

ETCHING QUÍMICO A CRISTAIS DE InP
COM SOLUÇÕES DE HCl

TESE DE MESTRADO
Silmara das Neves π

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli t

Agosto de 1992

*Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por
Silmara das Neves e aprovado pela comissão julgadora no dia
28 de Agosto de 1992.*

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke extending to the left.

BANCA:

Marco-Aurelio De Paoli (IQ-UNICAMP) - Presidente

Oswaldo Luis Alves (IQ-UNICAMP) - Titular

Amilton Lamas (CPqD-TELEBRAS) - Titular

Eduardo J. de Souza Vichi (IQ-UNICAMP) - Suplente

Aos meus pais, João e Anita, à
"mãezinha" Luzia Pacubi e ao
meu marido, Silvio, que com
amor me fortaleceram para que
as dificuldades fossem
superadas e o sonho alcançado.

"Aqui está incluído o lento olhar em volta, a busca de seres afins... A partir deste momento, todos os meus escritos são anzóis: quem sabe eu entenda de pesca mais do que os outros?... Se nada mordeu, não é minha culpa. Faltavam os peixes..."

Nietzsche, "Ecce Homo"

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

à Deus, Nosso Pai, pela vida;

ao Profº Lairi Hans, por todo auxílio;

à "mãezinha", Luzia Pacubi, pelo amor e exemplo de fé;

aos meus pais, João (in memorian) e Anita, pela oportunidade de estudo;

ao meu marido, Silvio, pelo incentivo;

ao Marco-Aurelio, pela orientação;

à Edna S. Sato (CPqD-TELEBRAS), pela orientação e amizade;

à todos os integrantes da Divisão de Optoeletrônica do CPqD-TELEBRAS, em especial, ao Wilson Carvalho, pela concessão de "wafers", ao Henrique Bertan, pelos desenhos, ao Hiran, pela microscopia e ao José Élio, pelas fotografias;

à todos os integrantes do Grupo de Pesquisa do Profº Marco-Aurelio De Paoli (UNICAMP);

ao CPqD-TELEBRAS, pelo apoio financeiro;

à FAEP-UNICAMP, pela complementação da bolsa de estudos, permitindo o término deste trabalho;

ao amigo, Marcelo S. Mattar, pelas "discussões estatísticas"

à todas as pessoas que, direta ou indiretamente, me auxiliaram e, portanto, também são responsáveis pela conclusão deste trabalho.

INDICE

Resumo.....	1
<i>Abstract</i>	3
Lista de símbolos e abreviações.....	5
1. Introdução.....	7
1.1. Importância dos dispositivos optoeletrônicos em telecomunicações.....	7
1.2. Técnicas de <i>etching</i> aplicadas à pesquisa e desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos	11
Referências.....	18
2. Semicondutores.....	19
2.1. Introdução.....	19
2.2. Semicondutores III-V.....	22
2.3. Aspectos cristalográficos do InP.....	23
2.4. Princípios da dissolução química.....	28
Referências.....	32
3. Considerações experimentais.....	34
3.1. Introdução.....	34
3.2. Experimentos e medidas macroscópicas.....	34
3.2.1. Preparação de amostras.....	35
3.2.2. Condições experimentais.....	39
3.2.3. Acompanhamento das reações.....	40
3.2.4. Desbaste químico.....	40
3.3. Experimentos e medidas microscópicas.....	42
3.3.1. Preparação de amostras.....	45
Referências.....	51

4. Aspectos cinéticos do <i>etching</i> de InP com soluções de HCl.....	52
4.1. Introdução.....	52
4.2. Resultados e discussão.....	52
4.2.1. Tratamento de dados: Modelo de Regressão Linear.....	57
4.2.2. Constante de velocidade de reação (k)...	64
4.2.3. Efeito da temperatura sobre a velocidade de reação.....	70
4.3. Controle da velocidade de reação.....	73
Referências.....	75
5. Desbaste químico de substratos de InP.....	77
5.1. Introdução.....	77
5.2. Resultados e discussão.....	79
5.2.1. Análise da superfície do InP após o desbaste químico.....	86
Referências.....	92
6. Perfis de ataque.....	93
6.1. Introdução.....	93
6.2. Resultados e discussão.....	94
6.2.1. Efeito da composição do <i>etching</i> nos perfis de ataque.....	97
6.2.2. Efeito da variação de temperatura nos perfis de ataque.....	103
6.2.3. Efeito da qualidade dos substratos de InP nos perfis de ataque.....	106
Referências.....	114
7. Sumário e conclusões gerais.....	115
<i>Curriculum Vitae</i>	119
Apêndices.....	121

RESUMO

Atualmente há um grande interesse pelo uso de semicondutores compostos, à base da liga de índio e fósforo (InP), na área de dispositivos optoeletrônicos para telecomunicações. Na fabricação e no controle de qualidade destes dispositivos, a necessidade de utilização de processos confiáveis continua crescendo. O ataque químico (*etching*) em semicondutores constitui uma etapa importante no seu processamento pois, todo dispositivo é submetido a vários *etchings* neste processo. No entanto, embora este método seja usado em escala de produção e existam na literatura muitas informações sobre soluções de ataque químico e seus efeitos sobre semicondutores compostos, principalmente o InP, não há praticamente nenhuma publicação que discuta o que ocorre durante os *etchings*. Assim, desenvolvemos este trabalho com a finalidade de compreendermos o processo de ataque químico que ocorre, em particular, com o InP em soluções de HCl em meio aquoso e alcoólico.

Iniciamos a pesquisa identificando os produtos da reação de dissolução do InP em HCl e, confirmamos dessa forma, o mecanismo de dissolução proposto na literatura. Relacionamos o poder de ataque químico com o grau de dissociação do HCl, através da variação da concentração da solução de ataque (3 a 12M em meio aquoso). A constante de velocidade de reação (k) foi determinada através da inclinação do gráfico da variação do número de moles de InP com o tempo. O comportamento do ataque químico em função da concentração de HCl em meio aquoso e alcoólico é observado em um gráfico de variação de k em função das concentrações de HCl em que ocorreram os *etchings*. O modelamento matemático destas curvas tornou o *etching* mais previsível para este sistema, permitindo o seu planejamento. A dependência de k com a temperatura em que foram realizados os *etchings* também foi estudada, através da equação de Arrhenius, onde gráficos do $\log k$ em função de $1/T$

resultaram em retas, cujas inclinações correspondem à energia de ativação da reação. Os valores da energia de ativação serviram para definir se a etapa determinante da velocidade de reação de dissolução do semiconductor é controlada por difusão ou cineticamente. Isto também foi confirmado na observação dos perfis de ataque resultantes do *etching* em regiões pré-determinadas na superfície do semiconductor, por processos fotolitográficos. Os perfis de ataque foram observados com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura e os planos cristalográficos revelados pelo *etching* foram identificados. Utilizamos o *etching* químico com solução de $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (3:2), como procedimento alternativo para o desbaste de substratos de InP. Dessa forma, minimizamos e, em alguns casos, até eliminamos muitos problemas existentes no método tradicional de desbaste (químico-mecânico). Todos os experimentos foram realizados em área limpa, nos laboratórios da Divisão de Optoeletrônica, do CPqD-TELEBRAS.

ABSTRACT

Recently, there has been a great interest for the application of InP semiconductors in the field of optoelectronic devices for telecommunications. The need of using trustable processes has been growing in the fabrication and quality control of optoelectronic devices. The chemical etching of semiconductors is one of the most important step in optoelectronic devices processing, as all devices pass through etchings in their processing.

Although there is much information in the literature about the solutions used for the chemical etching and its effects in semiconductors, to our knowledge there is no report at all that leads to the understanding of what happens during the etchings. Therefore, this research was developed with the purpose of understanding the etching process that occurs, particularly, with the InP in solutions of HCl in alcoholic and aqueous media.

This research started by identifying the products of dissolution reaction of the InP in HCl, confirming, as a result the mechanism of dissolution proposed in the literature. The relationship between the power of etching and the degree of HCl dissociation was studied by the variation of the etching solution concentration (3 to 12M, aqueous).

The specific rate constant (k) was calculated as the slope of the plot of mol number variation *versus* time. The etching behavior as a function of the HCl concentration in aqueous and alcoholic media was studied by plotting k *versus* HCl concentration. A mathematic modelling of these lines provide a method for prediction of the etching behavior in these system.

The relationship between k and the etching temperature was also studied using the Arrhenius equation, where the plot of $\log k$ *versus* $1/T$ gave straight lines with slopes corresponding to activation energy. The activation energies were used to define if

the rate determining step of the semiconductor dissolution reaction is diffusion or kinetically controlled. This was also confirmed when observing the etching profiles resulting from predetermined areas in semiconductor surfaces, obtained by photolithographic processes. The profiles were observed using a Scanning Electron Microscope and, as a consequence, the crystallographic planes developed by etching were identified. The etching in $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (3:2) solution was used as an alternative procedure for thinning the InP substrates. As a consequence, many problems existing in the traditional thinning method (chemimechanical) were decreased or even eliminated.

All the experiments were performed at the clean room facilities of the Optoelectronics Division of CPqD - TELEBRAS.

Lista de símbolos e abreviações

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidade</i>
A	fator de frequência	
a	largura da linha de fotogravação	[μm]
c	concentração da solução de ataque	[mol cm^{-3}]
DCPBH	<i>Double Channel Planar Buried Hetero-structure</i>	
d	espessura do cristal	[μm]
d_r	espessura do fotorresiste	[μm]
e	elétrons móveis	
E	extensão da reação	
E_a	energia de ativação	[J mol^{-1}]
E_{ad}	energia de ativação do desbaste químico [J mol^{-1}]	
E_F	nível de Fermi do semicondutor	[eV]
E_g	gap de energia do semicondutor	[eV]
EPD	<i>Etch Pit Density</i>	[cm^{-2}]
fcc	retículo cristalino cúbico de face centrada	
E_d	gap direto	
E_i	gap indireto	
h^+	lacunas móveis no semicondutor	
IC(0,95)	intervalo de confiança de 95%	
k	constante de velocidade de reação	[$\mu\text{m min}^{-1}$]
L	largura do canal	[μm]
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura	
MOS	metal-óxido-semicondutor	
n	número de moles	
n_d	nível de dopagem	[cm^{-3}]
(n-2)	graus de liberdade da amostragem	
P	profundidade do canal	[μm]

ppb	partes por bilhão	
QMRes	quadrado médio do resíduo	
r	coeficiente de correlação	
R	constante dos gases	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
R ²	coeficiente de determinação	
s(k)	estimativa do desvio padrão de k	
SQ(Reg)	soma de quadrados da regressão	
SQ(Res)	soma de quadrados dos resíduos	
t	tempo	[min]
T	temperatura	[K ou °C]
t(α,n-2)	distribuição <i>t-Student</i>	
U	<i>undercutting</i>	[μm]
UP	ultra puro	
V _a	velocidade de desbaste químico	[μm min ⁻¹]
X	variável independente	
X ₁	representação de reagentes e produtos	
Y	variável dependente	
α	nível de significância	
β ₀	coeficiente linear da reta	
β ₁	coeficiente angular da reta	
σ ²	variância	
σ ₁	coeficiente estequiométrico	
(001)	plano cristalográfico	
[110]	direção cristalográfica	
< >	conjunto de direções cristalográficas equivalentes	
{ }	conjunto de planos cristalográficos com mesma direção	
[]	concentração	

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. Importância dos dispositivos optoeletrônicos em telecomunicações

A utilização da luz como meio de transmissão de informações é de há muito conhecida. Já nos primórdios da história usava-se métodos de sinalização com luz e com espelhos. A invenção do *laser*, no final dos anos 50, impulsionou o desenvolvimento das comunicações ópticas, levando à obtenção de *lasers* de semicondutor (1962) e de fibras ópticas(1970), tornando viável seu uso em telecomunicações⁽¹⁾.

A interface entre fóton e elétron, onde o quantum de luz pode ser convertido em partícula portadora de carga e vice-versa, é um dos fatores mais importantes em qualquer trabalho baseado em fibra óptica⁽²⁾. As características naturais de fótons e elétrons são complementares em muitos aspectos; portanto, é razoável considerar um sistema, no qual as vantagens da utilização de fótons e elétrons sejam combinadas. Em muitos sistemas, o uso de elétrons para amplificação e fótons para transmissão de sinais resultam num sistema de desempenho substancialmente alto, quando comparado com um sistema totalmente eletrônico⁽³⁾.

Hoje muitos sistemas usam somente elétrons mas, é crescente o desenvolvimento de sistemas que utilizam fótons em várias funções, originando sistemas "híbridos" denominados *sistemas optoeletrônicos*. Assim, o termo *optoeletrônico* costuma ser usado como um adjetivo para dispositivos, sistemas e tecnologias nos quais há conversão de fótons em elétrons e vice-versa⁽⁴⁾.

Os emissores de luz, incluindo diodos *laser*, e o detectores de luz, são denominados dispositivos optoeletrônicos. Ambos são

constituídos por semicondutores pois, além desses materiais serem a base da eletrônica do estado sólido, são também os mais adequados para a conversão fóton-elétron.

O *laser* semicondutor, que não é maior do que um grão de sal, consiste da superposição de várias camadas semicondutoras de diferentes materiais. Esta estrutura tipo multicamada ("sanduíche") serve para determinar as condições necessárias para a operação do *laser*. A luz é gerada na região ativa (parte central) que atua como um guia de onda para a luz, concentrando a radiação luminosa. No procedimento de fabricação desses dispositivos há uma série de processos de manipulação delicados e complicados, envolvendo crescimento epitaxial, clivagem, fotografações, ataque químico, metalizações, etc.

A fabricação de um *laser* de camada enterrada (*Double Channel Planar Buried Hetero-structure - DCPBH*), por exemplo, envolve basicamente quatro etapas:

1) Crescimento epitaxial de três camadas sobre substrato de InP:

- camada *buffer* de InP - camada confinante de InP dopada tipo n; minimiza a influência dos defeitos do substrato, na qualidade cristalina das camadas posteriores;
- camada ativa de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ - a composição ($x = 0,28$ e $y = 0,607$) permite emissão de luz com comprimento de onda de $1,3 \mu\text{m}$;
- camada confinante de InP com dopagem tipo p.

2) Fotolitografia e abertura de duplo canal através de ataque químico (fig. 1.1 e 1.2).

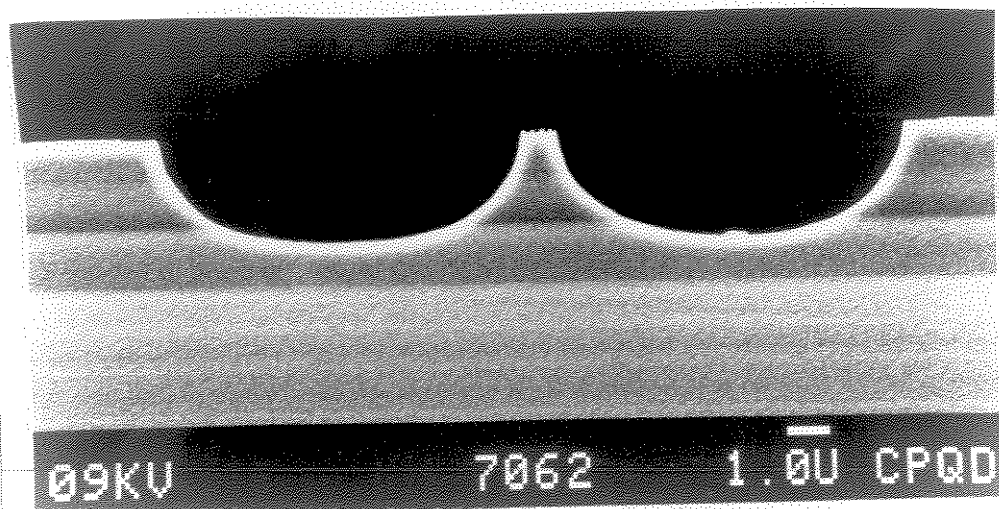


Fig. 1.1. Observação do duplo canal aberto num laser DCPBH, após o primeiro crescimento epitaxial.

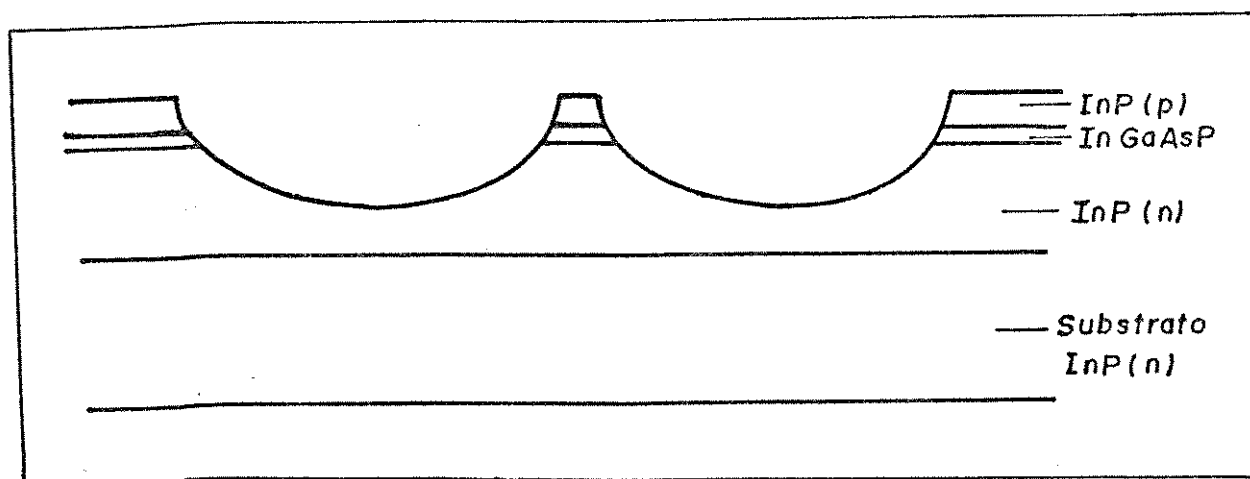


Fig. 1.2. Esquematização da figura 1.1 mostrando a composição de cada camada crescida sobre o substrato de InP.

3) Recrescimento de camadas de InP com dopagem alternada p e n (fig. 1.3 e 1.4).

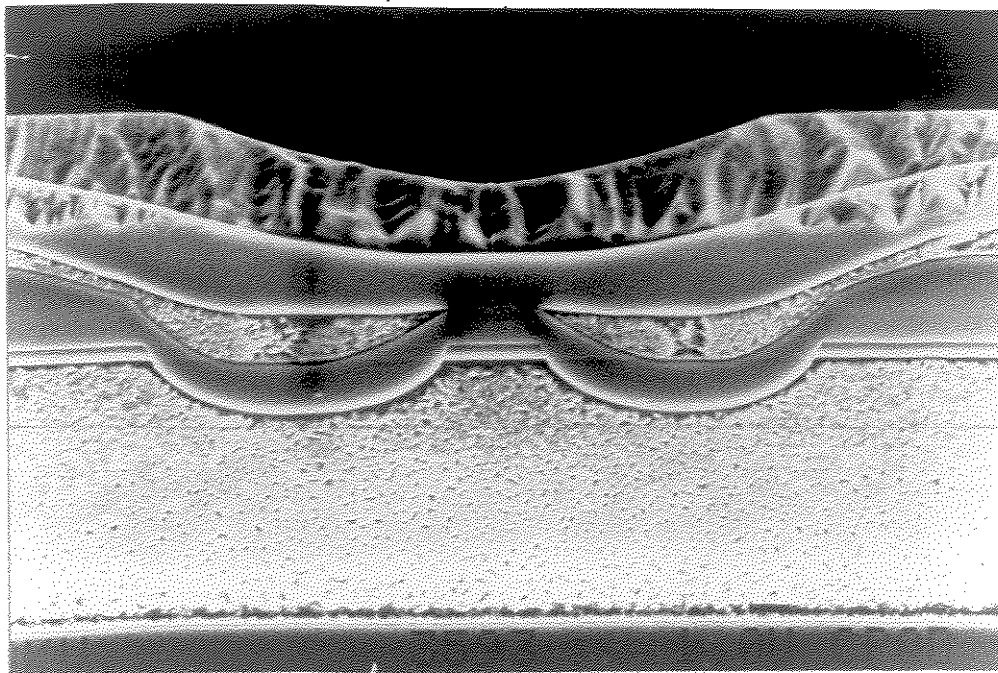


Fig. 1.3. Vista do laser de camada enterrada (DCPBH).

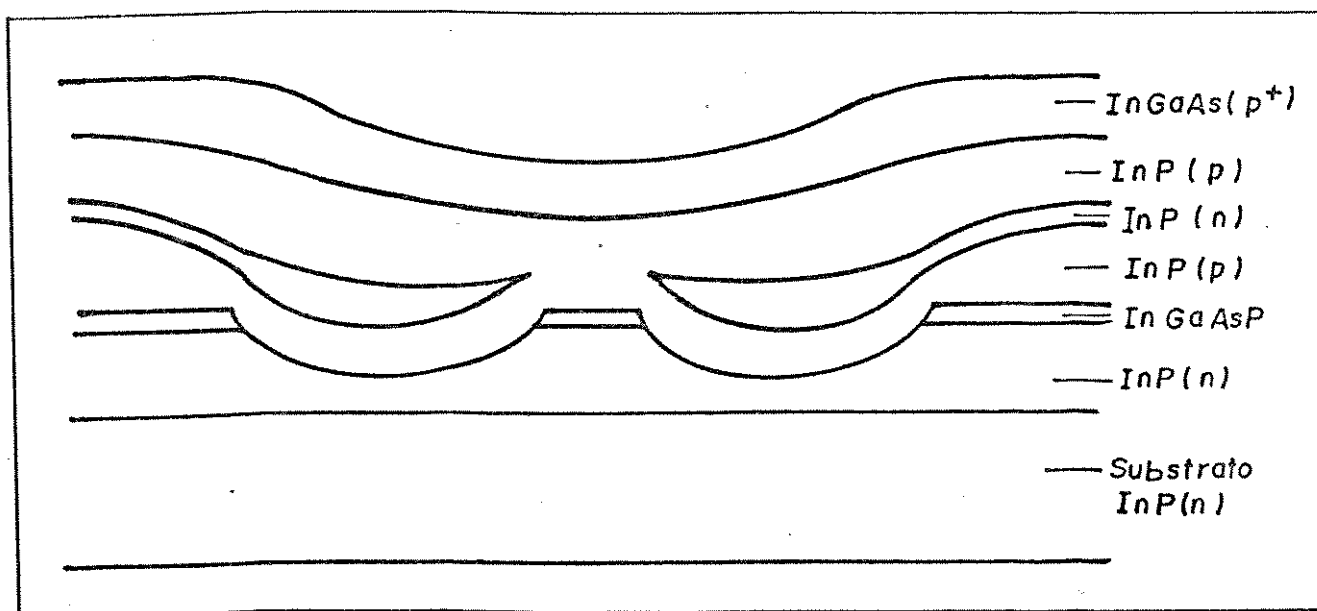


Fig. 1.4. Esquematização da figura 1.3 mostrando a composição de todas as camadas que constituem o laser DCPBH.

4) Metalizações para contato elétrico do *laser*.

Assim, como pode-se perceber, a fabricação de dispositivos optoeletrônicos para sistemas de comunicação óptica requer uma tecnologia avançada e constante otimização dos processos.

O mercado para dispositivos optoeletrônicos está continuamente crescendo, e dispositivos começaram a ser desenvolvidos para várias aplicações, podendo hoje, ser encontrados em equipamentos militares, produtos de consumo e sistemas de telecomunicações. Enquanto o mercado para *lasers* de pequeno comprimento de onda ($0,8 \mu\text{m}$) já é muito grande, primariamente em *compact discs* e impressoras a *laser*, o mercado para *lasers* de grande comprimento de onda ($1,3$ e $1,5 \mu\text{m}$) é, por sua vez, limitado principalmente aos sistemas de telecomunicações⁽⁵⁾.

1.2. Técnicas de *etching* aplicadas à pesquisa e desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos.

Tanto na pesquisa acadêmica como na tecnologia de dispositivos, os cristais semicondutores raramente são utilizados na forma em que foram crescidos. Eles são usualmente clivados, desbastados e polidos para preparação de amostras com dimensões e orientações desejadas. Através de métodos físicos e químicos a qualidade da superfície dos cristais é controlada e assegurada, e a distribuição e densidade de defeitos é regulada⁽⁶⁾.

