUNTO

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

In questa Application Note, le concentrazioni di acido vengono determinate in sequenza utilizzando una singola titolazione. Rispetto alla titolazione potenziometrica, la titolazione transizionale (TET) è

più rapida e pratica. Su un sistema completamente automatizzato, l'analisi completa richiede circa 95 secondi.

## CAMPIONE E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Questa applicazione è dimostrata su una soluzione di incisione acquosa simulata composta da acido

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

## ANALISI

Le determinazioni vengono eseguite su un OMNIS Professional Titrator dotato di dThermoprobe (**Figura 1**). Per evitare la manipolazione manuale dei prodotti chimici, tutte le soluzioni vengono aggiunte automaticamente tramite un OMNIS Dosing Module.

Una quantità adeguata di campione viene pipettata nel recipiente di titolazione e si aggiunge acqua deionizzata. Successivamente, la soluzione viene titolata fino al terzo punto esotermico con idrossido di sodio standardizzato. (**Figura 2**).



**Figure 1.** OMNIS Titrator Professional dotato di dThermoprobe e agitatore a barra.

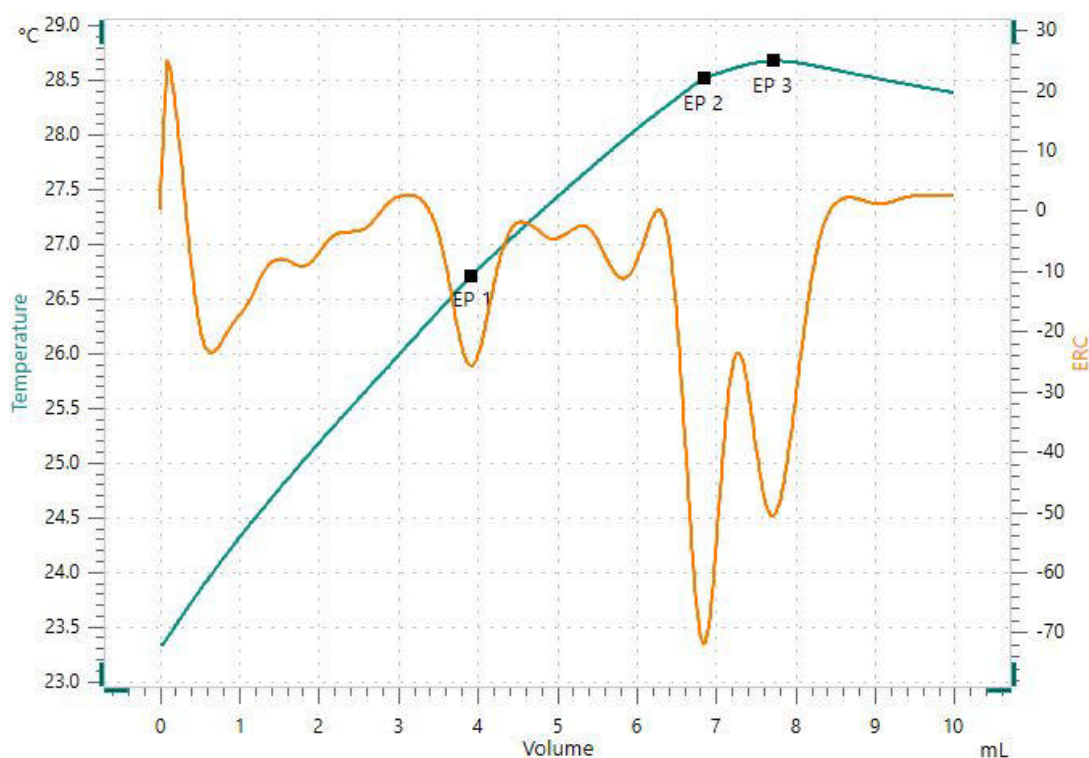
## RISULTATI

Questo metodo offre risultati molto accurati per

l'attacco PAN, come mostrato in **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 in %	SD(rel) in %
CH <sub>3</sub> COOH (10.5%)	9.82	0.5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (24.5%)	25.4	0.7
HNO <sub>3</sub> (35%)	36.1	0.5



**Figure 2.** Curva di titolazione che mostra la determinazione termometrica di una miscela di tre acidi. I parametri di titolazione sono spiegati nella Tabella 2.

**Tabella 2.** Spiegazione degli endpoint TET dalla Figura 2.

EP1	EP2	EP3
HNO <sub>3</sub> (fully dissociated)	CH <sub>3</sub> COOH (pK <sub>a</sub> = 4.75)	–
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pK <sub>a1</sub> = 2.12)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pK <sub>a2</sub> = 7.21)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pK <sub>a3</sub> = 12.36)

## CONCLUSIONE

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 è in grado di distinguere i tre componenti acidi con un tempo di

determinazione **inferiore ai due minuti**. Non richiede manutenzione del sensore, il che rende la titolazione termometrica un'alternativa affidabile ad altri metodi di analisi dei mordenti 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 con agitatore magnetico, senza licenza di funzionamento**

Titolatore OMNIS potenziometrico, innovativo e modulare per il funzionamento autonomo o come cuore di un sistema di titolazione OMNIS. Grazie a Liquid-Adapter con tecnologia 3S, la gestione delle sostanze chimiche è più sicura che mai. Il titolatore è configurabile con moduli di misura e unità cilindriche e, in caso di necessità, può essere ampliato con un agitatore. Grazie a diverse licenze di funzionamento del software, è possibile scegliere varie modalità di misura e funzioni.

- 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



### Unità cilindro OMNIS da 10 mL speciale

Unità cilindro intelligente da 10 mL per OMNIS Titrator, Titration Module o Dosing Module. Quest'unità cilindro è raccomandata in particolare per le seguenti soluzioni:

- Soluzioni alcaline acquose
- Titolante Titrant 5
- Soluzioni di nitrato d'argento
- Soluzioni alcaline non acquose
- Soluzioni di permanganato
- Soluzioni EDTA

Include tubi dosatori e punta di buretta antidiffusione.

# OMNIS

A WHOLE NEW LEVEL OF PERFORMANCE

Licenza di funzionamento Thermometric Titrator

Licenza di funzionamento "Titolatore termometrico" per l'OMNIS Titrator

Comprende le modalità di funzionamento

- Titolazione termometrica (TET)
- MEAS U/T/pH
- Titolazione solo con burette interne di un OMNIS Titrator