Geralmente, faz-se necessária a formação de perfis do tipo "mesas" ou "canais" nesses cristais (fig.1.2), envolvendo essencialmente, a remoção de material através de métodos mecânicos, térmicos ou químicos. A remoção mecânica de material de uma camada superficial (cerca de $20 \mu\text{m}$), pode ser feita por abrasão ou pelo bombardeamento com partículas energizadas.

Métodos térmicos envolvem o aquecimento do cristal a temperaturas elevadas, em vácuo ou em alguma atmosfera gasosa, enquanto que os métodos químicos utilizam reagentes químicos capazes de reagir com o cristal⁽⁶⁾.

A abrasão remove a camada superficial sem revelar a microestrutura cristalina, sendo denominada *polimento mecânico*. Os processos de bombardeamento com partículas energizadas e de tratamentos térmicos ou químicos de cristais revelam invariavelmente defeitos e microestruturas, costumando levar, em geral, o nome de *etching*. A palavra *etching* é definida como "a arte de gravar com água forte"⁽⁷⁾ e, neste texto será utilizada muitas vezes como sinônimo da expressão "ataque químico".

Processos de *etching* por via úmida (*wet etching*) podem ser categorizados de acordo com a técnica pela qual a reação é conduzida⁽⁸⁾, podendo-se distinguir:

- a) *Etching* líquido anisotrópico;
- b) *Etching* líquido isotrópico;
- c) *Etching* químico seletivo;
- d) *Etching* eletroquímico;

Num *etching anisotrópico* a velocidade de ataque varia com as principais direções cristalográficas do semicondutor, enquanto que, num *etching isotrópico* a velocidade de ataque é a mesma em todas as direções. Quando um reagente químico revela seletivamente a microestrutura da superfície, incluindo os defeitos, o processo é denominado *etching seletivo*. No caso em que os principais defeitos revelados são as discordâncias (*dislocations*), o termo *etching de discordâncias* se torna mais apropriado. Ainda dentro da categoria dos *etchings* seletivos, os termos *etching preferencial* e *não preferencial* também são utilizados. O *etching preferencial* produz depressões, nas discordâncias, e facetas com orientação cristalográfica definida nos perfis de ataque ("mesas" ou "canais"). O *etching não preferencial*, por sua vez, resulta em depressões e perfis com

facetas arredondadas. Ataques químicos que envolvem o uso de corrente ou tensão externas são denominados *etchings eletroquímicos*. Neste caso, há formação de áreas anódicas e catódicas que possibilitam a dissolução do semicondutor.

Etchings de curta duração resultam na revelação de figuras de ataque, frequentemente depressões (*pits*), mas a superfície do cristal não perde sua aparência macroscópica (micromorfologia). Já no caso de *etchings* prolongados, o cristal adquire uma forma macroscópica diferente da inicial (macromorfologia). Tanto a micro como a macromorfologia dos cristais dependem dos parâmetros do *etching* e têm sido objeto de muitas investigações teóricas e experimentais⁽⁶⁾.

Há controvérsias em torno do primeiro trabalho sobre figuras de ataque químico em cristais, mas Becke⁽⁷⁾ parece ter sido o primeiro a registrar, em 1890, a diferença nas velocidades de ataque ao longo de diferentes direções da superfície do cristal, pela ação de reagentes químicos. Nos anos subsequentes, surgiu um interesse especial nas figuras de ataque obtidas por reagentes químicos, devido à possibilidade de utilizá-las no estudo da simetria dos cristais. As monografias de Baumhauer⁽⁸⁾ e Honess⁽⁹⁾, publicadas em 1894 e 1927, respectivamente, dão uma idéia do desenvolvimento cronológico da técnica de *etching* aplicada, em princípio, à revelação de defeitos cristalinos (depressões). Com o advento do Raio-X e sua aplicação na determinação da estrutura cristalina, a técnica de *etching* passou por um período de estagnação. No entanto, no início dos anos 50, quando Gevers^(9.10), Vogel⁽¹¹⁾ e outros autores demonstraram a correlação direta entre as discordâncias e as depressões reveladas nos ataques químicos, ressurgiu o interesse por esta técnica. A figura 1.3. mostra o desenvolvimento subsequente no campo de pesquisa de *etching*, desde 1950 até 1985, em termos do número de publicações de artigos por ano (dados obtidos do Physics Abstracts sobre o título *Crystal/etching*)⁽⁶⁾.

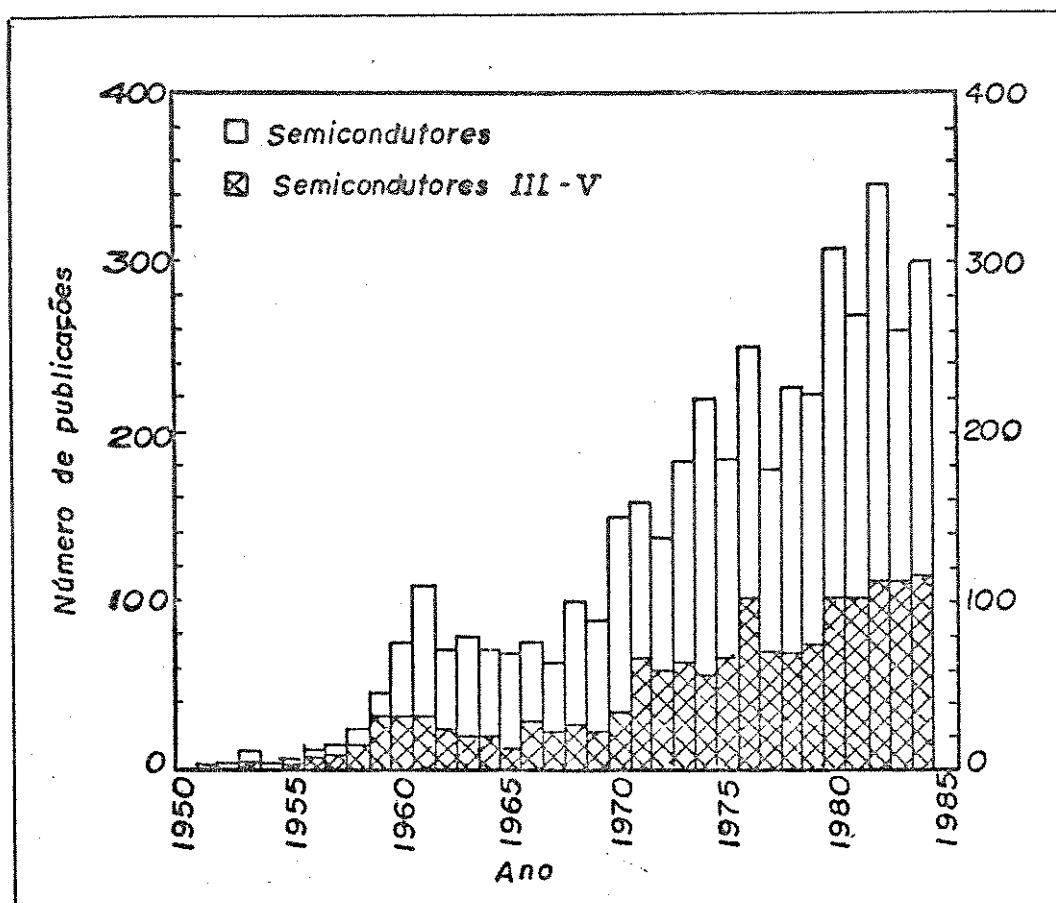


Fig. 1.3. Número de publicações por ano a respeito do etching de cristais. A área preenchida representa o número de publicações que se referem especificamente aos semicondutores III-V(6).

Observando-se a figura 1.3, pode-se distinguir três períodos distintos no desenvolvimento da técnica. O período inicial, entre 1950 e 1961, evidencia o crescimento mais rápido: o número de publicações aumenta de 1 em 1950 para 109 em 1961. Neste período a técnica de ataque químico se tornou o instrumento mais utilizado para a caracterização de defeitos estruturais de cristais, impulsionando o desenvolvimento de técnicas de crescimento de monocristais quase perfeitos e o entendimento do

comportamento das discordâncias nas deformações plásticas dos materiais. Foi nesse período que se deu o máximo esforço para colocar o processo de *etching* em bases científicas. O curto período seguinte, de 1962 a 1967, mostrou um pequeno declínio no desenvolvimento, devido à necessidade de amadurecimento da técnica para sua utilização na caracterização de defeitos cristalinos. O último período, de 1968 a 1984, mostra um aumento no número de publicações devido à exploração da técnica de *etching* na detecção de vestígios nucleares e na tecnologia de dispositivos. Em todos os períodos, o número de publicações por ano, referentes aos semicondutores III-V, constituíram cerca de um terço do número total de publicações⁽⁶⁾.

É impressionante o crescimento no campo da pesquisa e utilização dos *etchings*, de 1985 até os dias atuais. Esta técnica, nos últimos 40 anos, além de penetrar nos diversos ramos da ciência como a mineralogia, geologia, arqueologia, ciência dos materiais, crescimento de cristais, deformação plástica de materiais, física dos semicondutores, física nuclear e espacial, tem contribuído substancialmente no desenvolvimento da tecnologia de dispositivos.

1.3. Objetivos

Como vimos no item anterior, o *etching* químico tem sido amplamente utilizado por vários ramos da ciência. Dentro da área de pesquisa e desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, suas aplicações costumam ser divididas em quatro categorias⁽¹²⁾:

- **Polimento:** Soluções de ataque químico para polimento são muito usadas para obtenção de *wafers* com superfícies perfeitamente uniformes, que servirão como substratos de alta qualidade para crescimento epitaxial.

- **Revelações de defeitos:** Imperfeições cristalográficas em estruturas de multicamadas influenciam no desempenho e no tempo de vida dos dispositivos optoeletrônicos. Para investigar a qualidade do substrato e das várias camadas epitaxiais, soluções de ataque químico são utilizadas para revelar defeitos cristalográficos⁽¹³⁾.
- **Etching seletivo:** Para várias aplicações, é necessário atacar seletivamente uma ou mais camadas em relação às outras⁽¹⁴⁾. É importante salientar que a composição química das várias camadas epitaxiais que constituem o dispositivo é muito similar, sendo necessária uma tecnologia avançada de *etching* para este tipo de ataque.
- **Perfil de ataque:** Perfis de ataque com formas especiais, pré determinadas, são essenciais para isolar e definir com precisão a região ativa dos dispositivos III-V. No caso dos *lasers* de InP utilizados em sistemas de comunicações ópticas, por exemplo, a luz com comprimento de onda na região do infravermelho, é gerada na camada ativa. A largura desta camada é definida lateralmente, como vimos na figura 1.2, por dois canais simétricos e arredondados, formados através de ataque químico. Por outro lado, nos *lasers* de GaAs utilizados em *compact discs*, a luz é gerada na região do visível ou no infravermelho próximo, podendo-se utilizar canais com forma de V (*V-grooves*), para definição da região onde a luz será gerada.

Devido à diversidade de aplicações, vários *etchings* foram desenvolvidos. Encontra-se na literatura um número considerável de publicações e patentes sobre *etchings*, mas nunca com o enfoque principal nesse assunto, e sim como parte de algum processo, como

a manufatura de dispositivos. Várias soluções de ataque são frequentemente elaboradas com processos empíricos de tentativa e erro. Assim, apesar do *etching* químico ser utilizado desde o início do século, ele ainda é considerado muito mais uma arte do que uma ciência.

Atualmente há um grande interesse pelo uso dos semicondutores de InP na área de dispositivos optoeletrônicos para telecomunicações. Com a finalidade de compreendermos o processo químico que ocorre durante cada *etching*, nos propusemos a realizar este trabalho, utilizando cristais de InP e soluções de ataque com HCl, um dos reagentes mais comumente utilizados nos *etchings* deste semicondutor.

O conteúdo desta tese pode ser dividido, basicamente, em duas partes. Na primeira parte (capítulos 1, 2 e 3), são introduzidos os conceitos fundamentais sobre dispositivos optoeletrônicos, semicondutores e seus aspectos cristalográficos, e também sobre o processo de dissolução química, ressaltando a importância da utilização do *etching* químico na manufatura de dispositivos (cap.2). Ainda nesta primeira parte, há a descrição de toda a metodologia empregada, abrangendo-se os aspectos micro e macroscópicos dos ataques químicos (cap.3). Na segunda parte (capítulos 4, 5, 6 e 7), são apresentados os resultados experimentais e a interpretação de algumas observações mais relevantes. Em particular, foram considerados os fatores que determinam a cinética do *etching* (cap.4). Também estão incluídos os resultados obtidos no desbaste químico de alguns cristais (cap.5) e a correlação entre as propriedades cristalográficas do InP e os seus perfis de ataque (cap.6). O capítulo 7 contém o sumário e as conclusões gerais a que chegamos ao final deste trabalho.

Referências

- (1) Catálogo de informações CPqD - TELEBRAS.
- (2) J.R. Hayes e R.F. Leheny, *Bellcore Exchange*, 5, 3 (1989).
- (3) J.W. Goodman, F.I. Leonberger, S.Y. Kung e R.A. Athale, *Proc. IEEE*, 72, 850 (1984).
- (4) I. Hayashi, *Optoelectron. Dev. Technol.*, 1, 1 (1986).
- (5) A. Appelbaum, *SPIE*, 1219, 294 (1990).
- (6) K. Sangwal, *"Etching of Crystals"*, North-Holland Physics Publishing, Netherlands (1987).
- (7) H. Aliandro, *"Dicionário Inglês-Português"*, Ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro (1980).
- (8) W. Kern, *RCA Review*, 39, 278 (1978).
- (9) R. Gevers, *J. Chim. Phys.*, 50, 321 (1953).
- (10) R. Gevers, *Nature*, 171, 171 (1953).
- (11) F.L. Vogel, *Phys. Rev.*, 90, 489 (1953).
- (12) P.H.L. Notten, J.E.A.M. van den Meerakker e J.J. Kelly, *"Etching of III-V Semiconductors"*, Elsevier Science Publishers Ltd, New York (1991).
- (13) J.L. Weyher e J. van de Ven, *J. Cryst. Growth*, 78, 191 (1986).
- (14) R.P. Tijburg e T. van Dongen, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 687 (1976).

Capítulo 2

SEMI CONDUTORES

2.1. Introdução

O cristal semiconductor é o componente fundamental da eletrônica moderna. Graças à tecnologia de semicondutores é possível produzir o *chip* que é a "alma" dos mais diversos equipamentos modernos, indo da calculadora de bolso até os robôs industriais, passando pelos microcomputadores^(1,2).

Há dois tipos de semicondutores: aqueles constituídos por elementos simples (selênio, germânio, silício, etc) e os constituídos por elementos compostos (arseneto de gálio, fosfeto de índio, antimoneto de gálio, etc)⁽³⁾. Os semicondutores representam o principal elemento ativo nos transistores, nos dispositivos optoeletrônicos, em alguns detetores de partículas, em geradores de alta frequência e muitos outros sistemas. Do ponto de vista histórico, os primeiros cristais semicondutores utilizados foram o selênio, o germânio e o silício, os quais promoveram a revolução na eletrônica moderna.

O germânio foi o primeiro semiconductor a ser utilizado em trabalhos de pesquisa e no desenvolvimento de transistores. Suas características fotoelétricas são muito interessantes, uma vez que são opacos na luz visível mas transparentes na região infravermelha do espectro. Outro aspecto importante sobre este semiconductor é a mobilidade dos portadores de carga; os elétrons no germânio têm uma mobilidade muito maior em comparação com os elétrons no silício (Tab.2.1). Contudo, o silício é o semiconductor mais utilizado, sendo a base de quase todos os componentes eletrônicos, devido talvez a extrema sensibilidade à temperatura do cristal de germânio⁽⁴⁾.

O silício foi descoberto em 1817, mas só foi classificado como elemento em 1823. Possui melhores qualidades térmicas e mecânicas, em relação ao germânio, e o seu óxido é de fácil obtenção. O óxido de silício facilita a introdução localizada de impurezas e tem excelentes qualidades isolantes que são aplicadas na tecnologia MOS (metal-óxido-semicondutor), uma das mais importantes na microeletrônica⁽⁴⁾.

A existência dos semicondutores foi estabelecida mais de um século antes que eles pudessem ser usados na eletrônica. O primeiro experimento importante na aplicação da tecnologia de semicondutores em sistemas eletrônicos, foi efetuado em Berlim, logo após a I Guerra Mundial. Contudo, um real progresso neste campo só se deu nos anos que se seguiram entre as duas guerras mundiais, no campo dos detectores e dos transistores⁽⁴⁾.

O semicondutor é um sólido covalente que pode ser considerado "isolante" no zero absoluto. Neste caso, sua banda de valência está cheia e a de condução totalmente vazia, havendo um intervalo de energia proibida entre a banda de condução e a de valência (*gap*)⁽¹⁾. Um elétron na banda de condução, pode voltar ao seu estado inicial, na banda de valência, liberando a energia excedente de duas formas: via geração de um fóton (quanta de luz) ou via geração de fônons (quanta de momento). No primeiro caso, as transições são ditas radiativas ou fotônicas e, no segundo caso, não radiativas ou fonônicas.

A probabilidade de se ter uma ou outra transição é função do tipo de semicondutor. Nos semicondutores de *gap* direto as transições fotônicas são, em princípio, muito mais prováveis, pois envolvem apenas duas partículas e o momento é automaticamente preservado. Já no caso dos materiais de *gap* indireto, as transições fonônicas é que são as mais prováveis, pois a emissão de um fóton requer participação de duas ou mais partículas para se manter a conservação de energia. A título de exemplo, a probabilidade de se ter uma transição radiativa no InP (*gap* direto) é cerca de 10^5 vezes maior do que no Si (*gap*

indireto). Na figura 2.1 está a ilustração do diagrama de bandas de um semiconductor com *gap* direto e outro com *gap* indireto.

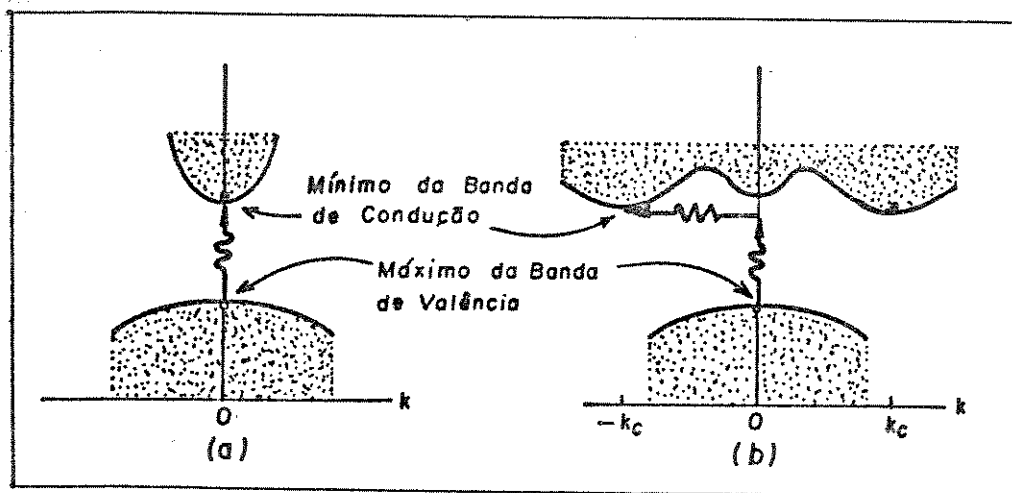


Fig. 2.1. Diagrama de bandas de um semiconductor com *gap* direto (a) e um com *gap* indireto (b).

Na tabela 2.1 são fornecidos os valores do *gap* entre as bandas de condução e de valência de alguns semicondutores e os respectivos valores de mobilidade eletrônica (5).

TABELA 2.1. Gap de energia entre as bandas de condução e de valência (g_i = *gap* indireto e g_d = *gap* direto) e valores da mobilidade eletrônica (μ) de alguns semicondutores.

Semicondutor	Gap	E_g (eV) T=300 K	E_g (eV) T=300 K	μ (cm ² /V s) T=300K
Si	g_i	1,17	1,14	1300
Ge	g_i	0,74	0,67	4500
InP	g_d	1,42	1,35	4600
GaAs	g_d	1,52	1,43	8800
InAs	g_d	0,43	0,35	33000

Para um semicondutor intrínseco (não dopado), o nível de Fermi (E_F) está localizado no meio do *gap*. Quando o semicondutor é dopado com átomos que atuam como doadores de elétrons, o nível de Fermi fica próximo à banda de condução e um semicondutor tipo n é obtido, pois a condução de cargas no material é feita através dos elétrons (carga negativa), na banda de condução. Por outro lado, num semicondutor que contém impurezas aceitadoras de elétrons o nível de Fermi fica próximo à banda de valência e o semicondutor é denominado tipo p, porque a condução de cargas no material é feita através dos elétrons na banda de valência, o que equivale a uma condução de cargas positivas denominadas lacunas (ausência de elétrons). O nível de dopagem usado na fabricação de dispositivos está, geralmente, entre 10^{15} e 10^{19} íons cm^{-3} (4).

Há dois tipos de semicondutores: aqueles constituídos por elementos simples (selênio, germânio, silício, etc) e os constituídos por elementos compostos (arseneto de gálio, fosfeto de índio, antimoneto de gálio, etc)⁽⁵⁾. Os semicondutores representam o principal elemento ativo nos transistores, nos dispositivos optoeletrônicos, em alguns detetores de partículas, em geradores de alta frequência e muitos outros sistemas. Do ponto de vista histórico, os primeiros cristais semicondutores utilizados foram o selênio, o germânio e o silício, os quais promoveram a revolução na eletrônica moderna.

O germânio foi o primeiro semicondutor a ser utilizado em trabalhos de pesquisa e no desenvolvimento de transistores, provavelmente porque a preparação de germânio puro e monocristalino, em laboratório, é relativamente fácil. Suas características fotoelétricas são muito interessantes, uma vez que são opacos na luz visível mas transparentes na região infravermelha do espectro. Outro aspecto importante sobre este semicondutor é a mobilidade dos portadores de carga; os elétrons no germânio têm uma mobilidade muito maior em comparação com os elétrons no silício. Contudo, o silício é o semicondutor mais utilizado, sendo a base de quase todos os componentes

eletrônicos, devido talvez a extrema sensibilidade à temperatura do cristal de germânio⁽⁶⁾.

O silício foi descoberto em 1817, mas só foi classificado como elemento em 1823. Possui melhores qualidades térmicas e mecânicas, em relação ao germânio, e o seu óxido é de fácil obtenção. O óxido de silício facilita a introdução localizada de impurezas e tem excelentes qualidades isolantes que são aplicadas na tecnologia MOS (metal-óxido-semicondutor), uma das mais importantes na microeletrônica⁽⁶⁾.

A existência dos semicondutores foi estabelecida mais de um século antes que eles pudessem ser usados na eletrônica. Suas propriedades químicas, estrutura atômica e outros parâmetros foram explorados por muitos anos. Somente após 1933, apoiada nesses estudos básicos, é que se estabeleceu a hipótese dos elétrons livres. A idéia de uma carga positiva (lacuna), possuindo aproximadamente as mesmas características do elétron, também surgiu neste período⁽⁶⁾.

O primeiro experimento importante na aplicação da tecnologia de semicondutores em sistemas eletrônicos, foi efetuado em Berlim, logo após a I Guerra Mundial. Contudo, um real progresso neste campo só se deu nos anos que se seguiram entre as duas guerras mundiais, no campo dos detectores e dos transistores⁽⁶⁾.

2.2. Semicondutores III-V

Por muitos anos, o silício foi o semicondutor mais amplamente utilizado na microeletrônica. No entanto, para ir além dos limites do silício com respeito à velocidade e às propriedades óticas, buscou-se novos materiais compostos. Dentre estes, destacam-se as ligas formadas pelos elementos que ocupam as colunas III e V da Tabela Periódica. Essas ligas tiveram suas propriedades estudadas, apresentando composição química e estrutura cristalina muito similares às dos componentes do grupo

utilizada na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, uma vez que a maioria dessas ligas também têm *gaps* diretos. Outra vantagem importante dos compostos III-V é que os elétrons podem se movimentar com maior velocidade do que no silício, permitindo que os circuitos sejam muito mais rápidos⁽⁷⁾.

As ligas binárias mais conhecidas são o arseneto de gálio e o fosfeto de índio, as quais combinam excelente mobilidade eletrônica com boas propriedades ópticas. A pesquisa nesta área resultou num novo desenvolvimento de diodos emissores de luz, *lasers*, fotodetetores, transistores, etc, e possibilitaram a integração de muitas funções num mesmo circuito⁽⁸⁾.

O primeiro dispositivo semicondutor optoeletrônico foi um *laser* baseado no sistema GaAs, com emissão em comprimentos de onda por volta de 0,85 μm . No entanto, com o desenvolvimento da fibra óptica de sílica, com janelas de transmissão em 1,3 μm (mínima dispersão) e 1,55 μm (mínima atenuação), aumentou o interesse nos materiais que emitem nesses comprimentos de onda, como o InP e os compostos quaternários InGaAsP/InP⁽¹⁰⁾.

Assim, o fosfeto de índio se tornou objeto de muitas pesquisas a fim de que suas propriedades possam ser melhor compreendidas.

2.3. Aspectos cristalográficos do InP

Com a introdução dos compostos intermetálicos na ciência e tecnologia de semicondutores, o estudo da cristalografia desses materiais se tornou muito importante. Para melhor compreensão dos aspectos cristalográficos, utilizou-se uma simbologia para se referir aos planos e direções do cristal. Assim, seguindo a notação padrão⁽¹¹⁾, os índices de Miller serão utilizados entre $\langle \rangle$ para indicar um conjunto de direções equivalentes. Direções do tipo $\langle 100 \rangle$ incluirão direções específicas dadas entre $[]$, como $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ e $[00\bar{1}]$. Índices de Miller

entre { } indicarão o conjunto de planos com mesma simetria enquanto que, entre () indicarão os planos específicos do cristal. Assim, os planos do tipo {100} incluirão (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), (0 $\bar{1}0$) e (00 $\bar{1}$).

O InP tem a estrutura da blenda de zinco, ou seja, ele é constituído por dois retículos cúbicos de face centrada (*fcc*), um formado pelos átomos de In e o outro pelos átomos de P, distantes entre si por um quarto da diagonal do cubo. Pertence ao Grupo Espacial F43m com 4 moléculas de InP por cela unitária ($Z = 4$).

Diferente dos semicondutores elementares, como o silício, o InP é polar, uma vez que é constituído por dois tipos de átomos que possuem eletronegatividades diferentes⁽¹²⁾. Esses átomos estão dispostos de tal forma no retículo, que são formados dois tipos de superfícies {111}, isto é, um tipo terminando com os átomos do grupo III (superfície A) e outro terminando com os átomos do grupo V (superfície B), como mostra a figura 2.2. Esses dois tipos de superfície, resultantes da polaridade cristalográfica das direções $\langle 111 \rangle$, apresentam diferenças marcantes nas suas propriedades físicas e químicas⁽¹³⁾.

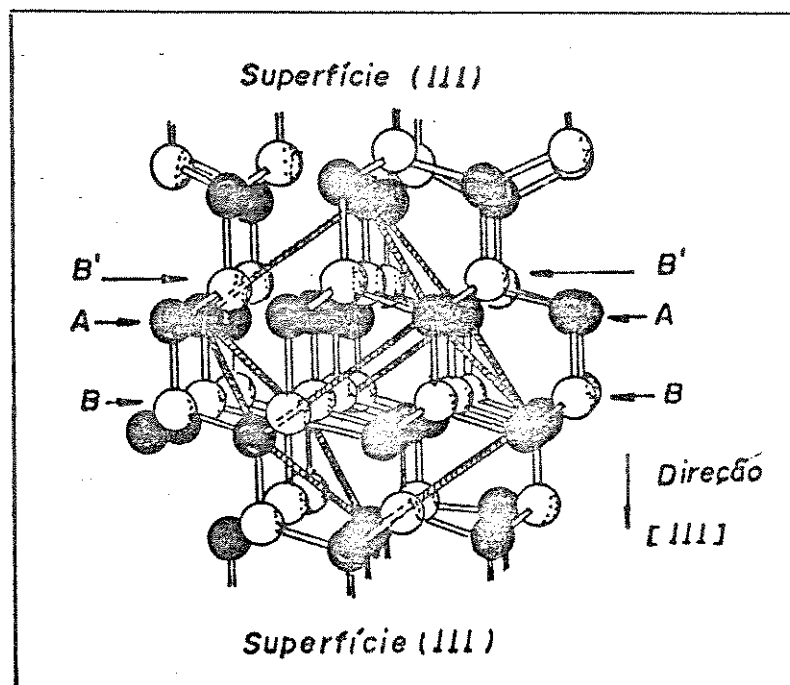


Fig. 2.2. Estrutura cristalina do InP, mostrando os planos {111} formados pelas superfícies A=In (●) e B=P (○); parâmetro de rede $a = 5,8688 \text{ \AA}$.

Com respeito às diferenças no comportamento das superfícies A e B, foi proposto por Gatos e Lavine⁽¹⁴⁾ que os átomos da superfície B são muito mais reativos quimicamente, uma vez que eles estão apenas triplamente ligados ao retículo, enquanto seu estado de oxidação normal é cinco. Os átomos da superfície A, também ligados triplamente ao retículo, se mostram apreciavelmente menos reativos por serem trivalentes. A configuração de ligação da estrutura da blenda de zinco (orbitais híbridos tetraédricos sp^3) está esquematicamente ilustrada para a direção $\langle 111 \rangle$, na figura 2.3.I:

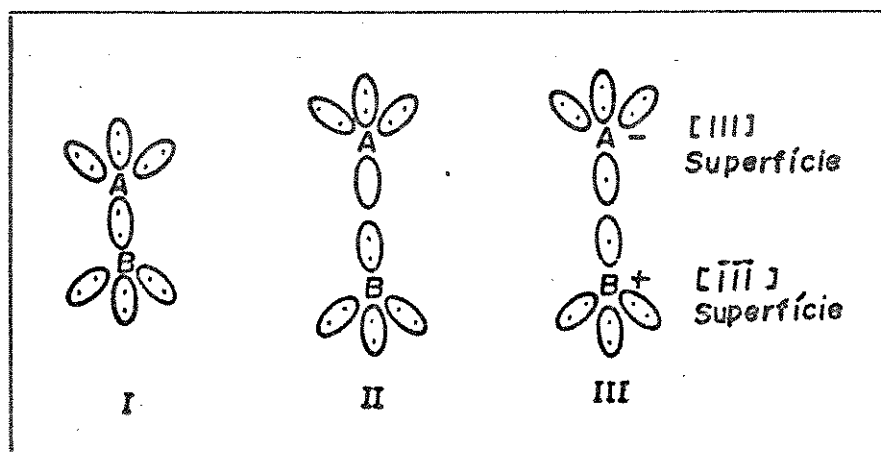


Fig. 2.3. (I) Configuração da ligação na estrutura da blenda de zinco; (II) quebra heterolítica da ligação A-B; (III) quebra homolítica da ligação A-B.

A formação de uma superfície A e uma superfície B (pelo corte entre os planos AA e BB da figura 2.3) pode ser representada como (II) ou (III), onde ambos os átomos A e B conservam sua configuração de ligação tetraédrica. Numa quebra heterolítica (II), o átomo B adquire ambos os elétrons da ligação AB. Em uma quebra homolítica (III), por outro lado, os átomos A e B permanecem com um elétron cada, do par de elétrons correspondente à ligação quebrada. O caso (III) é termodinamicamente improvável, uma vez que o potencial de ionização associado com a formação de íons B^+ é muito maior do que a afinidade eletrônica associada com a formação de íons A^- . O caso (II) é considerado como o mais provável e é o que conduz a superfícies eletricamente neutras. Ainda considerando o caso (II), não é possível decidir inequivocamente quais dos átomos, A (grupo III) ou B (grupo V), é o mais reativo, com base nos orbitais híbridos envolvidos. Contudo, é razoável afirmar que em processos de *etching*, onde agentes oxidantes (eletrofílicos) estão envolvidos, os átomos B

são mais reativos do que os átomos A, por terem um par de elétrons livres disponíveis para a oxidação. De maneira semelhante, os átomos A apresentam, possivelmente, uma maior tendência para reagir com agentes nucleofílicos^(14,15).

Assim, o modelo de orbitais híbridos ou de valência mostra que os átomos da superfície B são mais reativos do que os da superfície A, em ambientes eletrofílicos, justificando as diferenças observadas entre essas superfícies. É óbvio que este modelo não considera os possíveis estados energéticos das superfícies e também não envolve os aspectos da química quântica mas, apesar disso, está de acordo com as observações experimentais.

Superfícies {100} do InP podem, em princípio, consistir de qualquer um dos átomos, índio ou fósforo. Contudo, nenhum é preferido, uma vez que tanto o índio como o fósforo estão duplamente ligados ao retículo, na superfície do cristal. Portanto, superfícies reais {100} consistem de uma mistura de átomos A e B⁽¹⁶⁾. Vários experimentos, com diferentes finalidades, chegaram à mesma constatação: a velocidade de *etching* decresce na ordem $V_{(111)B} > V_{(100)} > V_{(111)A}$, como previsto pelo modelo dos orbitais híbridos^(16,17,18,19,20).

Hoje, a maioria dos dispositivos optoeletrônicos são fabricados sobre substratos de InP (100), que são clivados ao longo das direções [110] e $[\bar{1}10]$. O *etching* nestas duas direções resulta em perfis de ataque assimétricos que serão discutidos no capítulo 6.

2.4. Princípios da dissolução química

O termo dissolução engloba muitos tipos de reação. Concentrando a atenção na dissolução de sólidos em líquidos, temos inicialmente a dissolução de um cristal molecular em um solvente orgânico. As forças intermoleculares do cristal são superadas pela interação soluto-solvente. Embora a vizinhança de uma molécula em solução seja diferente daquela no cristal, a molécula em si, permanece inalterada. O material cristalino original pode, portanto, ser recuperado da solução.

Um segundo tipo de dissolução é observado com cristais iônicos. As propriedades características do sólido resultam de interações eletrostáticas no arranjo regular dos íons. Em solução os íons são separados e as propriedades características do sólido são perdidas. Mesmo assim, o cristal iônico pode ser recuperado da solução.

Um terceiro tipo de dissolução se refere àquela conduzida por alteração química. Este tipo é o mais relevante para o *etching* de semicondutores⁽²¹⁾. Somente os produtos da reação de dissolução podem ser recuperados da solução. Cátions e ânions podem ser formados. Dentro deste tipo de dissolução, o *etching* pode ocorrer via três mecanismos: *oxidação eletroquímica* com uma fonte de tensão externa (*etching* anódico), *etching eletroquímico* com um agente oxidante mas sem fonte de tensão externa, conhecido como *electroless etching*, e *etching químico* com um composto reativo⁽²²⁾.

Etching Anódico

No *etching* anódico de um semicondutor III-V em um eletrólito, o semicondutor é conectado no terminal positivo da fonte de tensão e um contra eletrodo inerte é conectado no terminal negativo. Quando o potencial do ânodo torna-se suficientemente positivo, inicia-se o fluxo de corrente e os elementos

constituintes se tornam oxidados na superfície do semiconductor. A ocorrência da oxidação implica na retirada de elétrons da banda de valência do semiconductor ou, da mesma forma, que lacunas sejam criadas na banda de valência⁽²²⁾. Em geral, a dissolução de um semiconductor III-V, como o GaAs, requer seis lacunas (h^+) ou seis elétrons (e^-) por fórmula unitária⁽²³⁾:



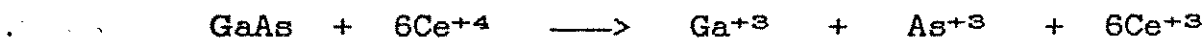
ou



A natureza dos produtos de reação depende do valor do pH e da composição do eletrólito.

Electroless Etching

Como foi visto, a dissolução anódica depende da disponibilidade de lacunas na superfície do eletrodo e é fortemente influenciada pela aplicação de um potencial externo no eletrodo. Um outro modo de dissolver um semiconductor é utilizar um agente oxidante na solução de ataque. Neste caso, a dissolução do semiconductor pode ser considerada como um "circuito aberto" (nenhum potencial é aplicado no eletrodo), onde ocorrem duas reações simultaneamente na mesma superfície: a redução do agente oxidante e a oxidação do semiconductor⁽⁴⁾. Um bom agente oxidante, por exemplo para o GaAs, é o Ce^{+4} :



Este tipo de reação só é termodinamicamente possível se o potencial redox, isto é, o potencial de equilíbrio do par redox

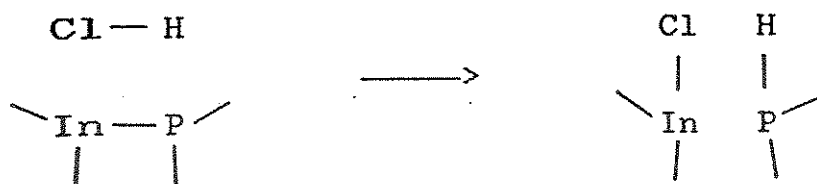
(neste caso Ce^{+4}/Ce^{+3}) for mais alto do que o potencial do sólido (GaAs) em equilíbrio com seus íons (Ga^{+3} , As^{+3}) em solução. A velocidade da reação depende da localização das bandas de energia do semiconductor em relação aos níveis de energia do par redox em solução(23).

Em contraste com o GaAs, relativamente pouca informação é encontrada na literatura sobre o comportamento do InP em soluções contendo agentes oxidantes convencionais como o Ce^{+4} . Este fato é surpreendente, uma vez que *etchings* de InP em soluções aquosas são muito importantes na produção de dispositivos optoeletrônicos. Dessa forma, tem-se um forte indicativo que o InP não se dissolve em soluções de ataque contendo somente agentes oxidantes.

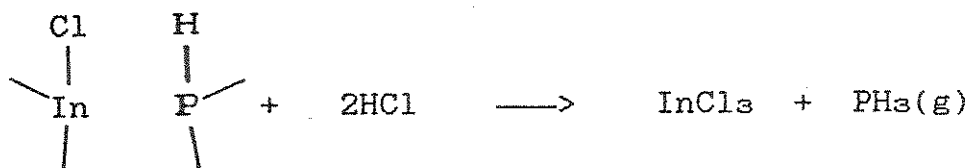
Etching Químico

Os semicondutores também podem ser dissolvidos através de um mecanismo puramente químico, que não envolve portadores de carga livre e nem é afetado por um potencial externo(23). Num *etching* químico, a superfície do semiconductor é atacada por moléculas reativas, como por exemplo os halogênios e os ácidos halogenídricos (agentes bifuncionais), que são capazes de formar duas novas ligações com a superfície do semiconductor aproximadamente ao mesmo tempo. Os produtos da reação se dissolvem na solução de ataque ou escapam na forma de gases.

Um mecanismo deste tipo é observado no *etching* de InP com soluções de HCl concentrado(24). Segundo o mecanismo proposto por Gerischer e Wallem Mattes(24,25) para este *etching*, a primeira etapa envolve uma troca sincronizada de ligações: as ligações In-Cl e P-H substituem as ligações originais In-P e H-Cl. Esta é, muito provavelmente, a etapa que determina a velocidade da reação. Esta etapa pode ser representada como a seguir:



Uma vez que os átomos de índio e fósforo na superfície estão triplamente ligados aos átomos vizinhos, mais duas ligações devem ser rompidas de maneira análoga para remover cada átomo do retículo cristalino:



O índio é portanto, dissolvido como InCl_3 hidrolizado, e o fósforo, formando fosfina, é liberado como gás.

Apesar do *etching* eletroquímico e do *electroless etching* resultarem muitas vezes, em superfícies mais uniformes e perfis de ataque com melhor resolução, o *etching* químico ainda é o mais utilizado na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, devido à facilidade da sua preparação e ao baixo custo envolvido.

Referências

- (1) S. Wolf e R.N. Tauber, *"Silicon Processing"*, Lattice Press, Califórnia, USA (1986).
- (2) S.M. Sze, *"Physics of Semiconductor Devices"*, John Wiley and Sons, New York (1969).
- (3) H. Gerischer e W. Mindt, *Electrochim. Acta*, 13, 1329 (1968).
- (4) R.A. Smith, *"Semiconductors"*, 2ª ed., Cambridge University Press, New York (1978).
- (5) C. Kittel, *"Introduction to Solid State Physics"*, John Wiley and Sons, New York (1976).
- (6) P.H.L. Notten, J.E.A.M. van den Meerakker e J.J. Kelly, *"Etching of III-V Semiconductors"*, Elsevier Science, New York (1991).
- (7) V. Baranauskas, *"Processos de Microeletrônica"*, ed. por V. Baranauskas, Soc. Bras. Vácuo e Soc. Bras. Microelet., São Paulo (1990).
- (8) N.A. Patel, M.A.A. Pudensi e P. Brosson, *"Comunicações Ópticas"*, ed. por J.E. Ripper Filho e C.A. Ribeiro, Campinas (1981).
- (9) T.P. Lee, *Proc. IEEE*, 79, 253 (1991).
- (10) S.J. Clements, *Vacuum*, 40, 363 (1990).
- (11) B.D. Cullity, *"Elements of X-ray Diffraction"*, Reading, Addison Wesley (1956).

- (12) M.J. Howes e D.V. Morgan, *"Gallium Arsenide"*, John Wiley and Sons, New York (1985).
- (13) S. Adachi e H. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1342 (1981).
- (14) H.C. Gatos e M.C. Lavine, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 427 (1960).
- (15) H.C. Gatos e M.C. Lavine, *J. Phys. Chem. Solids*, 14, 169 (1960).
- (16) B. Tuck e A.J. Baker, *J. Mater. Sci.*, 8, 1559 (1973).
- (17) D.T.C. Huo, M.F. Yan, J.D. Wynn e D.P. Wilt, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3094 (1989).
- (18) D.T.C. Huo, J.D. Wynn, M.F. Yan e D.P. Wilt, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1804 (1989).
- (19) C.J. Keavney e H.I. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 452 (1984).
- (20) F. Fiedler, A. Schlachetzki e G. Klein, *J. Mat. Sci.*, 17, 2911 (1982).
- (21) B.A. Irving, *The Electrochemistry of Semiconductors*, P. J. Holmes, Academic Press, New York (1962).
- (22) J.J. Kelly, J.E.A.M. van den Meerakker, P.H.L. Notten e R.P. Tijburg, *Philips Tech. Rev.*, 44, 61 (1988).
- (23) H. Gerischer, *Phys. Chem.*, 69, 578 (1965).
- (24) P.H.L. Notten, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2641 (1984).
- (25) H. Gerischer e J.W. Mattes, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 64, 187 (1969).

Capítulo 3

CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS

3.1. Introdução

Neste capítulo é descrita toda a metodologia empregada no estudo do *etching* de cristais de InP. A fim de facilitar a compreensão do que foi feito, o capítulo foi dividido em dois itens. A investigação do mecanismo e da cinética do *etching* com soluções aquosas e alcoólicas de HCl de várias concentrações, utilizando exclusivamente a superfície (001), está descrita no item 3.2. Este item contém ainda o procedimento empregado na preparação e na manipulação das amostras para o desbaste químico. No item 3.3 é apresentado o procedimento utilizado na definição de regiões na superfície (001), através do recobrimento com material foto-sensível e utilização de técnicas fotolitográficas, para posterior ataque químico. Desses experimentos, resultam perfis de ataque observados nos planos (110) e ($\bar{1}10$) (perpendiculares entre si). Como esses perfis estão na escala de microns, este tipo de *etching* é denominado "microscópico", em contraste com o *etching* macroscópico^(1,2) descrito no item 3.2. Todos os experimentos foram realizados em área limpa, nos laboratórios da Divisão de Optoeletrônica, do CPqD-TELEBRAS.

3.2. Experimentos e medidas macroscópicas

A velocidade de dissolução de um cristal é afetada por fatores internos e externos. Os fatores internos estão relacionados com a natureza química, tipo de ligação, elementos, etc. Também estão relacionados com a presença e a natureza

química de impurezas incorporadas no retículo, com a orientação cristalográfica da superfície e com as imperfeições do retículo, como por exemplo, as discordâncias. Por outro lado, os fatores externos envolvem a natureza e a composição do solvente, bem como a agitação e a temperatura⁽³⁾. Vários desses parâmetros foram averiguados em nossos experimentos. Como os procedimentos executados no desbaste químico diferem um pouco dos demais, sua descrição será feita separadamente, no sub-ítem 3.2.4.

Com o avanço da microminiaturização dos dispositivos e circuitos semicondutores, reagentes químicos com elevada pureza tiveram que ser desenvolvidos. Os reagentes químicos comuns (padrão analítico), não são adequados a essas aplicações por não apresentarem o grau de pureza necessário. Para essas aplicações o máximo de impurezas, particularmente impurezas críticas, como íons móveis (sódio, lítio), deve permanecer a nível de ppb (partes por bilhão), como por exemplo $10^{-7}\%$ ⁽⁴⁾. Partículas que possam afetar as características elétricas do semicondutor, devem ter sua concentração rigidamente controlada. Assim, todos os reagentes utilizados foram sempre de grau eletrônico e o nitrogênio ultra puro (UP). As especificações de todos os reagentes serão fornecidas na tabela 3.1, contida no Apêndice I. A água utilizada tanto para a diluição das soluções como para a lavagem dos cristais, foi sempre deionizada com resistência maior que 14 MΩ.

3.2.1. Preparação das amostras

Todas as amostras de InP, utilizadas nos experimentos descritos neste sub-ítem, foram provenientes do mesmo lote de *wafers*, para minimizar variações na orientação cristalina, na concentração de impurezas e na densidade de defeitos.

Especificações dos wafers

- Lote IPS-75, produzido pela MCP Electronics Materials Ltd. (Inglaterra);
- InP dopado com estanho;
- Nível de dopagem: $n_d = 8,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$;
- EPD (Etch Pit Density) $< 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$;
- Espessura: $d = 450 \text{ }\mu\text{m}$;
- Uma face polida (001).

Uma vez que os *etchings* utilizados eram anisotrópicos, isto é, dependentes da orientação cristalina, a outra face, (00 $\bar{1}$) dos *wafers* também foi polida para assegurar uma mesma velocidade de ataque em ambas as superfícies expostas à solução de ataque.

Etapas do polimento dos wafers

- Aquecimento do *Jig* de desbaste (peça cilíndrica de aço inoxidável com superfície plana);
- Colagem do *wafer* no *Jig*, com cera de abelha derretida;
- Preparação da Politriz (*Precision Polishing Machine*, LOGITECH-modelo PM2) através da fixação do disco (já contendo o pano de polimento) na mesa rotatória;
- Ajuste da velocidade de rotação do disco;
- Preparação da solução de bromo/metanol $\approx 2\%$, seguida do umedecimento do pano de polimento com a solução;
- Colocação do *Jig* sobre o disco efetuando movimentos no formato de 8, com simultânea introdução da solução de bromo/metanol na Politriz, através de um balão volumétrico;
- Interrompido o processo, lavagem imediata do pano de polimento e em seguida do *Jig*, retirando-o do disco;
- Verificação do aspecto da superfície (brilho, manchas, etc) e determinação de sua espessura no Relógio Comparador ("*micrômetro*", MITUTOYO - 0,001 - 1 mm);

- No final do polimento, o *Jig* é aquecido novamente para remoção do *wafer*;
- Limpeza do substrato com tricloroetileno.

Durante esse processo, o *wafer* perde cerca de 30 μm de espessura. Após o polimento, o substrato passou a ser guardado em caixa acrílica sob fluxo de nitrogênio. As amostras foram clivadas na dimensão aproximada de 5 x 5 mm, segundo as necessidades. Antes de cada *etching*, elas passaram por uma limpeza orgânica realizada em extrator contínuo tipo Soxhlet (fig. 3.1), com tricloroetileno, acetona e metanol, com duração de 10 minutos cada etapa. A função do tricloroetileno é a de remover traços de graxa, transpiração e óleo, enquanto que, o álcool metílico e a acetona são aplicados principalmente para a remoção de umidade e de resíduos de camadas de materiais foto-sensíveis sobre o substrato (fotorresistes)⁽⁴⁾.

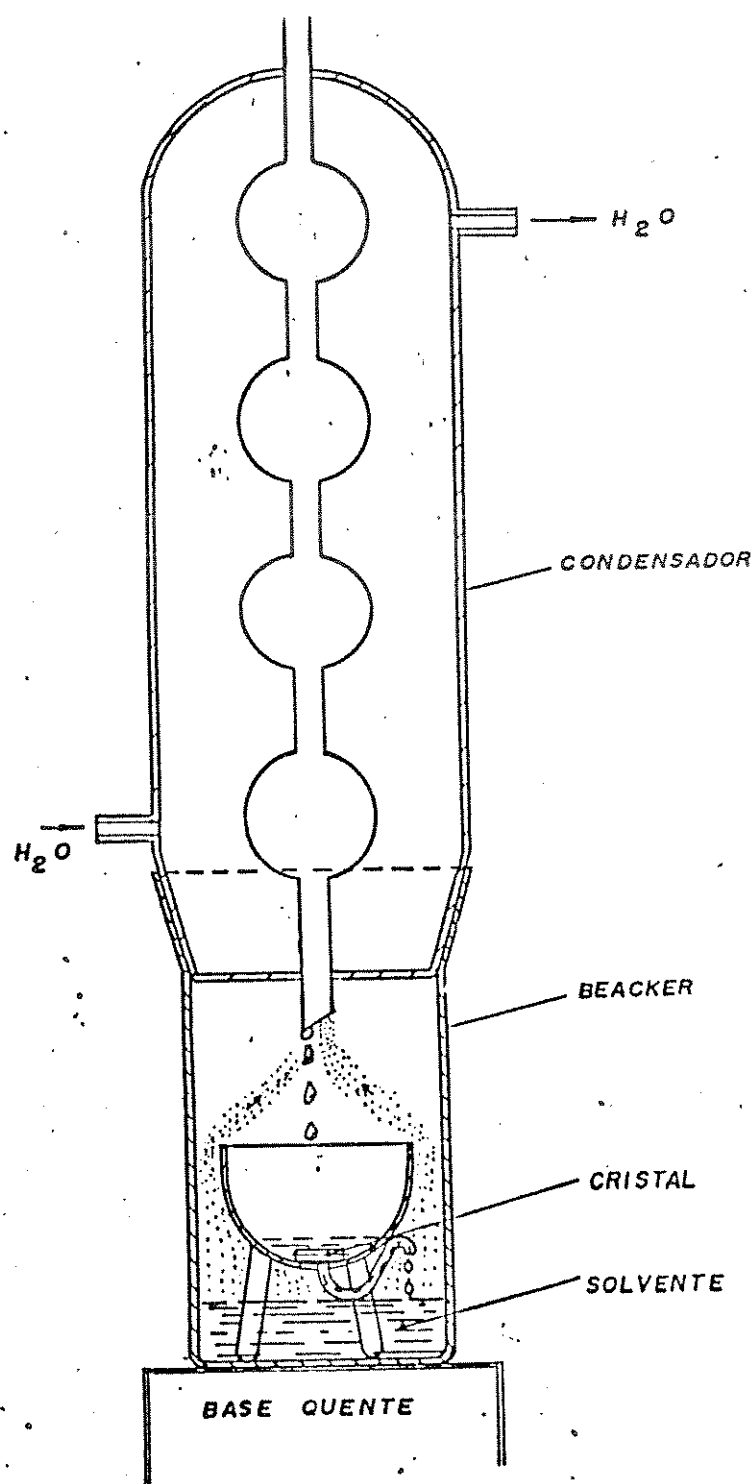


Fig. 3.1. *Extrator contínuo de quartzo (tipo Soxhlet), utilizado na limpeza orgânica das amostras de InP.*

Após a etapa realizada no extrator, as amostras foram enxaguadas com cerca de 100 ml de isopropanol e por 5 minutos em água deionizada. A secagem foi sempre feita com jatos de nitrogênio.

3.2.2. Condições experimentais

Os *etchings* ocorreram dentro de frascos de vidro de 50 ml, contendo cerca de 15 ml de solução de ataque. Como todos os *etchings* eram compostos basicamente por ácido clorídrico, este reagente na concentração 12M, foi utilizado como solução padronizada de estoque. Foram preparadas soluções com concentração variando de 3 a 11M, através da diluição da solução estoque com água deionizada ou com álcool etílico absoluto. Como o objetivo da utilização das soluções de HCl em etanol era o de reduzir a quantidade de água na solução e, conseqüentemente, a porcentagem de dissociação do ácido, o álcool foi desidratado e mantido com peneira molecular (5Å). Apesar de terem sido utilizadas apenas algumas vezes, também foram preparadas soluções de HCl 10% com diferentes solventes (ácido acético, água oxigenada, metanol, clorofórmio e acetona).

Manteve-se a temperatura constante durante todo o tempo de *etching* através da imersão dos frascos num banho termostatizado (FANEM, modelo 111). A temperatura da solução de ataque foi medida num frasco contendo água, nas mesmas condições experimentais, utilizando-se um termômetro digital (Multímetro HP 3474 OA), dotado de termopar metálico com precisão de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Os experimentos foram realizados entre 5 e 35°C , permitindo a determinação da energia de ativação da reação de dissolução do InP. Os frascos e as amostras não foram agitados durante os *etchings*. A manipulação das amostras ocorreu sempre através de pinças metálicas anti-ácidas e anti-magnéticas. Todas as amostras foram colocadas na posição horizontal dentro dos frascos e os tempos de ataque foram cronometrados.

3.2.3. Acompanhamento das reações

Todo o acompanhamento dos *etchings* foi feito por gravimetria em balança analítica (SARTORIUS 2405) com precisão de $\pm 0,001$ mg. Utilizaram-se amostras com aproximadamente a mesma massa, nos diversos *etchings*. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

A concentração de índio em solução também foi determinada, no início deste trabalho, através da Espectroscopia de Absorção Atômica. Como os valores assim determinados, eram concordantes com os obtidos gravimetricamente, optou-se pela segunda técnica para o acompanhamento das reações, devido à sua simplicidade.

Na dissolução do InP em soluções de HCl há liberação de gás da superfície do cristal. Este gás foi identificado e analisado qualitativamente utilizando-se o método do tubo detector de cor (tubos "Dräger"), o qual adquiriu uma cor característica da reação com fosfina. O Monitor Contínuo de Gases Tóxicos (Série 7100 da MDA Scientific. Inc.), também foi utilizado.

3.2.4. Desbaste químico

Para o desbaste químico, as amostras nem sempre foram provenientes do mesmo lote de *wafers*. Utilizamos, basicamente, InP dopado com enxofre, com uma EPD (*Etch Pit Density*) $< 5 \times 10^3$ cm⁻². A utilização de InP com menor densidade de defeitos cristalinos, nos permitiu a obtenção de superfícies mais uniformes após o desbaste químico. Essas amostras continham metalização sobre a superfície (001) polida, constituída por duas subcamadas, uma de cromo e outra de alumínio com 500 e 8000 Å, respectivamente, depositadas através de evaporação térmica. A dimensão da maioria das amostras era de 10 x 15 mm. Numa primeira etapa, os cristais foram submetidos à limpeza orgânica, descrita anteriormente, e a um pré-etching com H₂SO₄ durante 1 minuto, para remoção de resíduos orgânicos. Após a determinação da sua

espessura em vários pontos (geralmente 5), o lado metalizado do cristal foi colado com cera de abelha em uma laminula de vidro, com cerca de 200 μm de espessura. Procurou-se proteger bem as bordas do cristal com cera, para evitar a penetração da solução do *etching* e consequente ataque na metalização (fig. 3.2). Para a colagem, a cera foi derretida sobre a laminula numa placa de aquecimento.

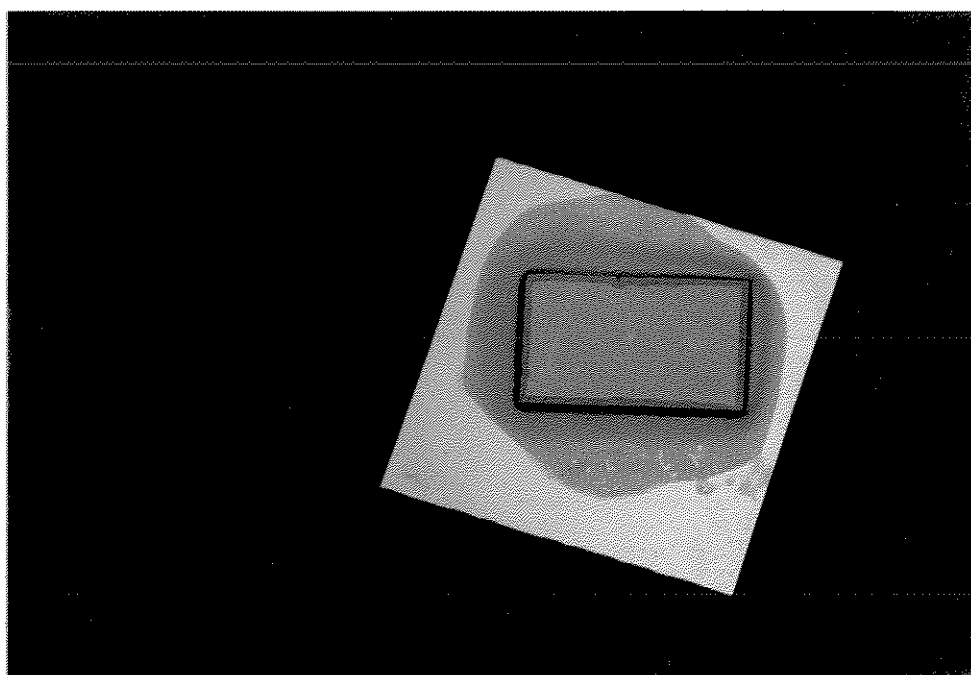


Fig. 3.2. Amostra de InP colada com cera, em laminula de vidro , para posterior desbaste químico.

O conjunto "laminula + cristal" teve sua espessura determinada novamente, através de um relógio comparador (MITUTOYO), nos mesmos pontos determinados anteriormente. O *etching*, constituído de $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ na razão volumétrica de 3:2, foi realizado em duas diferentes condições experimentais:

- a- sem agitação e temperatura entre 5 e 35°C, controlada em banho termostático,
- b- com agitação e à temperatura ambiente ($\approx$ 23°C).

Em ambos os casos, o acompanhamento da reação se deu através da verificação da espessura da "laminula + cristal", no relógio comparador. Após determinação da taxa de ataque (em $\mu\text{m}/\text{min}$), estimava-se o tempo de *etching* necessário para o cristal ficar com 90 μm de espessura, quando então, a laminula era aquecida e o cristal descolado. Procedia-se em seguida, a sua limpeza em tricloroetileno, acetona, metanol e água deionizada e, finalmente, a observação da superfície no microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura, se necessário.

Muitas bolhas, despreendidas da reação de dissolução do InP, ficavam aderidas à superfície do cristal, impossibilitando o seu contato permanente com a solução de ataque. Consequentemente, a superfície não se tornava completamente uniforme após o desbaste. Assim, com a finalidade de melhorar a uniformidade da superfície, realizamos também experimentos onde foi adicionado um agente tenso ativo (TRITON-X100, Aldrich) na solução de ataque.

3.3. Experimentos e medidas microscópicas

A definição de formas e perfis especiais em semicondutores é uma etapa muito importante na manufatura de dispositivos optoeletrônicos. Essas formas e perfis de ataque são decorrentes do *etching* em regiões definidas por processos fotolitográficos. As etapas básicas de um processo fotolitográfico, são mostradas na figura 3.3. O fotorresiste é aplicado sobre a superfície do semiconductor e em seguida exposto à radiação luminosa através de uma máscara. Essa máscara contém regiões claras e escuras que definem o padrão a ser criado na camada de fotorresiste. Os

fotorresistes são compostos macromoleculares que sob a ação da luz sofrem mudanças na estrutura molecular, alterando sua solubilidade num solvente específico, conhecido como *revelador*⁽⁵⁾. Quando as regiões irradiadas são solúveis no revelador, uma imagem positiva da máscara é produzida no resiste, que passa a ser denominado *resiste positivo*. Por outro lado, se as regiões que não foram irradiadas são as que se dissolvem no revelador, uma imagem negativa é criada e o resiste é denominado *resiste negativo*⁽⁶⁾. Após a revelação, as regiões de InP que não estavam cobertas pelo fotorresiste foram removidas através do *etching*, resultando nos perfis de ataque com formas e dimensões dependentes das condições e do tipo de reagentes utilizados no ataque químico. Assim, o resiste desempenha duas importantes funções no processo fotolitográfico: a primeira, consiste em possibilitar a réplica de uma imagem contida numa máscara e a segunda a de proteger as regiões do substrato onde está aderido, durante o *etching*. De fato, o nome *resiste* provém da habilidade que esses materiais possuem para "resistir" ao ataque químico⁽⁶⁾.

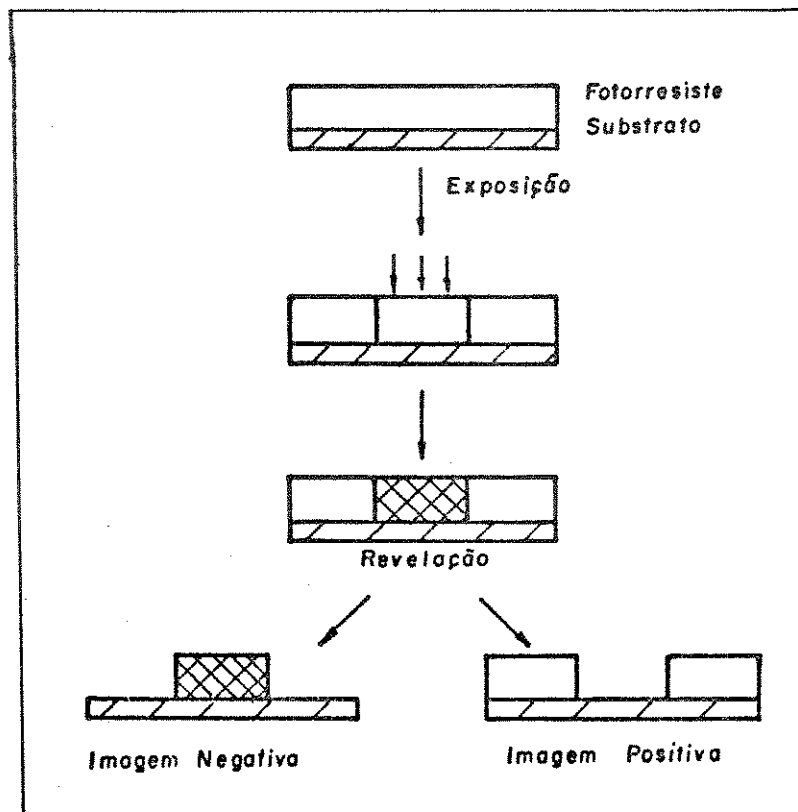


Fig. 3.3. *Representação esquemática de um processo fotolitográfico, mostrando a distinção entre resistes e imagens positivas e negativas, após a revelação*

Uma vez que as dimensões dessas estruturas estão na escala de microns, a precisão e a reprodutibilidade dos perfis de ataque é crítica, estando sujeita à influência de vários fatores. O objetivo deste item é o de relatar todo procedimento experimental utilizado para o estudo dos perfis de ataque resultantes do *etching* a cristais de InP com soluções de HCl de várias concentrações.

3.3.1. Preparação das amostras

Utilizamos amostras de InP dopadas com estanho ($EPD > 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$) e também dopadas com enxofre ($EPD < 5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$). Através dessa diferença de densidade de defeitos do cristal, procuramos verificar a possível ocorrência de alterações nos perfis de ataque. As amostras foram clivadas na dimensão aproximada de $5 \times 5 \text{ mm}$ e submetidas à limpeza orgânica, já descrita no item 3.2.1. Neste processo de definição de perfis de ataque, é muito importante assegurar uma boa aderência entre o resiste e a superfície do substrato, para minimizar o *undercutting*. O mecanismo de *undercutting* tem sido muito estudado e atribuído ao gradual despreendimento da camada de fotorresiste, decorrente da reação entre os reagentes da solução de ataque e o óxido nativo da superfície do InP⁽⁷⁾. Assim, após a limpeza orgânica convencional e o pré-*etching* com H_2SO_4 concentrado por 3 minutos, para eliminar resíduos orgânicos, as amostras permaneceram durante 1 minuto em HF para remoção do óxido nativo da superfície do InP. Somente a face (001) era espelhada (polida).

A polaridade cristalográfica da direção [111] dos compostos III-V é um dos fatores que mais contribui para a ocorrência de *etchings* seletivos e anisotrópicos. O ataque químico a cristais de InP (001) resulta em perfis de ataque com geometrias que dependem da orientação da máscara em relação às direções [110] e $[\bar{1}10]$ do cristal (fig.3.4). A princípio, não há diferença química entre os planos (110) e $(\bar{1}10)$. Eles parecem comportar-se diferentemente devido apenas à diferença da posição relativa dos planos {111}A, que são menos reativos, com respeito à superfície de trabalho⁽⁸⁾. No entanto, é importante a distinção entre (110) e $(\bar{1}10)$, principalmente para a fabricação de dispositivos e para o estudo dos perfis de ataque.

O procedimento de orientação consistiu na clivagem de uma barrinha do cristal, seguida do *etching* com HCl 12M (por 20 segundos à temperatura ambiente $\approx 23^\circ\text{C}$). Através da observação da

lateral da barrinha no microscópio óptico, fez-se a distinção entre os planos (110) e $(\bar{1}10)$. Depressões triangulares, apontadas para a superfície (001) caracterizam o plano $(\bar{1}10)$, enquanto que a base desses triângulos apontada para a superfície (001) indica o plano (110) . Sabendo-se de que lugar do cristal a barrinha foi retirada, todas as amostras puderam ser orientadas. A figura 3.4 fornece um esquema que facilita essa identificação e a figura 3.5 o ilustra, com as observações experimentais.

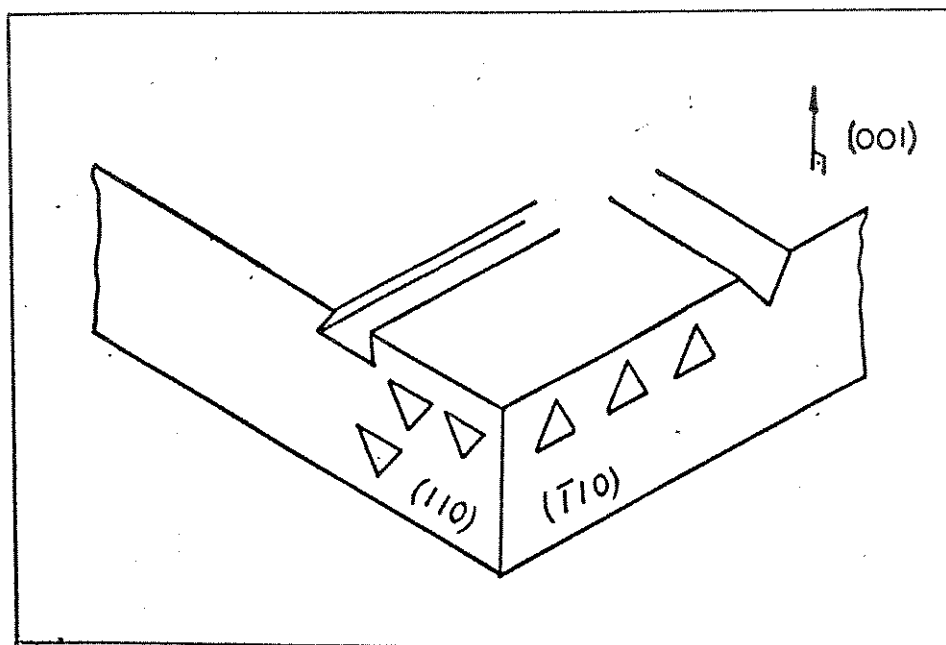


Fig. 3.4. Esquema que permite a distinção entre as direções (110) e $(\bar{1}10)$.

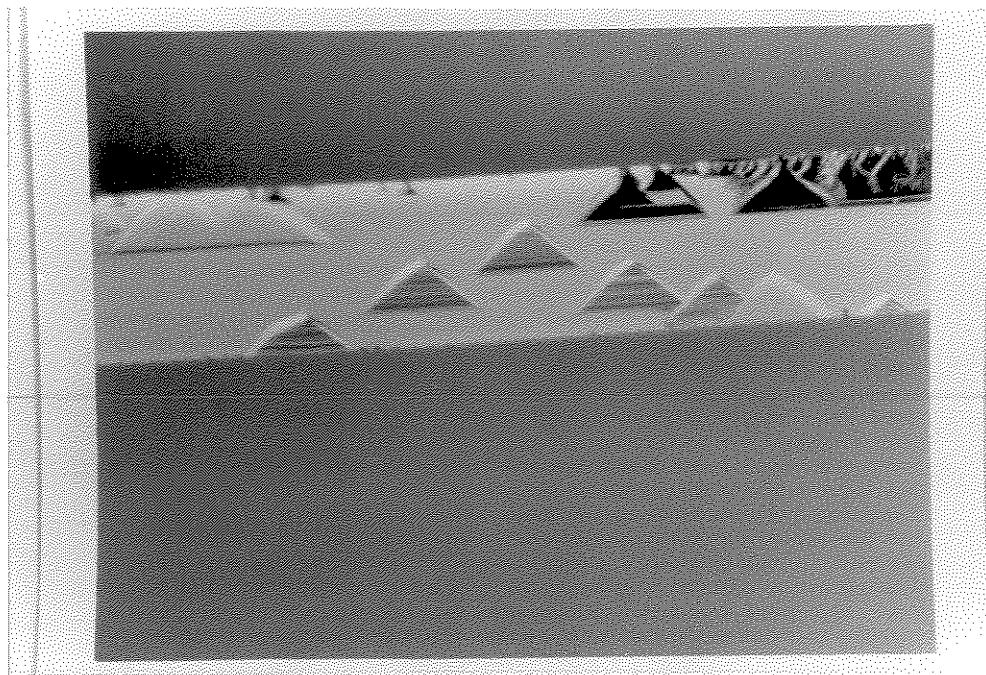


Fig. 3.5. Foto tirada no microscópio óptico, com um aumento de 45x, ilustrando as depressões triângulares observadas numa das facetas do cristal, possibilitando sua orientação.

Para a obtenção dos perfis de ataque, o primeiro passo foi a aplicação do fotorresiste para posterior definição das regiões que se pretendia atacar. Assim, algumas gotas do resiste (S 1400-26, da SHIPLEY), foram espalhadas sobre a superfície (001) do cristal de InP, através de um centrifugador (*spinner*). Este manteve a velocidade rotacional constante, em 5000 rpm, durante 30 segundos, para dar uma melhor uniformidade à camada formada. Obteve-se desse modo uma camada de resiste com cerca de 1 μm de espessura. Após a centrifugação, o cristal foi submetido a um pré-cozimento (90°C durante 20 minutos) com a finalidade de

evaporar o solvente retido no fotorresiste e de aumentar a aderência e a rigidez do mesmo.

Uma máscara com linhas de largura fixa de 5 μm foi escolhida como padrão fotolitográfico e, junto com o cristal, foi exposta à radiação ultra-violeta. O instrumento de exposição, além de fornecer radiação, fornece também o movimento mecânico necessário para alinhar a máscara em duas direções sendo, portanto, denominado *fotoalinhadora*. Neste caso, a máscara foi alinhada em relação ao plano (110) em algumas amostras e em relação ao plano ($\bar{1}\bar{1}0$), em outras. Na figura 3.6 está exemplificada a orientação do resiste sobre a superfície do substrato de InP.

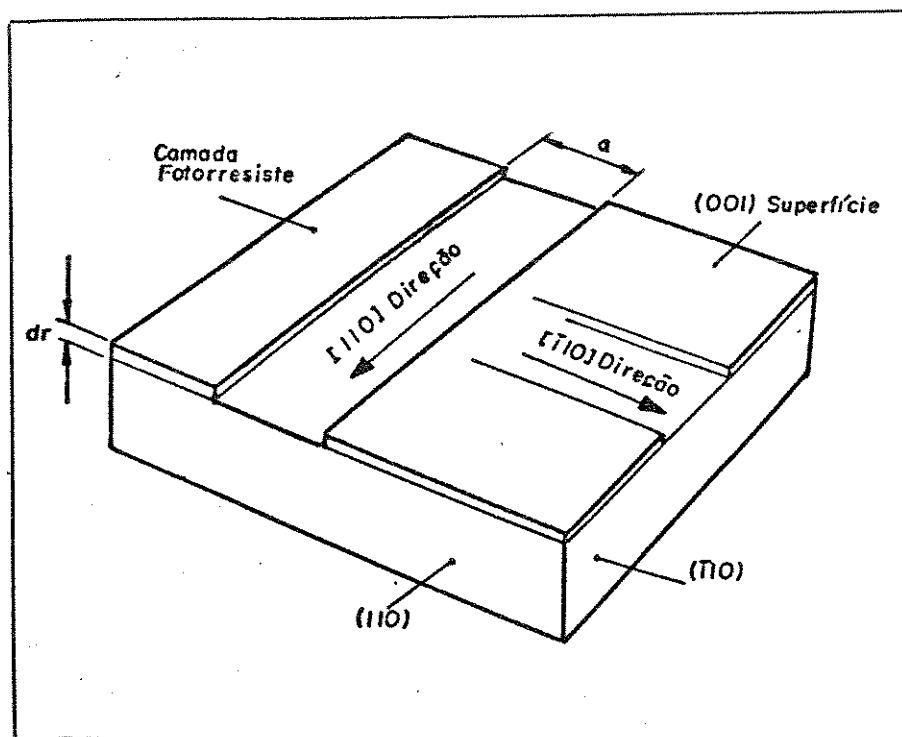


Fig. 3.6. Orientação do resiste sobre a superfície do semiconductor. A espessura do resiste é representada por dr e a largura da linha por a .

Optamos por trabalhar com cristais contendo fotorresiste alinhado em uma só direção, para que fosse possível continuar a utilizar substratos pequenos de InP ($\approx 5 \times 5 \text{ mm}$).

Concluído o alinhamento, um feixe de luz UV ilumina a máscara por completo durante um tempo de exposição fixado (neste caso, 12 segundos). Como foi utilizado um fotorresiste positivo, as áreas sensibilizadas tiveram sua estrutura molecular alterada, reduzindo sua resistência ao revelador. Assim, quando se colocou o cristal em contato com a solução reveladora, as áreas sensibilizadas foram removidas. O revelador, por sua vez, foi removido na lavagem do cristal com água deionizada.

Sucedendo à revelação, houve uma etapa de pós-cozimento, efetuada no intuito de aumentar a rigidez do fotorresiste através da cura que ocorre com o aumento da temperatura. O pós-cozimento foi feito durante aproximadamente 25 minutos, a 120°C.

Terminada a etapa de fotogravação, as imagens gravadas foram inspecionadas no microscópio óptico, como ilustra a figura 3.7.

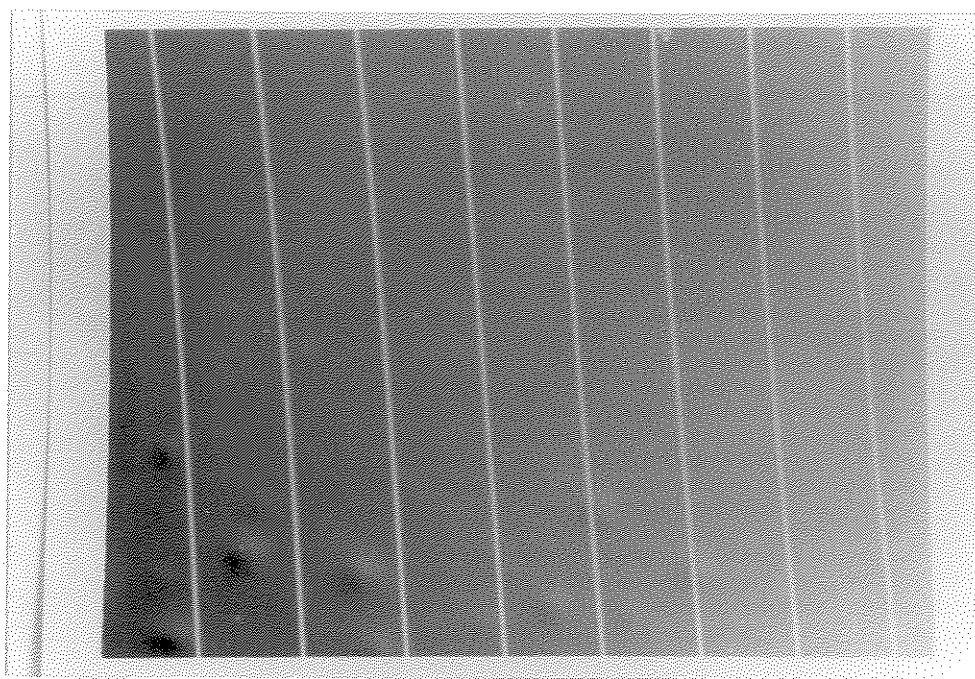


Fig. 3.7. Observação no microscópio óptico de uma pequena parte do cristal de InP, após a fotogravação (aumento de 180x). As faixas mais escuras correspondem às regiões protegidas com o fotorresiste, onde não ocorrerá o ataque químico.

O procedimento para o ataque químico foi igual ao descrito no item 3.2, ou seja, os *etchings* ocorreram dentro de frascos contendo cerca de 15 ml de solução de ataque. A temperatura permaneceu constante durante o tempo de *etching* através da imersão dos frascos no banho termostatizado. Os experimentos foram feitos em várias temperaturas, entre 5 e 35°C, possibilitando o cálculo da energia de ativação da reação. Utilizamos soluções aquosas de HCl nas concentrações de 7, 8, 10 e 11M e o tempo de *etching* foi fixado em 1 minuto (cronometrado).

Após o *etching*, uma pequena barrinha do cristal era clivada, perpendicular ao alinhamento do resiste. A clivagem foi feita cuidadosamente, de tal maneira que uma face espelhada fosse obtida, possibilitando a visualização dos perfis de ataque, no microscópio eletrônico de varredura. Como era do nosso interesse observar os perfis de ataque mantendo a camada de fotorresiste, as barrinhas tiveram que ser metalizadas e coladas em suporte adequado para observação no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Nos casos em que foi necessária a remoção do fotorresiste, isto foi feito com acetona.

Referências

- (1) D.W. Shaw, *J. Cryst. Growth*, 47, 509 (1979).
- (2) S. Adachi, Y. Noguchi e H. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1053 (1982).
- (3) K. Sangwal, *"Etching of Crystals"*, North-Holland Physics Publishing, Netherlands (1987).
- (4) Catálogo da MERCK, *"Selectipur - Chemicals for semiconductors production"* (1983).
- (5) E. Reichmains, F.M. Houlihan, O. Nalamasu e T.X. Neenan, *Chem. Mater.*, 3, 394 (1991).
- (6) S. Wolf e R.N. Tauber, *"Silicon Processing"*, Lattice Press, Sunset Beach (1986).
- (7) D.T. Huo, M.F. Yan, J.D. Wynn e D.P. Wilt, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 772 (1989).
- (8) L.W. Stulz e L.A. Coldren, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1628 (1983).

Capítulo 4

ASPECTOS CINÉTICOS DO *ETCHING* DE InP COM SOLUÇÕES DE HCl

4.1 - Introdução

Sob o aspecto químico usual, o estudo da dissolução enfoca a composição inicial do solvente e o estado final do material em solução, mas as etapas intermediárias envolvidas na reação são ignoradas⁽¹⁾. No estudo do *etching* químico, o interesse está voltado principalmente para essas etapas. Porém, o *etching* é, na maioria das vezes, um meio para se alcançar um objetivo, um tratamento intermediário. Há muitas referências na literatura sobre as aplicações do *etching*, mas pouquíssimas a respeito de um estudo sistemático do seu processo de ocorrência. Assim é que procuramos estabelecer, em termos bem gerais, os princípios desse processo através de um estudo cinético das reações de ataque químico do InP em soluções de HCl.

4.2 - Resultados e Discussão

Como foi apresentado na seção 2.4, Gerischer e outros autores^(2,3) têm mostrado que os semicondutores podem ser dissolvidos por um mecanismo puramente químico. No caso da dissolução do InP em soluções de HCl, a reação é expressa por:



Esse comportamento foi observado na prática, para agentes bifuncionais como o HCl e o HBr, os quais são capazes de formar as duas novas ligações com a superfície do semicondutor, mais ou

menos simultaneamente. Testando vários *etchings*, notamos que a presença de outros ácidos ou solventes na solução de HCl tem uma influência significativa na velocidade do ataque químico, como ilustra a figura 4.1:

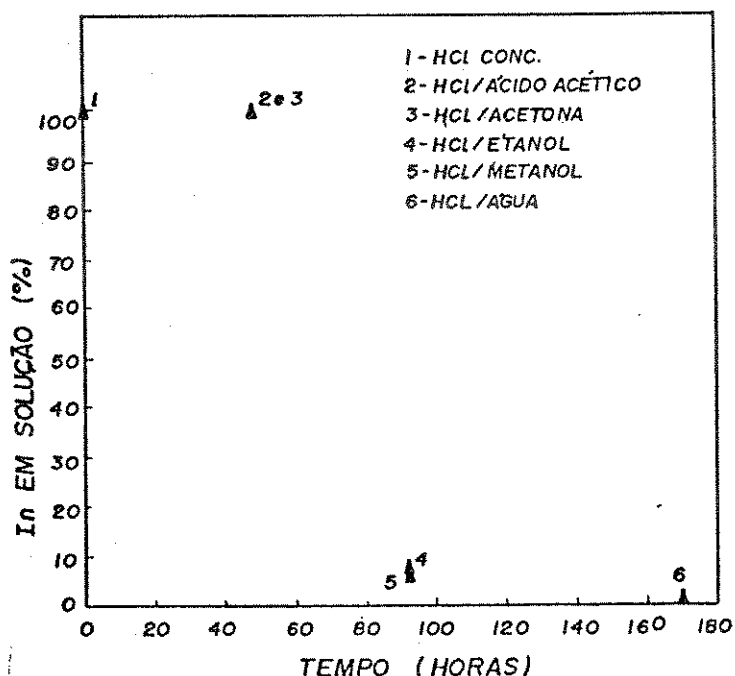


Fig. 4.1. Variação relativa da concentração de In em solução em função do tempo de *etching*. Soluções com 10%, em volume, de HCl e $T = 25^{\circ}\text{C}$. Considerou-se 100% quando toda a amostra de InP foi dissolvida.

Uma das misturas mais utilizadas no *etching* de InP, é constituída de HCl/ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (4). Com o intuito de descobrir a função de cada um desses reagentes no processo de *etching*, colocamos três amostras semelhantes, em contato com HCl, H_2O_2 e CH_3COOH isoladamente. Observamos que o cristal de InP em HCl dissolveu-se completamente em poucos minutos, enquanto os demais

permaneceram intactos por várias horas, como demonstra a tabela 4.1:

Tab. 4.1. *Variação da massa do cristal de InP com a solução e o tempo de etching.*

Cristal	Solução de <i>Etching</i>	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	% Variação Relativa	Tempo (h)
1	HCl	0,029531	0	100	0,32
2	CH ₃ COOH	0,024849	0,024844	0	≈ 170
3	H ₂ O ₂	0,024329	0,024329	0	170

Esse resultado indica que o InP não é atacado por água oxigenada e nem por ácido acético. Portanto, quando se utiliza a mistura desses reagentes com HCl, os mesmos funcionam como solventes, promovendo uma maior ou menor dissociação do HCl, não participando efetivamente da reação de dissolução na superfície do semiconductor.

De fato, alguns resultados descritos na literatura^(4.5.6) sugerem que o *etching* de InP é fortemente dependente da concentração de HCl. Assim, procuramos entender melhor esta dependência através de um estudo cinético dos ataques químicos ao InP com soluções aquosas e alcoólicas de HCl, em várias concentrações.

Do ponto de vista químico, a cinética está relacionada com a velocidade da reação química, com todos os fatores que a influenciam e com a explicação da velocidade em termos de um mecanismo de reação. Considerando a reação abaixo:



onde a, b, c, d são os coeficientes estequiométricos ou, de um modo mais geral,

$$\sum \sigma_i X_i = 0$$

onde σ_i são os coeficientes estequiométricos, positivos para os produtos e negativos para os reagentes, e X_i representa os reagentes e produtos. Pode-se definir como "velocidade de reação", a derivada da concentração de uma substância em função do tempo, $d[X_i]/dt$. Segundo recomendação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)⁽⁷⁾, o termo "velocidade de reação" deve ser restrito a uma quantidade:

$$E \propto 1/\sigma_i \cdot dn_i/dt$$

onde n_i é a quantidade (geralmente em moles) da substância X_i presente no sistema e E é denominado extensão da reação e tem a vantagem de ser independente da escolha de X_i e do volume do sistema.

Apesar da definição da velocidade de reação, sua determinação é somente experimental. Medidas da velocidade envolvem a determinação da concentração ou do número de moles de uma ou mais espécies químicas em função do tempo. Assim é que, acompanhando a variação do número de moles do cristal de InP com o tempo de *etching* (como descrito no capítulo 3), observamos uma relação linear entre eles, independente da concentração das outras espécies presentes no meio reacional:

$$- dn_{\text{InP}}/dt \propto [\text{InP}]$$

Este comportamento descreve uma reação de primeira-ordem, onde a constante de proporcionalidade é substituída por k (a constante de velocidade de reação), cujo valor numérico foi

obtido através da inclinação da reta do gráfico do "número de moles de InP *versus* tempo", figura 4.2. Em suma:

$$- \frac{dn_{\text{InP}}}{dt} = k[\text{InP}]$$

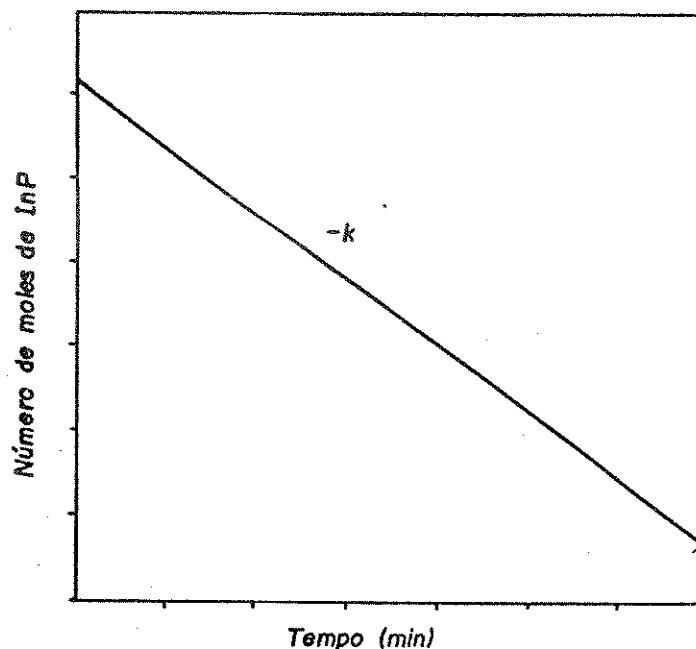


Fig. 4.2. Gráfico ilustrativo da variação do número de moles de InP *versus* tempo de etching para uma reação de primeira-ordem. A inclinação da reta corresponde ao valor da constante de velocidade de reação (k).

Dessa forma, determinamos os valores de k para os *etchings* com HCl em meio aquoso e alcoólico, nas concentrações de 3 a 12M. A fim de dar maior consistência aos resultados, realizamos um estudo estatístico sobre regressão linear, através do qual, estabelecemos o intervalo de confiança de cada valor obtido.

4.2.1 - Tratamento de dados - Modelo de Regressão Linear

O modelo de regressão é uma expressão matemática que descreve o comportamento da média de uma variável aleatória em estudo. Essa variável aleatória em estudo, é chamada de *variável dependente* e é denotada por Y . Outras variáveis que possam explicar ou adicionar informações acerca do comportamento da variável dependente, também estão incorporadas no modelo e são chamadas de *variáveis independentes*, sendo denotadas por X . Além das variáveis X e Y , todos os modelos de regressão envolvem constantes desconhecidas, chamadas *parâmetros* (denotadas por letras gregas), que controlam o comportamento do modelo. Assim, chamamos de *regressão linear* o modelo cujos parâmetros são lineares, isto é, entram no modelo como simples coeficientes das variáveis independentes^(B.9).

O modelo linear mais simples envolve somente uma variável independente e estabelece que a média da variável dependente varia a uma taxa constante à medida que o valor da variável independente aumenta ou diminui. Dessa forma, a relação entre X e Y é descrita pela expressão:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + E_i \quad (I)$$

onde:

i = varia de 1 a n , sendo n o tamanho da amostragem;

Y = valor observado da variável dependente;

X = valor observado da variável independente;

β_0 = coeficiente linear da reta;

β_1 = coeficiente angular da reta;

E = erros aleatórios.

Os erros aleatórios são normalmente distribuídos com média zero e uma variância comum σ^2 , permitindo a aplicação dos *testes*

de significância (hipóteses estatísticas aceitas ou rejeitadas ao longo da análise)⁽²⁾.

Critério dos Mínimos Quadrados

O modelo linear simples descrito acima, tem dois parâmetros, β_0 e β_1 , que são estimados a partir dos dados observados. Devido à variação aleatória de Y , faz-se necessária a utilização de um método que combine todas as informações dos dados para alcançar o melhor ajuste do modelo de regressão.

O procedimento de estimação baseado no *critério dos mínimos quadrados* estabelece que os valores ajustados segundo o modelo linear, devem gerar um desvio (*resíduo* = diferença entre o valor ajustado e o valor observado) com a menor soma de quadrados possíveis, em relação aos valores observados^(2.9). Portanto, os resíduos medem a discrepância entre os dados observados e os dados do modelo ajustado, sendo expressos por:

$$SQ(Res) = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 = \sum e_i^2 \quad (II)$$

onde:

$SQ(Res)$ = soma de quadrados dos resíduos;

Y_i = valor da i -ésima observação;

$\hat{Y}_i$ = valor ajustado (calculado segundo o modelo de regressão);

$(Y_i - \hat{Y}_i)$ = resíduo da i -ésima observação.

Utilizando o critério dos mínimos quadrados e as equações normais⁽²⁾, estimamos β_0 e β_1 como sendo:

$$\beta_1 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum (X_i - \bar{X})^2} \quad (\text{III})$$

$$\beta_0 = \bar{Y} - \beta_1 \bar{X} \quad (\text{IV})$$

onde:

$\bar{X}$ = média das observações da variável X;

$\bar{Y}$ = média das observações da variável Y.

Coefficiente de determinação (R^2)

Uma das maneiras de se verificar a confiabilidade do modelo ajustado e a contribuição da variável independente, é analisando o seu coeficiente de determinação, denotado por R^2 e expresso por:

$$R^2 = \frac{SQ(\text{Reg})}{\sum (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (\text{V})$$

onde:

$SQ(\text{Reg})$ = soma de quadrados da regressão.

Esse coeficiente é um número adimensional, variando de 0 a 1, e que sumariza a intensidade da relação entre X e Y.

Aplicação do modelo de regressão linear -

Determinação da constante de velocidade de reação (k).

Baseados nos conceitos estatísticos introduzidos anteriormente, ajustamos um modelo de regressão linear envolvendo a variável dependente $Y = n_0$ de moles de InP e a variável independente $X = \text{tempo de etching}$. Para ilustrar o procedimento seguido, utilizamos os dados obtidos no *etching* com HCl 10M.

Assim, de maneira análoga à equação (I), temos:

$$n = n_0 - kt \quad (VI)$$

onde:

n = número de moles de InP;

$\beta_0 = n_0$ = coeficiente linear da reta = número de moles inicial;

$\beta_1 = -k$ = coeficiente angular da reta = constante de velocidade de reação;

Todos os cálculos necessários foram efetuados através de um programa computacional de suporte estatístico e os valores obtidos estão apresentados na tabela de análise de regressão, a seguir:

Tab. 4-2. Análise de Regressão.

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL10M LABEL: DETERMINACAO DE k: ETCHING COM HCl 10M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	6.000000	4.320494
DEP. VAR.:	n1 moles	2.399000	.842469

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	<u>-.194732</u>	<u>.004515</u>	-43.126	.000000
CONSTANT	3.567393			

STD. ERROR OF EST. = .047787

r SQUARED = .997319
r = -.998658

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	4.247108	1	4.247108	1859.836	1.265E-07
RESIDUAL	.011418	5	.002284		
TOTAL	4.258526	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0	STANDARDIZED RESIDUALS		2.0
				0		
1	3.589	3.567	.021607		*	
2	3.220	3.178	.042071			*
3	2.771	2.788	-.017464			
4	2.335	2.399	-.064000	*		
5	1.964	2.010	-.045536		*	
6	1.633	1.620	.012929		*	
7	1.281	1.231	.050393			*

Utilizando os valores fornecidos pela tabela de análise de regressão para o modelo de regressão linear, ajustado segundo o critério dos Mínimos Quadrados, chegamos à seguinte equação numérica:

$$n = 3,5674 \times 10^{-4} + (0,1947 \times 10^{-4})t$$

que, é ilustrada graficamente a seguir:

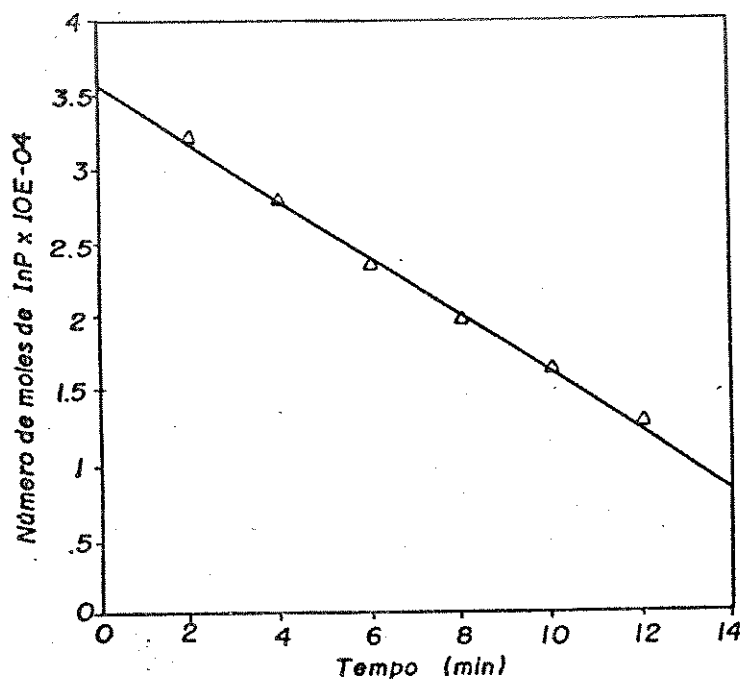


Fig. 4.3. Determinação da constante de velocidade de reação para o etching de InP com solução aquosa de HCl 10M.

Tendo em vista a variação aleatória da variável dependente "número de moles", estabelecemos um intervalo de confiança de 95% para o valor estimado da constante de velocidade de reação k , através da expressão abaixo:

$$IC(0,95) = k \pm t(\alpha, n-2) \times s(k) \quad (VIII)$$

onde:

$IC(0,95)$ = intervalo de confiança de 95%;

$t(\alpha, n-2)$ = distribuição *t-Student*(10);

α = nível de significância, sendo que, para $\alpha = 0,05$, há 95% de confiança no resultado;

$(n-2)$ = graus de liberdade da amostragem;

k = valor estimado da constante k ;

$s(k) = (\sqrt{QMRes}) / \sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2}$ = estimativa do desvio padrão de k .

$QMRes$ = quadrado médio do resíduo^(1,2).

Substituindo os valores numéricos de k e $s(k)$, fornecidos pela tabela de análise de regressão e os valores de $t(0,05 ; 5)$ encontrados em tabelas estatísticas, temos:

$$IC(0,95) = [0,1947 \pm (2,57 \times 0,0045)] \times 10^{-4}$$

$$IC(0,95) = [0,1947 \pm 0,01157] \times 10^{-4}$$

Dessa forma, podemos afirmar com 95% de confiança, que o valor estimado da constante de velocidade de reação (k), para o *etching* com HCl 10M, encontra-se no intervalo de (0,1831 ; 0,2063) $\times 10^{-4}$.

Ainda para esse exemplo, encontramos na tabela de análise de regressão, um Coeficiente de Determinação (R^2) = 0,9973. Com base nesse valor, concluímos que, 99,73% da variação do número de moles de InP pode ser explicada pela variável tempo, ou seja, o modelo de regressão linear ajustado é de grande confiabilidade e mínima margem de erro.

Todos os demais cálculos, envolvendo o modelo de regressão linear, foram feitos de maneira análoga a este procedimento apresentado, constando do Apêndice II todas as tabelas e gráficos referentes a esses cálculos. Como todos os experimentos foram feitos em duplicata, consideramos mais correto o valor cujo intervalo de confiança está contido no maior intervalo de confiança determinado para os dois experimentos, nas mesmas condições experimentais.

4.2.2 - Constante de Velocidade de Reação (k)

Os seguintes valores de k foram obtidos para os *etchings* com HCl em meio aquoso e alcoólico:

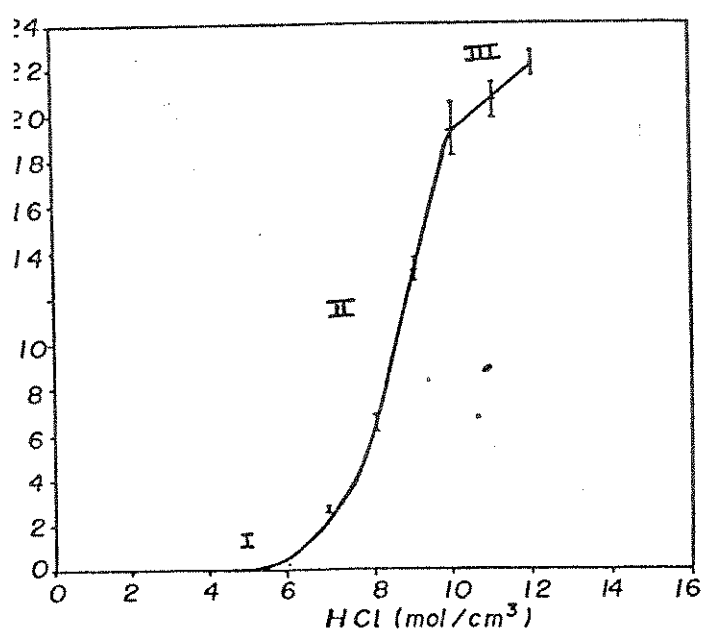
Tab. 4.3. Valores da constante de velocidade de reação (k) para as diversas concentrações das soluções de HCl em meio aquoso.

[HCl] mol cm ⁻³	($k \pm I_{Co,95}$) x 10 ⁻⁶ mol min ⁻¹	Coef. Det. R ² (%)	Correlação r
3	(2,5700 ± 1,5088)10 ⁻⁴	79,30	0,8905
4	(0,1549 ± 0,0349)10 ⁻²	96,29	0,9813
5	(0,6334 ± 0,1962)10 ⁻²	91,25	0,9552
6	0,3023 ± 0,0142	99,89	0,9994
7	2,7393 ± 0,0827	99,93	0,9996
8	6,5200 ± 0,3339	99,92	0,9996
9	13,3113 ± 0,4381	99,89	0,9995
10	19,4732 ± 1,1603	99,73	0,9987
11	20,7107 ± 0,7268	99,91	0,9995
12	22,3411 ± 0,5307	99,96	0,9998

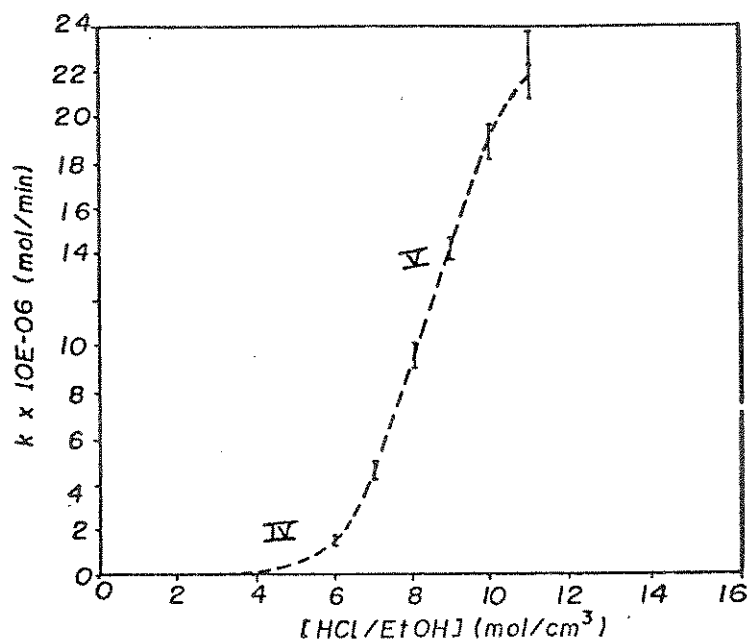
Tab. 4.4. Valores da constante de velocidade de reação (k) para as diversas concentrações das soluções de HCl em meio alcoólico.

[HCl/EtOH] mol cm ⁻³	$(k \pm I_{Co,95}) \times 10^{-6}$ mol min ⁻¹	Coef. Det. R ² (%)	Correlação r
3	$(2,1087 \pm 0,7270)10^{-2}$	94,20	0,9706
4	$(8,5804 \pm 1,3264)10^{-2}$	98,22	0,9911
5	$0,4355 \pm 0,0134$	99,92	0,9996
6	$1,5039 \pm 0,1315$	99,60	0,9980
7	$4,5539 \pm 0,3150$	99,75	0,9988
8	$9,5563 \pm 0,5698$	99,73	0,9987
9	$14,1768 \pm 0,4541$	99,92	0,9996
10	$18,8286 \pm 0,7402$	99,88	0,9994
11	$22,2964 \pm 1,4739$	99,67	0,9983

Esses resultados são melhor interpretados graficamente:



(a)



(b)

Fig. 4.4. Comportamento da constante de velocidade de reação em função da concentração de HCl em meio aquoso (a) e em meio alcoólico (b); $T = 25^\circ \text{C}$.

Os experimentos também foram realizados em meio alcoólico, com a finalidade de diminuir o grau de dissociação do HCl. Observando a forma gráfica dos valores de k versus concentração de HCl na figura 4.4 verificamos, em ambos os casos, que a dissolução química ocorre quando a concentração de HCl excede um certo valor crítico. A velocidade é fortemente dependente da concentração e se torna muito baixa em concentrações menores do que 5M. Notamos ainda que os valores das constantes de velocidade para os *etchings* com HCl em meio alcoólico, são sempre superiores aos obtidos para os *etchings* em meio aquoso, exceto nas

concentrações mais altas (10 e 11M) onde, considerando-se os intervalos de confiança, esses valores praticamente se igualam. Esses fatos voltam a indicar que a velocidade do *etching* depende do grau de dissociação das moléculas de HCl. Assim, o grau de dissociação do HCl⁽¹¹⁾ nas concentrações utilizadas, também foi relacionado com os valores de k obtidos nos *etchings* em meio aquoso (fig. 4.5).

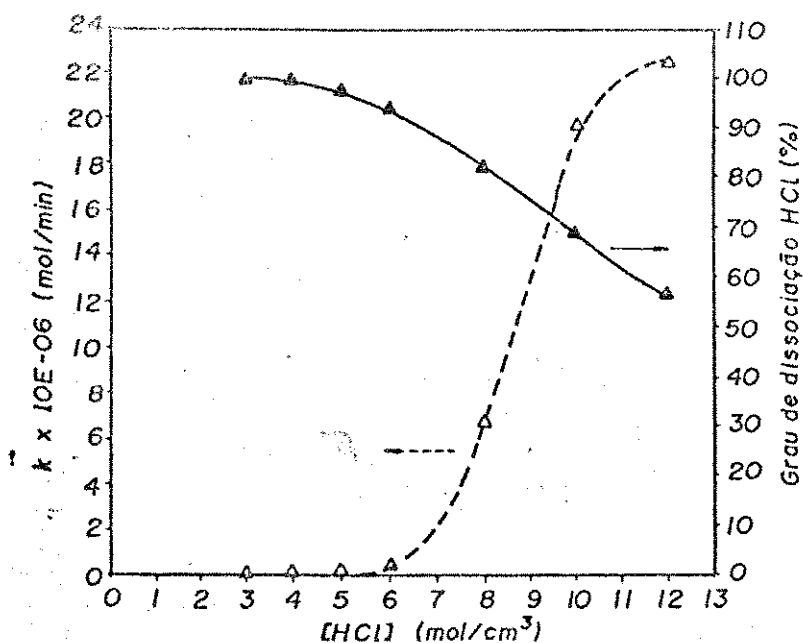


Fig. 4.5. Variação da constante de velocidade de reação (Δ) e do grau de dissociação do HCl ($\blacktriangle$) em função da concentração de HCl em meio aquoso.

Notamos claramente, na figura 4.5 que, à medida que a concentração de HCl aumenta, o grau de dissociação das moléculas de HCl diminui e a constante de velocidade de reação aumenta, ou

seja, o poder de ataque químico é inversamente proporcional à porcentagem de HCl dissociado na solução.

Voltando ao gráfico da figura 4.4 (A), distinguimos basicamente três regiões que diferem no comportamento de k com a concentração de HCl. Para cada uma dessas regiões, procuramos um modelo matemático aproximado que definisse esse comportamento e, chegamos às seguintes equações:

$$[\text{HCl}] \leq 6\text{M} \quad \rightarrow \quad k = [e^{2,38c} \times 2,233 \times 10^{-7}]10^{-6} \quad (\text{I})$$

$$6\text{M} < [\text{HCl}] < 10\text{M} \quad \rightarrow \quad k = [5,699c - 37,933]10^{-6} \quad (\text{II})$$

$$[\text{HCl}] \geq 10\text{M} \quad \rightarrow \quad k = [1,433c + 5,068]10^{-6} \quad (\text{III})$$

onde c = concentração da solução de ataque.

Portanto, a constante de velocidade de reação (k) apresenta um aumento aparentemente exponencial com o aumento da concentração de HCl até 6M. A partir de 6M, o comportamento de k em função da $[\text{HCl}]$ passa a ser linear. Constatamos, no entanto, que a inclinação das retas acima e abaixo de 10M não é a mesma. O aumento de k com o aumento da concentração da solução de ataque é mais pronunciado na região entre 6 e 10M. Acima de 10M, a inclinação da reta é, aproximadamente, 4 vezes menor e os valores de k , nessa região, são mais próximos (Tab.4.3).

Todo esse comportamento também é explicado pela relação entre o poder de ataque químico e o grau de dissociação das moléculas de HCl. Observando a figura 4.5, notamos que até 6M a porcentagem de moléculas de HCl dissociadas é elevada ($> 90\%$) e, apesar do poder de ataque aumentar exponencialmente com o aumento da concentração de HCl, o seu efeito é quase imperceptível em virtude da pequena ordem de grandeza de k . Entre 6 e 10M, o grau de dissociação de HCl varia muito, ficando entre 92% e 68% respectivamente, justificando o significativo aumento dos valores de k em função do aumento da $[\text{HCl}]$. Acima de 10M, não é grande a

variação do grau de dissociação (68% a 56%) e, conseqüentemente, os valores de k são próximos.

Estendemos o mesmo tratamento aos *etchings* realizados em meio alcoólico onde, observando o gráfico de k x $[HCl/EtOH]$ (fig.4.4B), distinguimos duas regiões de comportamento distintos, representadas pelas equações a seguir:

$$[HCl] \leq 6M \quad \rightarrow \quad k = (e^{1.44c} \times 2,813 \times 10^{-4})10^{-6} \quad (IV)$$

$$[HCl] > 6M \quad \rightarrow \quad k = (4,476c - 26,399)10^{-6} \quad (V)$$

Através destas equações, constatamos novamente o comportamento aparentemente exponencial da constante de velocidade de reação, nos *etchings* com soluções com concentração até 6M. No entanto, em meio alcoólico, o aumento exponencial é cerca de 1000 vezes maior em relação ao mesmo *etching* em meio aquoso. Isso se deve à menor porcentagem de dissociação do HCl em etanol. Acima de 6M, o comportamento de k em função da $[HCl/EtOH]$ se torna linear e, embora o valor da inclinação seja menor do que o obtido na equação II, o valor da constante de proporcionalidade também é menor, resultando em valores de k maiores do que os obtidos nos *etchings* em meio aquoso. Acima da concentração 10M, os valores de k em ambos os meios, se igualam, devido à pequena diluição das soluções, o que faz com que a porcentagem de HCl dissociado seja praticamente a mesma, em meio aquoso e alcoólico. Portanto, o efeito de aumentar a constante de velocidade de reação através da diminuição do grau de dissociação do HCl em meio alcoólico, só é viável em soluções com concentração inferior a 10M.

Assim, o modelo matemático, mesmo que aproximado, do comportamento da constante de velocidade da reação em função da concentração da solução de ataque é muito importante por permitir o planejamento do *etching*. Dessa forma, o processo de *etching* vai deixando de ser baseado em tentativa e erro, adquirindo um comportamento previsível.

Também confirmamos, nesse caso, que a dissolução do InP é determinada pela concentração molecular de HCl. Esta hipótese já foi confirmada estatisticamente, como verificamos nas tabelas 4.3 e 4.4, onde obteve-se, como era esperado, o menor coeficiente de determinação para o *etching* com solução de HCl 3M. Isto significa que, para essa concentração, a variação do número de moles de InP é explicada somente em 79,3 % pela variável tempo e, conseqüentemente, a reação de dissolução também é influenciada por outras variáveis. A mesma comparação, entre o poder de ataque químico e a porcentagem de HCl dissolvido na solução, não pode ser feita com os resultados de *k* para os *etchings* com HCl em meio alcoólico, devido à pouca informação existente na literatura, a respeito do comportamento do HCl em meio não aquoso.

4.2.3. - Efeito da temperatura sobre a velocidade de reação

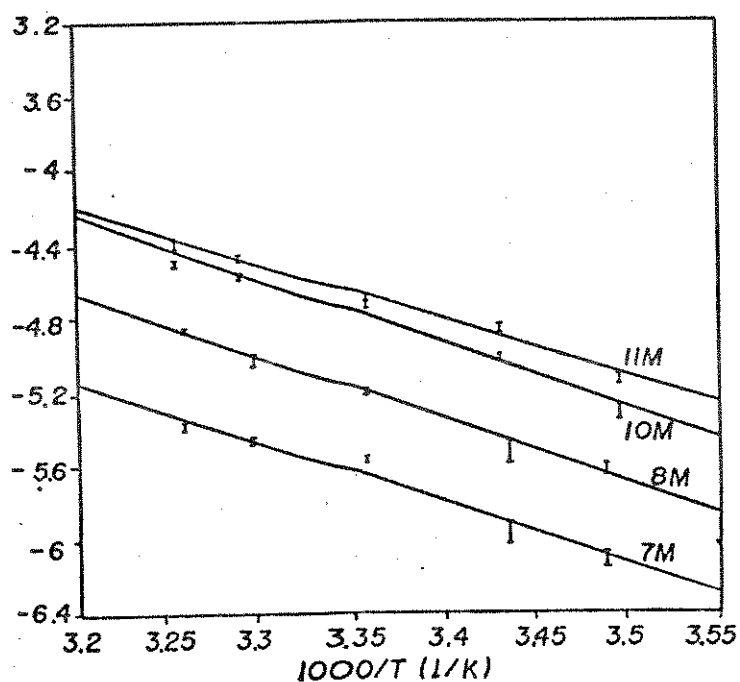
Como para a maioria das reações químicas, a velocidade do *etching* químico também depende da temperatura. Essa dependência da constante de velocidade de reação com a temperatura em que foram realizados os *etchings*, é mostrada na figura 4.6, para várias concentrações em meio aquoso e etanólico. A dissolução do InP, nessas situações, está de acordo com a equação de Arrhenius^(7, 12, 13):

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

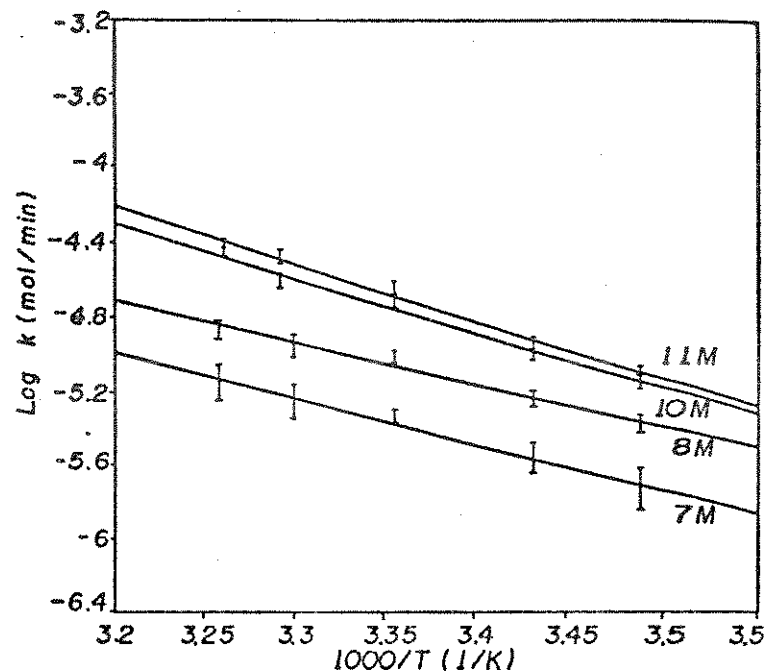
onde A é uma constante frequentemente chamada de *fator de frequência*, R é a *constante dos gases*, T é a *temperatura absoluta* e *E_a* é conhecida como *energia de ativação*, sendo uma quantidade puramente empírica, derivada de medidas macroscópicas.

De acordo com Arrhenius, a equação acima indica que as moléculas devem adquirir uma certa energia crítica *E_a* antes de poder reagir. Assim, a imagem que podemos ter da energia de

ativação é a de uma barreira ou montanha de potencial, que deve ser subida para que o sistema atinja o estado ativado.



(a)



(b)

Fig. 4.6. Gráfico de Arrhenius: $\log k$ vs $10^3/T$, para etching em meio aquoso (a) e em meio alcoólico (b).

Assim, o valor da inclinação (β_1) das retas obtidas no gráfico de $\log k$ versus T^{-1} nos permitiu calcular a energia de ativação da reação de dissolução do InP, para cada solução de ataque utilizada, através da relação:

$$\log k = -(\beta_1/T) \times 10^3 + b$$

$$\log k = -(E_a/2,303RT) \times 10^3 + \log b'$$

$$E_a = 2,303 \times \beta_1 \times R \quad (R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

Nas tabelas 4.5 e 4.6 são apresentados os valores da energia de ativação e da análise de regressão.

Tab. 4.5. Valores da energia de ativação para os etchings com HCl em meio aquoso.

[HCl] mol cm ⁻³	(Ea ± ICo,95) x 10 ⁻⁶ kJ mol ⁻¹	Coef. Det. R ² (%)	Correlação r
7	63,26 ± 19,85	97,16	0,9857
8	65,14 ± 11,52	99,08	0,9954
10	64,25 ± 18,23	97,67	0,9883
11	57,51 ± 11,33	98,86	0,9943

Tab. 4.6. Valores da energia de ativação para os etchings com HCl em meio etanólico.

[HCl/EtOH] mol cm ⁻³	(Ea ± ICo,95) x 10 ⁻⁶ kJ mol ⁻¹	Coef. Det. R ² (%)	Correlação r
7	48,34 ± 8,02	99,19	0,9959
8	43,71 ± 11,34	98,04	0,9902
10	55,99 ± 8,93	99,25	0,9962
11	59,66 ± 10,67	99,06	0,9953

Comparando, na figura 4.8, os valores da energia de ativação para os *etchings* realizados em meio aquoso e alcoólico, notamos que a energia de ativação das reações de ataque químico em meio aquoso é sempre maior do que a obtida em meio alcoólico, exceto para o *etching* em HCl 11M, onde os valores praticamente se

igualaram. Portanto, mais uma vez, torna-se evidente que o *etching* é favorecido no meio reacional que promove menor dissociação do HCl como, no caso, o etanol.

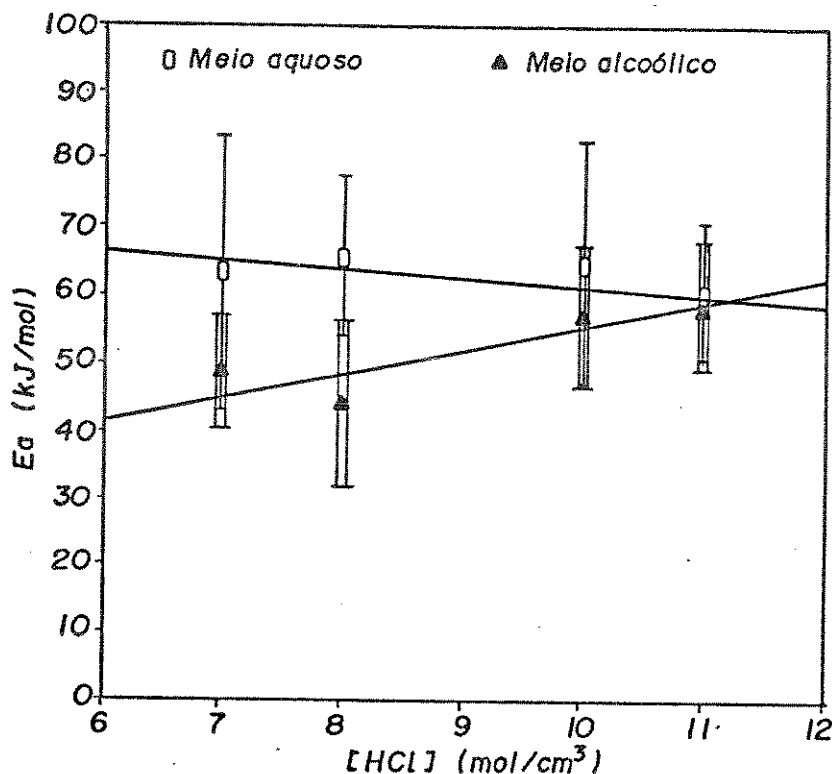


Fig. 4.8. Energia de ativação para os *etchings* com soluções de HCl em meio aquoso (□) e etanólico (▲).

4.3 - Controle da velocidade de reação

A velocidade na qual os semicondutores III-V são dissolvidos através de qualquer mecanismo de *etching*, depende de vários fatores. A velocidade pode, por exemplo, ser determinada inteiramente pela cinética da reação na superfície do semiconductor. Neste caso, o material se dissolve tão rápido quanto suas propriedades químicas permitem e, não há problema com respeito à provisão de reagentes para a superfície, ou a remoção

dos produtos dela. Contudo, se a velocidade da reação for muito alta, o parâmetro determinante da velocidade pode ser a transferência de massa na solução (difusão)⁽¹⁴⁾. O processo químico é tão rápido que a convecção e a difusão não mantêm uma apreciável concentração de reagentes na interface, sendo usual assumir que há uma camada adjacente à superfície do sólido, na qual o reagente é consumido⁽¹⁵⁾.

Consta na literatura⁽¹⁶⁾, que os processos controlados cineticamente têm energia de ativação da ordem de 40 kJ mol⁻¹, enquanto que, os processos controlados por difusão têm energia de ativação consideravelmente menor, sendo por volta de 18 kJ mol⁻¹. Dessa forma, medidas da energia de ativação das reações de dissolução resultam em informações sobre a etapa determinante da velocidade nos processos de *etching*. Como os valores obtidos nos nossos experimentos são superiores a 40 kJ mol⁻¹, concluímos que o *etching* de InP com HCl, em meio aquoso e alcoólico, é cineticamente controlado.

O controle da velocidade de reação também determina o perfil de ataque resultante do *etching* em regiões pré-determinadas, na superfície do semiconductor. No entanto, por se tratar de um enfoque microscópico, este aspecto será abordado no capítulo 7.

Referências

- (1) B.A. Irving, *"The Electrochemistry of Semiconductors"*, cap.6, Academic Press, London e New York (1962).
- (2) H. Gerischer e I. Wallem-Mattes, *Z. Phys. Chem. N.F.*, **64**, 187 (1969).
- (3) H. Gerischer e W. Mindt, *Electrochim. Acta*, **13**, 1329 (1968).
- (4) S. Adachi e H. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1342 (1981).
- (5) P.H.L. Notten, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2641 (1984).
- (6) T. Kambayash, C. Kitahara e K. Iga, *Jap. J. Appl. Phys.*, **19**, 79 (1980).
- (7) R.S. Stephen, S.A. Rice e J. Ross, *"Physical Chemistry"*, cap.29 e 30, John Wiley and Sons, New York (1980).
- (8) S. Weisberg, *"Applied Linear Regression"*, 2ª ed., John Wiley and Sons, New York (1985).
- (9) J.O. Rawlings, *"Applied Regression Analysis"*, Wadsworth and Brooks, Pacific Grove (1988).
- (10) J. Leal, *"Tabelas Estatísticas"*, 6ª ed., Criar Edições, Curitiba (1986).
- (11) W. Kangro, *Z. Phys. Chem.*, **32**, 273 (1962).
- (12) R.B. Heimann, *J. Mat. Sci.*, **19**, 1314 (1984).
- (13) B. Schwartz e H. Robbins, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 365 (1961).
- (14) J.J. Kelly, J.E.A.M. van den Meerakker, P.H.L. Notten e R.P. Tijburg, *Phil. Tech. Rev.*, **44**, 61 (1988).

- (15) B. Tuck e A.J. Baker, *J. Mat. Sci.*, 8, 1559 (1973).
- (16) P.H.L. Notten, J.E.A.M. van den Meerakker e J.J. Kelly,
"Etching of III-V Semiconductors", Elsevier Science, New
York (1991).

Capítulo 5

DESBASTE QUIMICO DE SUBSTRATOS DE InP

5.1 - Introdução

Neste capítulo consideraremos a aplicação do *etching* químico no desbaste de substratos de InP. Muitos dispositivos optoeletrônicos requerem substratos relativamente finos (com espessura menor do que 200 μm) devido às vantagens obtidas na dissipação do calor, que pode ser removido mais efetivamente do dispositivo através de um substrato fino. Além disso, a separação dos dispositivos pela clivagem ao longo dos planos cristalográficos preferenciais é facilitada se eles são fabricados sobre substratos finos⁽¹⁾. Mas, como a manipulação de pedaços finos de InP é difícil, devido à natureza extremamente quebradiça deste material, os dispositivos são primeiramente fabricados sobre substratos espessos (400 a 500 μm), que são afinados somente numa das etapas finais do processo.

O desbaste mecânico, utilizando uma fina pasta de alumina, é tipicamente usado para reduzir a espessura de *wafers*⁽²⁾, no entanto, esse processo tem várias desvantagens. Devido ao uso da pasta de alumina, este procedimento é considerado como um "processo sujo" e deve ser realizado fora da área limpa do laboratório. A montagem imprópria do *wafer* para o desbaste pode introduzir defeitos na forma de cunha, que afetarão drasticamente o rendimento do processamento do dispositivo. Se o abrasivo alcançar o topo da superfície do *wafer*, ele poderá danificar as áreas já processadas dos dispositivos, comprometendo também o rendimento. Além disso, *stress* interno é introduzido no substrato durante o desbaste mecânico podendo diminuir o desempenho do

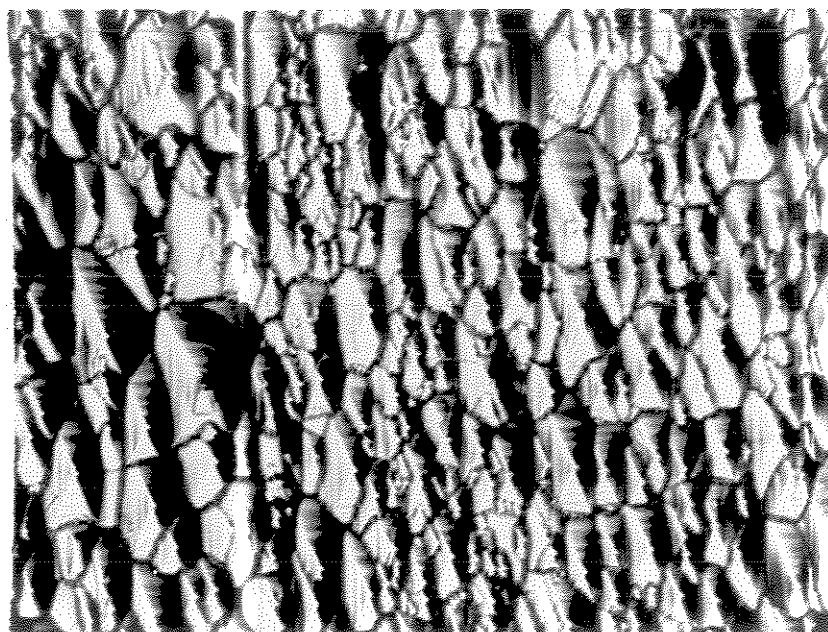
dispositivo. Um outro abrasivo utilizado no desbaste mecânico é a pasta de diamante, que também pode acarretar os mesmos problemas observados no uso da pasta de alumina.

Outra forma de desbaste, amplamente utilizada, é o desbaste químico-mecânico. Esta técnica consiste na utilização de uma solução de ataque químico e de uma máquina de polimento. Neste equipamento, um dos lados do cristal semicondutor é colocado paralelo ao disco rotatório e a solução de ataque, geralmente Bromo/Metanol, é gotejada entre o disco e o semicondutor. A cada intervalo de tempo, determinado pelo operador, a espessura do substrato é medida em um relógio comparador (micrômetro), até que se chegue à espessura desejada. Apesar deste tipo de desbaste resultar em superfícies espelhadas e uniformes, a sua maior desvantagem está no fato do seu processo ser baseado em tentativa e erro, até a obtenção de um substrato com espessura adequada, exigindo, portanto, muita experiência do operador na manipulação prolongada do substrato e na previsão do tempo de desbaste. Maiores detalhes do procedimento deste desbaste podem ser obtidos na seção 3.2.1, uma vez que ele foi utilizado no polimento da superfície (001) do InP.

Nesse contexto, procuramos utilizar o *etching* químico como um procedimento alternativo para o desbaste de substratos de InP. Muitos dos problemas descritos anteriormente foram reduzidos ou eliminados, uma vez que não são utilizados materiais abrasivos e a preparação e a limpeza dos substratos são processos simples. Outras vantagens da utilização do *etching* químico é o seu baixo custo e a possibilidade de realizar o processo inteiramente dentro de uma área limpa.

5.2 - Resultados e Discussão

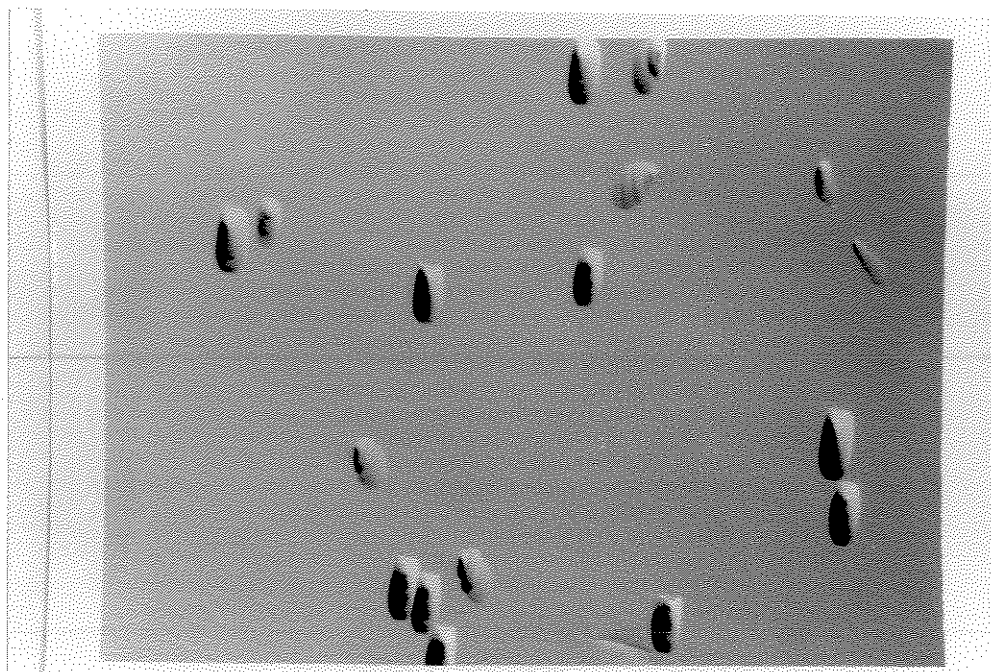
Nos *etchings* com HCl em meio aquoso e alcoólico a velocidade de ataque varia com as principais direções cristalográficas do InP resultando numa superfície extremamente rugosa, como podemos verificar na foto abaixo:



— = 200 μ m

Fig.5.1. Superfície do InP após 10 min de *etching* em solução de HCl 10M, a 25°C (aumento de 45x).

Com a adição de H_3PO_4 à solução de ataque, a viscosidade do meio aumenta e a superfície do InP, após o *etching*, se apresentou mais uniforme (fig. 5.2).



— = 200 μm

Fig.5.2. Superfície do InP após 10 min de etching em solução de $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (3:2), a 25°C (aumento de 45x).

Portanto, os *etchings* com $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (3:2), são os mais adequados ao desbaste químico, em relação aos *etchings* com HCl em meio aquoso ou alcoólico.

A velocidade do desbaste foi determinada em cinco pontos do cristal (quatro pontos nas laterais e um no centro) através da variação da espessura do cristal em função do tempo de *etching*. O intervalo de confiança de 95% foi calculado para cada ponto e através do maior valor do mínimo intervalo e o menor valor do máximo intervalo, chegamos a um intervalo de confiança que contém o valor da velocidade de desbaste do cristal, como exemplificamos a seguir, usando os dados da tabela 5.1.

Tab.5.1 - Valores da velocidade do desbaste químico (V_d) e dos respectivos intervalos de confiança ($IC_{(0,95)}$) para o desbaste químico do InP com solução de HCl/H₃PO₄ a 23° C.

Ponto	V_d ($\mu\text{m}/\text{min}$)	$IC_{(0,95)}$
P ₁	4,1343	[3,9375 ; 4,3311]
P ₂	4,2443	[4,0173 ; 4,4713]
P ₃	4,3029	[4,1832 ; 4,4226]
P ₄	4,4186	[4,2835 ; 4,5537]
P ₅	4,3600	[4,2202 ; 4,4998]

Observando os valores dos intervalos de confiança para cada ponto, temos:

- maior valor do mínimo intervalo = 4,2835
- menor valor do máximo intervalo = 4,3311

Portanto, a velocidade do desbaste químico a 23°C está contida no intervalo [4,2835 ; 4,3311] ou $V_d = 4,3073 \pm 0,0238$ $\mu\text{m}/\text{min}$.

A determinação da velocidade de desbaste se estendeu a outras temperaturas e os resultados estão sumarizados na tabela 5.2.

Tab. 5.2. Valores da velocidade de desbaste químico para o etching com $3\text{HCl}:2\text{H}_3\text{PO}_4$ em várias temperaturas.

T (°C)	IC(0,95)	Va $\pm$ IC(0,95) ($\mu\text{m}/\text{min}$)
15	[2,5529 ; 2,5588]	2,5559 $\pm$ 0,0029
20	[3,7070 ; 3,7367]	3,7219 $\pm$ 0,0149
23	[4,2835 ; 4,3311]	4,3073 $\pm$ 0,0238
25	[5,4988 ; 5,6086]	5,5537 $\pm$ 0,0549
30	[7,1202 ; 7,0294]	7,0748 $\pm$ 0,0454

Uma vez que as espécies reagentes são continuamente consumidas na reação, é necessário considerar de que modo essas espécies reagem e também, de que modo os produtos de reação são removidos da superfície do cristal. O mecanismo de transporte ocorre somente pela difusão das espécies através do líquido mas, como vimos na seção 4.3, o controle da velocidade de reação pode ser cinético ou por difusão. Com certeza, o melhor caminho para decidir se o processo é controlado cineticamente ou por difusão, é através do cálculo da sua energia de ativação. Assim, com os valores da velocidade de desbaste em várias temperaturas, fornecidos na tabela 5.1., construímos um gráfico linear (Fig. 5.3) com o $\log V_a$ versus T^{-1} , cuja inclinação da reta (β_1) permitiu o cálculo da energia de ativação. O intervalo de confiança de 95% também foi determinado segundo valores fornecidos pela tabela de análise de regressão (Tab. 5.2). Em virtude do pequeno valor do intervalo de confiança determinado para as várias temperaturas em que foram realizados os desbastes químicos, as barras de erro não aparecem no gráfico da figura 5.3, estando contidas no ponto.

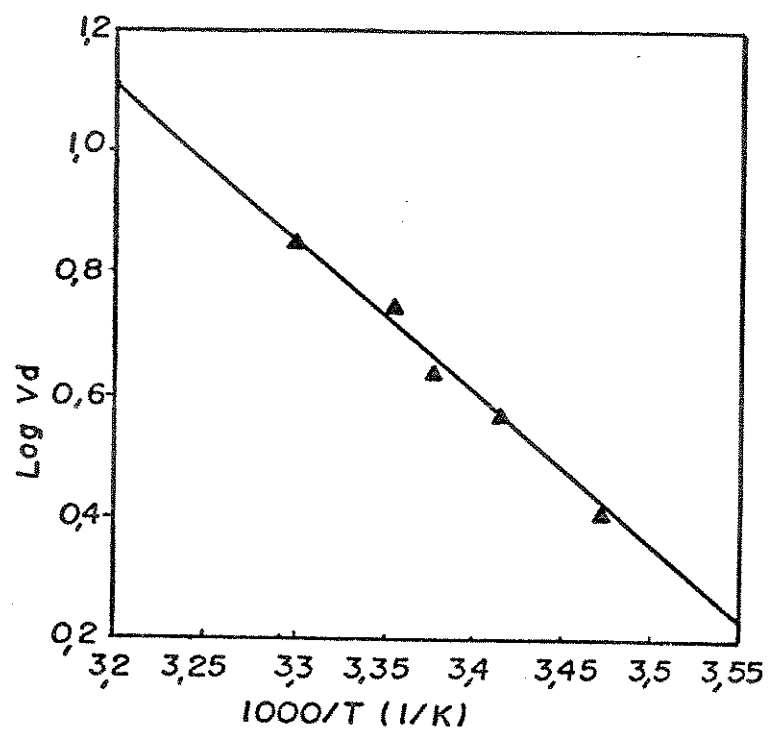


Fig.5.3. Gráfico de Arrhenius: $\log V_d$ versus T^{-1} para o desgaste químico de InP com solução de HCl/H₃PO₄ (3:2)

Tab. 5.2 *Análise de Regressão*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:EADESB LABEL: DETERMINACAO DA ENERGIA DE ATIVACAO
 NUMBER OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

 DESBASTE QUIMICO

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	1000/T	3.383800	.064150
DEP. VAR.:	log Vd	.641360	.168660

DEPENDENT VARIABLE: log Vd

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
1000/T	-2.610702	.179528	-14.542	.00071
CONSTANT	9.475453			

STD. ERROR OF EST. = .023033

r SQUARED = .986012
r = -.992981

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.112193	1	.112193	211.471	7.051E-04
RESIDUAL	.001592	3	.000531		
TOTAL	.113785	4			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
1	.408	.411	-.003596	*
2	.571	.565	.005672	*
3	.634	.657	-.022302	*
4	.745	.714	.030662	*
5	.850	.860	-.010437	*

Como vimos na seção 4.2.3:

$$E_a = 2,303 \times \beta_1 \times R \quad (R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$E_{ad} = 49,99 \pm 10,93 \text{ kJ mol}^{-1}$$

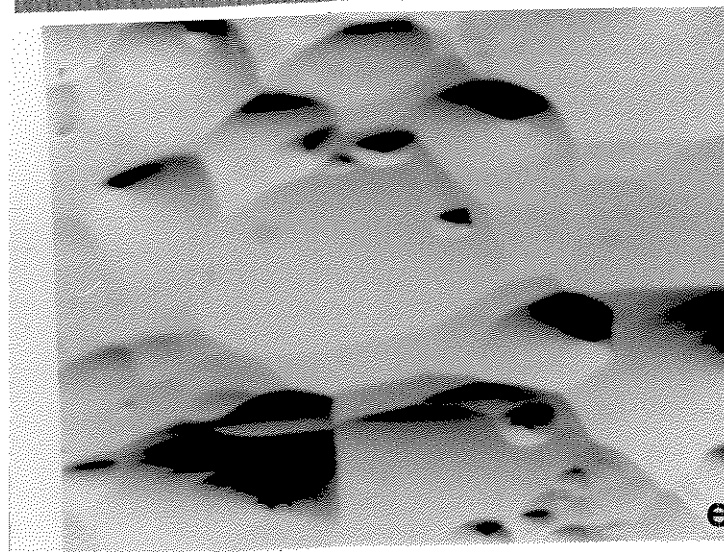
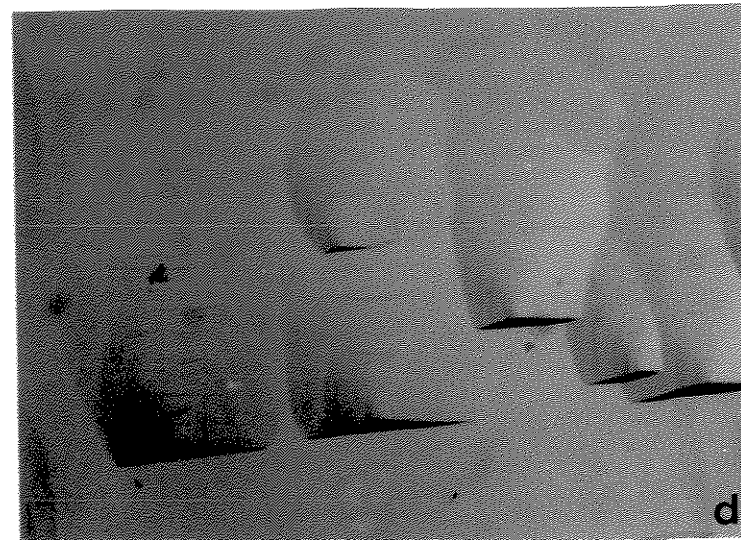
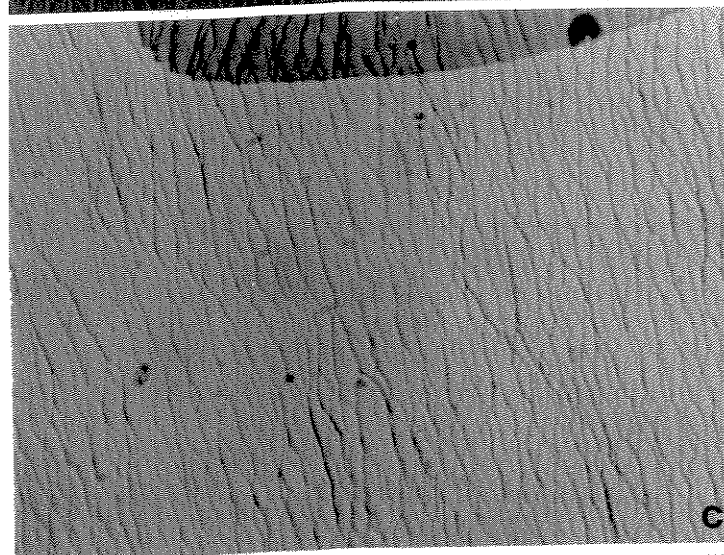
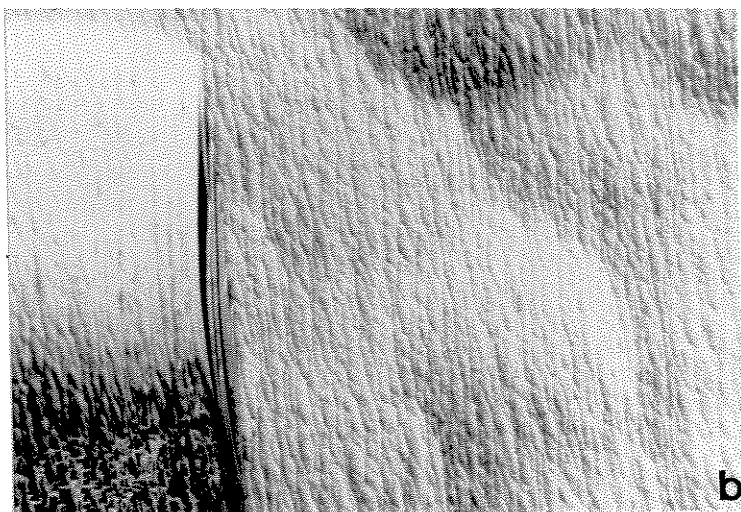
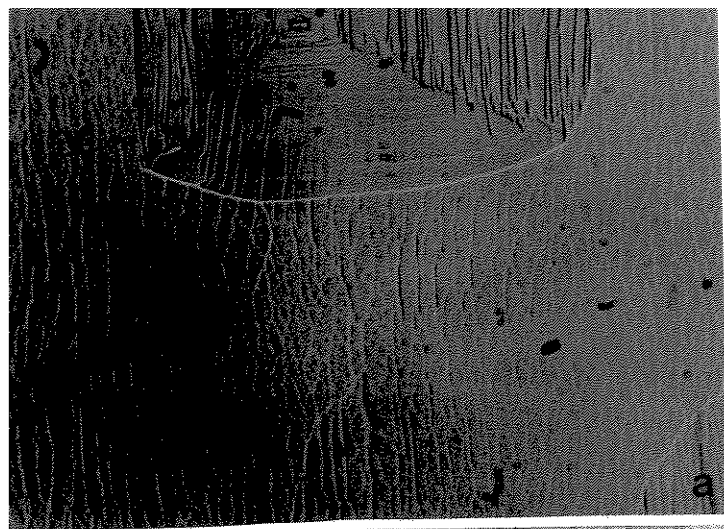
Este valor de energia de ativação indica que, da mesma forma que os *etchings* com HCl em meio aquoso e alcoólico, o desbaste químico com $3\text{HCl}:2\text{H}_3\text{PO}_4$ também é controlado cineticamente.

A determinação do controle da reação de dissolução é importante, pois implica na previsão do comportamento do sistema. Por exemplo, se um *etching* é controlado por difusão, sua energia de ativação é baixa e sua velocidade é relativamente insensível às variações de temperatura⁽³⁾. Isto pode ser uma vantagem quando há necessidade de um processo de *etching* altamente reproduzível. Um processo controlado cineticamente, por outro lado, requer um controle de temperatura muito maior. Variações na velocidade de *etching* de um sistema controlado por difusão, podem ser obtidas pela adição de um líquido à solução de ataque, tornando-a mais viscosa⁽³⁾. O mesmo não ocorre num sistema controlado cineticamente. A agitação da solução de ataque também pode alterar a velocidade de dissolução do semicondutor. No entanto, o efeito sobre um processo controlado por difusão é, em geral, diferente daquele provocado num processo controlado cineticamente. Enquanto num *etching* controlado por difusão, a agitação acarreta um aumento na velocidade de ataque, comprovamos experimentalmente que a agitação praticamente não altera a velocidade de ataque no processo com controle cinético uma vez que, obtivemos uma $V_a = 4,880 \text{ } \mu\text{m/min}$ para o desbaste químico com agitação a 23°C , enquanto $V_a = 4,307 \pm 0,0238 \text{ } \mu\text{m/min}$ para o sistema sem agitação, na mesma temperatura de *etching*. Este resultado já era esperado pois, num processo controlado cineticamente, não há problemas para suprir a superfície do

semicondutor com reagentes: a dissolução só depende da reação química na superfície. Além disso, as reações de dissolução que, como esta, produzem bolhas na superfície do semicondutor, têm nesta forma, o modo "natural" mais efetivo de agitação do líquido. Se a liberação das bolhas é vigorosa, é improvável que qualquer forma de agitação, aplicada externamente, produza um efeito comparado com a agitação natural do sistema⁽³⁾.

5.2.1 - Análise da superfície do InP após o desbaste químico

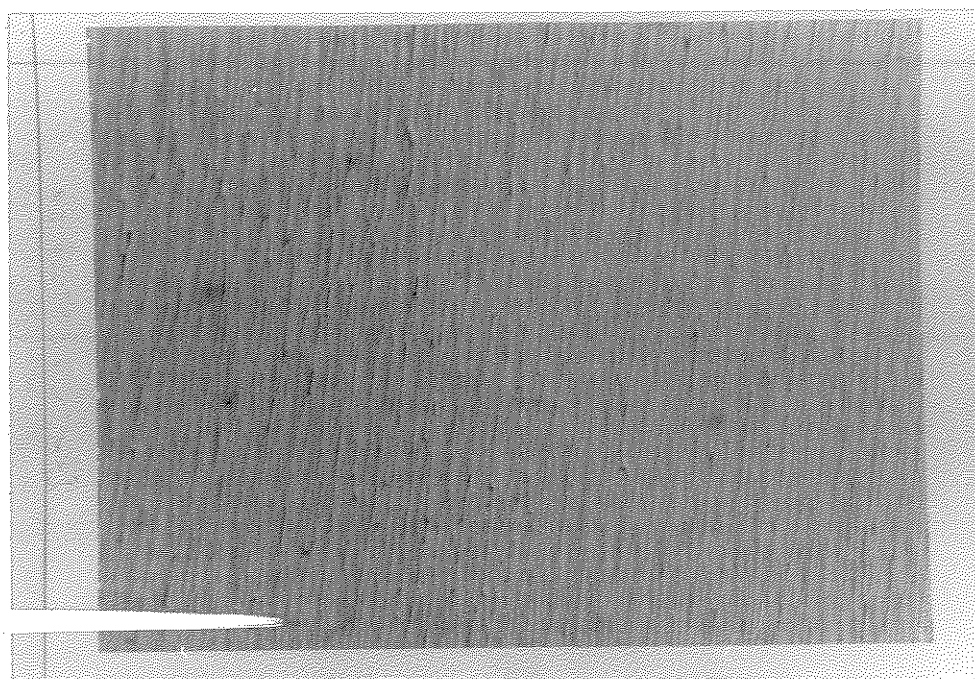
Paralelamente à determinação da velocidade e da energia de ativação do desbaste químico, a superfície de cada amostra foi observada e fotografada no microscópio óptico, devido à importância da obtenção de superfícies planas e uniformes. Algumas soluções de ataque tornam a superfície do semicondutor opticamente plana. Muitas superfícies produzidas por desbaste químico, contudo, revelam defeitos que são visíveis ao microscópio. Defeitos como discordâncias, microprecipitados e falhas de sequência⁽⁴⁾ constituem regiões no sólido com distúrbios cristalográficos. Em geral, a energia livre de Gibbs em áreas estressadas ou nas quais a continuidade do retículo cristalino é interrompida, é diferente em relação à energia da vizinhança do cristal perfeito⁽⁴⁾. Consequentemente, a dissolução não se dará com a mesma velocidade em todo o cristal e os defeitos cristalográficos serão revelados com maior ou menor intensidade, de acordo, principalmente, com a qualidade do cristal semicondutor e com a solução de ataque utilizada. A revelação de defeitos também pode ser pronunciada nos sistemas em que ocorre violenta formação de bolhas na superfície do cristal⁽³⁾. Neste tipo de reação, como é o nosso caso, grandes quantidades de semicondutor são removidas e a superfície se torna coberta com saliências ou com buracos (*pits*). A seguir, a sequência de fotos obtidas após o desbaste químico com solução de HCl/H₃PO₄ (3:2), em várias temperaturas, é apresentada.



— = 50 μm

Fig.5.4 - Fotos de microscopia óptica, com aumento de 180x, da superfície do InP após o desbaste químico com solução de $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (3:2) em várias temperaturas de etching: (a) 15°C, (b) 20°C, (c) 23°C, (d) 25°C e (e) 30°C.

Nestas fotos, verificamos o aparecimento de defeitos, ondulações e estrias, com maior ou menor intensidade, em todas as superfícies dos cristais após o desbaste químico, independente da temperatura em que foram realizados os *etchings*. Uma superfície mais uniforme foi obtida após o desbaste químico realizado com agitação, onde não houve revelação de defeitos, apenas o aparecimento de estrias que só são observadas com aumento de 450 vezes, como pode-se observar na figura 5.5.



— = 20 μm

Fig.5.5 - Foto da microscopia óptica, com aumento de 450x, da superfície do InP após desbaste químico realizado com agitação à temperatura ambiente ($\approx 23^\circ\text{C}$).

Neste caso, a agitação do sistema não teria a função de homogeneizar a solução, mas sim, a de diminuir o acúmulo de bolhas sobre a superfície do semiconductor, evitando que a velocidade de ataque nas regiões protegidas com bolhas fosse

menor do que a velocidade de ataque nas regiões expostas diretamente à solução de *etching*. Mas, em virtude deste experimento não ter sido repetido várias vezes, com amostras iguais, não temos condições de afirmar que o desbaste realizado com agitação resulte sempre em cristais com superfícies mais uniformes. Realizamos ainda, outros testes com o objetivo de reduzir a concentração de bolhas sobre a superfície do InP, através da adição de um agente tenso-ativo (Triton X-100) à solução de ataque. Os cristais foram fotografados no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e, mais uma vez, verificamos a presença de saliências em toda a superfície do cristal (Fig. 5.6), com aumento de 200 vezes.

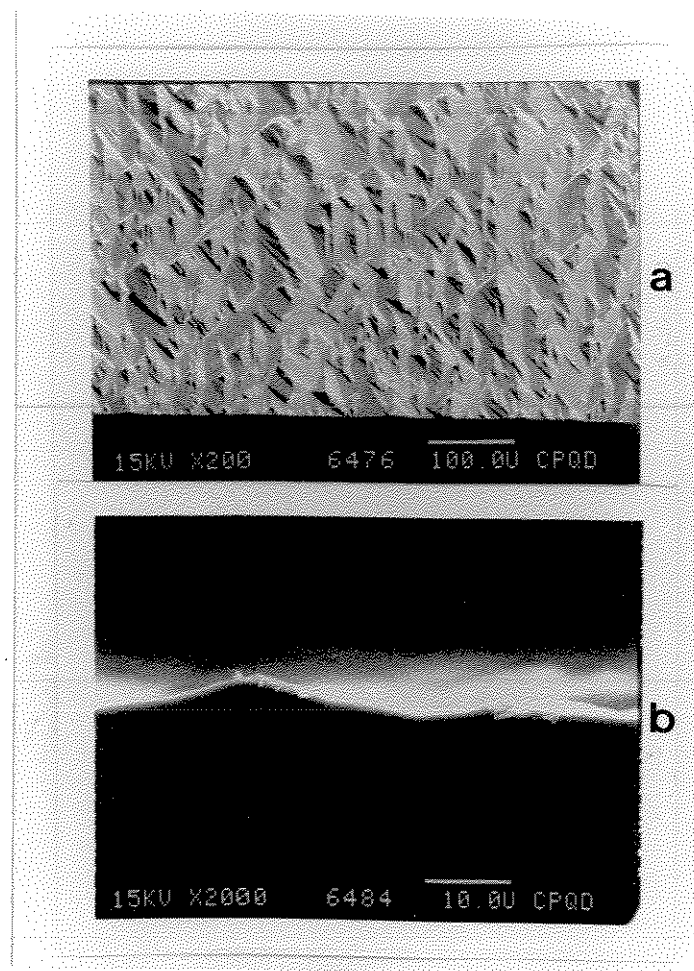


Fig.5.6 - *Fotografias no MEV, mostrando a superfície do InP após desbaste químico com solução de HCl/H_3PO_4 (3:2) contendo o agente tenso-ativo Triton X-100 (a). Em (b) pode-se constatar, através da observação da lateral do cristal, a pequena variação de espessura que os defeitos revelados pelo desbaste, introduzem no cristal.*

Assim, apesar dos nossos experimentos não serem suficientes para determinar as melhores condições para a obtenção de

superfícies mais uniformes após o desbaste químico, eles permitiram a determinação das taxas de ataque em várias temperaturas. Com esses dados, é possível calcular o tempo de *etching* necessário para desbastar o cristal até a espessura desejada, geralmente $90 \pm 5 \mu\text{m}$, evitando que o cristal seja muito manipulado durante esta etapa do seu processamento. Esta é uma grande vantagem do desbaste químico em relação ao desbaste químico-mecânico, onde a espessura desejada é atingida através de tentativa e erro, ou seja, a cada curto período de desbaste a espessura do cristal tem que ser medida. Este fato também exige experiência do operador ao passo que, no desbaste químico, após o cálculo do tempo de *etching*, somente o cuidado na manipulação do cristal é exigido do operador.

Portanto, chegamos à conclusão que, apesar da necessidade de aprofundar o estudo, o desbaste químico se mostra adequado ao propósito de reduzir a espessura dos cristais de InP e, até mesmo a revelação de defeitos passou a ser uma vantagem, uma vez que tornou a superfície do cristal mais propícia para posterior metalização e soldagem do contato ôhmico, aumentando a aderência entre o metal e a superfície do semiconductor.

Referências

- (1) S. Aytac, A. Schlachetzki e H.J. Prehn, *J. Mat. Sci. Let.*, 2, 447 (1983).
- (2) J.M. O'Connor, E.F. Dvorsky, H.S. Hier e W.P. Reif, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 190 (1988).
- (3) B. Tuck, *J. Mat. Sci.*, 10, 321 (1975).
- (4) P.H.L. Notten, J.E.A.M. van den Meerakker e J.J. Kelly, *"Etching of III-V Semiconductors"*, Elsevier Science, New York (1991).

Capítulo 6

PERFIS DE ATAQUE

1 - Introdução

O comportamento macroscópico do *etching* químico a cristais de InP, com soluções de HCl, foi descrito nos capítulos 4 e 5 onde, tanto o mecanismo como a cinética do *etching* foram investigados. Quando, porém, o ataque químico é direcionado a determinadas regiões do semiconductor, através da proteção da superfície com uma camada fina e impermeável de resiste, perfis de ataque são obtidos na escala de microns e este tipo de *etching* é denominado "microscópico".

A dissolução localizada para produzir perfis de ataque bem definidos, como "mesas" ou "V", é uma etapa muito importante no processamento de dispositivos optoeletrônicos. Os principais fatores que determinam o perfil de ataque são: a natureza e composição da solução de ataque, a temperatura e o tempo de *etching* e a agressividade química da solução através da máscara de fotorresiste. Do ponto de vista tecnológico contudo, é necessário analisar ainda a qualidade da superfície atacada, bem como o fator de *etch* (determinado pela razão entre a profundidade do canal e a distância de ataque lateral em baixo do filme de resiste). Todos esses fatores foram verificados experimentalmente e os resultados são apresentados a seguir.

6.2 - Resultados e Discussão

Vários autores têm demonstrado que a velocidade do *etching* macroscópico em várias planos dos compostos III-V, numa mesma solução de ataque, difere significativamente^(1,2). Em geral, a velocidade no plano (111)A é muito maior do que no plano (111)B, onde A e B representam os elementos do grupo III e V, respectivamente. Portanto, tanto os planos opostos (111) e ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), como as direções opostas [111] e [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] têm propriedades físicas e químicas diferentes⁽³⁾. Esta anisotropia é decorrente da polaridade cristalográfica <111> do cristal, e foi observada na prática através da obtenção de perfis de ataque diferentes nas direções [110] e [$\bar{1}\bar{1}0$] do InP.

Como foi comentado no final do capítulo 4, a cinética do *etching* macroscópico pode ser considerada na previsão da forma dos perfis de ataque próximos às margens do fotorresiste. Estruturas facetadas são esperadas quando a reação de dissolução do semiconductor é controlada cineticamente⁽⁴⁾. Por outro lado, perfis arredondados são decorrentes de uma reação de dissolução controlada por difusão.

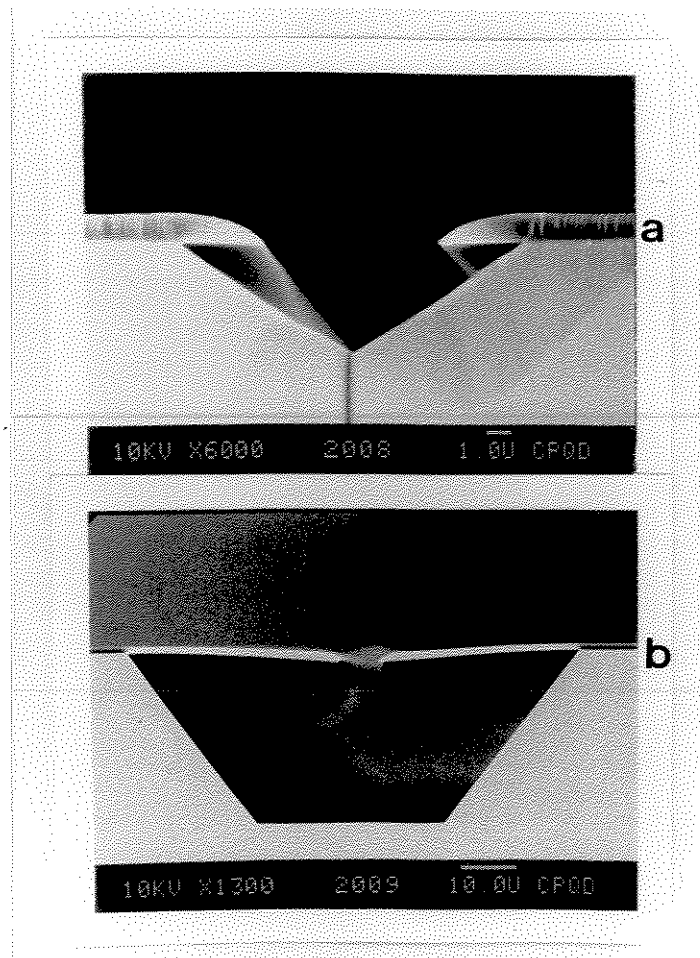
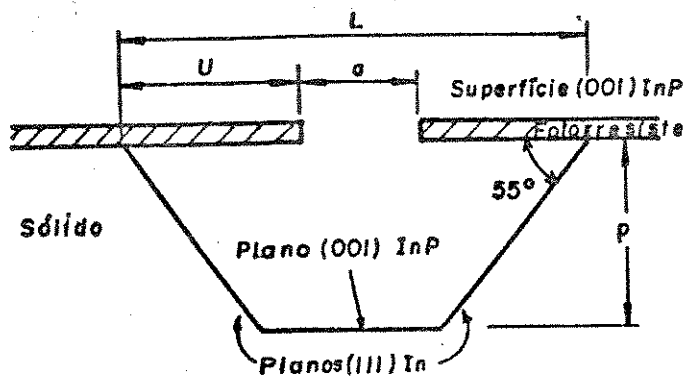
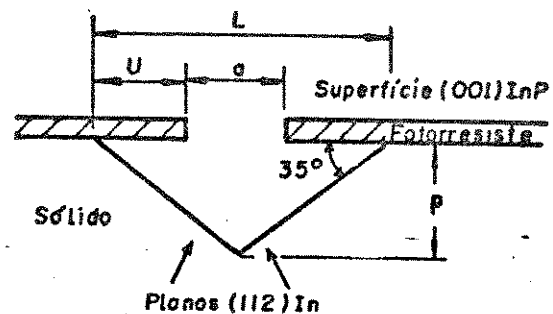


Fig. 6.1 - *Fotografias da MEV dos perfis de ataque nas direções a) $(\bar{1}10)$ e b) (110) . Etching de 3 min com HCl 11M à temperatura ambiente ($\approx 23^\circ\text{C}$).*



(a) $[110]$



(b) $[\bar{1}10]$

Fig. 6.2 - Representação dos ângulos e planos identificados nos perfis de ataque, após o etching com HCl e definição da profundidade do canal (P), do undercutting (U), da largura do canal (L) e da abertura da máscara de fotorresiste (a). $a = 5\mu\text{m}$ com resiste alinhado nas direções $[110]$ (a) e $[\bar{1}10]$ (b).

Está claro na figura 6.1, que a forma dos perfis de ataque varia com a rotação cristalográfica de 90° no eixo $[001]$ do cristal. Observamos, em ambos os casos, a revelação de estruturas facetadas, indicando que o etching de InP, com soluções de HCl é controlado cineticamente ao longo de todo perfil de ataque. No caso do plano de clivagem (110) (fig. 6.1 A), dois planos cristalográficos diferentes são revelados. A orientação da superfície do InP é (001) e esta orientação também foi atribuída ao plano revelado no fundo do canal, uma vez que, eles são paralelos. O outro plano que aparece no perfil de ataque na figura 6.1 A, forma um ângulo característico de aproximadamente 55° com a camada de fotorresiste. Como o fotorresiste que cobre a

superfície (001)InP foi alinhado com orientação [110], este plano corresponde ao plano cristalográfico $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{In}^{(1)}$.

Na figura 6.1 B, observando o perfil de ataque na direção $(\bar{1}\bar{1}0)$, distinguimos dois planos com mesma inclinação, formando um ângulo de cerca de 35° com a superfície (001) do InP. Estes planos se encontram, dando ao perfil o formato de um V. A inclinação desses planos corresponde, por sua vez, ao plano cristalográfico $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})\text{In}^{(1)}$.

A identificação dos planos revelados pelo *etching* foi feita através da comparação entre os ângulos medidos nas fotografias do MEV, com os ângulos teóricos dos planos do cristal. Como vimos, os planos identificados correspondem aos planos cristalográficos $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}\text{In}$ e $\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}\text{In}$ que formam, em princípio, um ângulo de $54^\circ 44'$ e $35^\circ 16'$, respectivamente, com respeito ao plano (001). Os planos $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}\text{In}$ e $\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}\text{In}$ são normalmente revelados nos perfis de ataque do InP, em virtude dos átomos de fósforo da superfície $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ e $\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}$ serem mais reativos em comparação com os átomos de índio da superfície $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ e $\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}\}^{(3,5)}$. Os erros envolvidos nessa determinação podem ser atribuídos, principalmente, às distorções nas observações feitas com amostras desalinhadas em relação ao feixe de elétrons no microscópio eletrônico de varredura. Na figura 6.2 são apresentados, esquematicamente, os ângulos e os planos indentificados nos respectivos perfis de ataque da figura 6.1.

6.2.1 - Efeito da composição do *etching* nos perfis de ataque.

É óbvio que as características do *etching* são fortemente afetadas pela composição da solução de ataque. Neste estudo, variamos a composição do *etching* através da diluição da solução de HCl 12M. Acompanhamos a variação das dimensões dos perfis de ataque medindo a profundidade do canal (P) e determinando o *undercutting* (U), que é definido como a metade da diferença entre a largura do canal (L) e a abertura da máscara de fotorresiste

(a) (figura 6.2). Todas as medidas foram feitas nas fotografias dos perfis de ataque obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura. A dependência da velocidade do *etching* com a concentração da solução de ataque, é mostrada na figura 6.3.

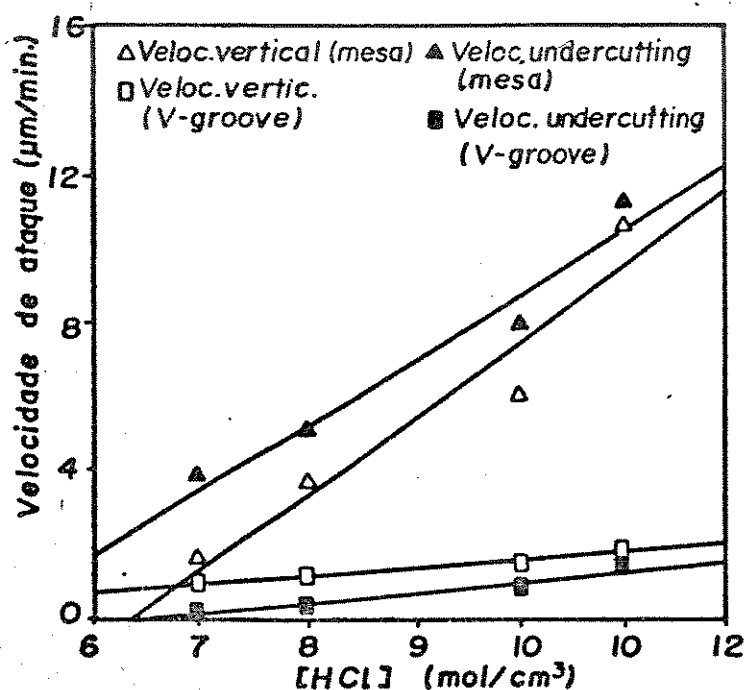


Fig. 6.3 - Variação da velocidade de *etching* em função da concentração da solução de HCl. Perfis observados na direção de clivagem [110] ("mesa": Δ e $\blacktriangle$) e $[\bar{1}\bar{1}0]$ ("V-grooves": $\square$ e $\blacksquare$). Etching de 2 min. em soluções de HCl 7, 8, 10 e 11M, à temperatura ambiente ($\approx 23^\circ\text{C}$).

Na figura 6.3 podemos observar que, tanto a velocidade de ataque como a velocidade de *undercutting*, nas duas direções ortogonais $[110]$ e $[\bar{1}10]$, são linearmente dependentes da concentração da solução de HCl. No entanto, esta dependência é mais pronunciada na direção $[110]$, como indica a inclinação das retas. Além disso, a velocidade de *undercutting* é sistematicamente maior, em relação à velocidade de ataque vertical, nos perfis do tipo "mesa", observados na direção $[\bar{1}10]$. Nos "V-grooves", formados na direção $[110]$, verifica-se o inverso, ou seja, a velocidade de ataque vertical é maior do que a velocidade de *undercutting*.

Os perfis de ataque também foram dimensionados para três diferentes tempos de *etching* a 25°C, e os resultados são apresentados nas tabelas 6.1 e 6.2 para os perfis do tipo "mesa" e "V-grooves", respectivamente. Constam das tabelas os valores da profundidade do canal e da extensão do *undercutting*. O fator de *etch* (profundidade/*undercut*)⁽⁶⁾, também foi calculado e pode ser utilizado para a obtenção de um perfil com dimensões pré-determinadas.

Tab. 6.1 - *Dimensões dos perfis de ataque obtidos na direção [110] ("mesa"), após etchings em diferentes tempos e com soluções de HCl 7, 8, 10 e 11M. Entre parênteses apresenta-se a média do fator de etch para cada concentração.*

[HCl] (mol/cm ³)	Tempo etching (min)	Prof.canal (μm)	Undercut (μm)	Fator Etch (P/U)
7	1	1,71	2,57	0,67
	2	2,92	7,50	0,39 (0,54)
	3,5	5,42	9,58	0,57
8	2	7,08	10,00	0,71
	3	15,00	15,83	0,95 (,82)
	4	15,00	18,33	0,82
10	1	9,37	8,13	1,15 (0,96)
	2	11,87	15,63	0,76
11	1	10,63	10,63	1,00
	2	21,25	22,50	0,94 (0,93)
	3	31,00	37,00	0,84

Tab. 6.2 - *Dimensões dos perfis de ataque obtidos na direção $[\bar{1}10]$ ("V-groove"), após etchings em diferentes tempos e com soluções de HCl 7, 8, 10 e 11M. Entre parênteses apresenta-se a média do fator de etch para cada concentração.*

[HCl] (mol/cm ³)	Tempo <i>etching</i> (min)	Prof.canal (μ m)	Undercut (μ m)	Fator <i>Etch</i> (P/U)
7	2	1,80	0,40	4,50
	3	2,40	0,40	6,00 (4,83)
	4	2,40	0,60	4,00
8	2	2,20	0,60	3,67
	3	2,40	0,80	3,00 (3,09)
	4	2,60	1,00	2,60
10	1	2,20	0,60	3,67
	2	2,80	1,60	1,75 (2,32)
	3	3,40	2,20	1,55
11	1	2,80	1,40	1,57
	2	3,60	2,60	1,39 (1,57)
	3	4,20	3,20	1,31

Analisando os valores do fator de *etch*, constatamos que, embora os resultados não sejam suficientes para estabelecer uma relação entre o fator de *etch* e o tempo de *etching*, eles demonstram, mais uma vez, a diferença de comportamento do *etching* nas direções ortogonais $[110]$ e $[\bar{1}10]$. Obtivemos na direção $[110]$ um fator de *etch* ≤ 1 em praticamente todos os tempos de *etching* e

em todas as concentrações de HCl utilizadas no ataque químico. Portanto, na direção $[110]$ a velocidade de *undercutting* é superior ou igual à velocidade de ataque vertical. Constatamos o inverso na direção $[\bar{1}10]$, onde obteve-se, em todos os casos, um fator de *etch* > 1 , indicando que a velocidade de ataque vertical é superior à de *undercutting*. Assim, a diferença na forma dos perfis de ataque nas direções $[110]$ e $[\bar{1}10]$ é atribuída à anisotropia do *etching*, isto é, ao ataque químico com diferentes velocidades nos vários planos cristalográficos do InP. Adachi e Kawaguchi⁽³⁾ atribuem o formato dos perfis de ataque aos planos cristalográficos onde o *etching* ocorre mais lentamente (planos de menor velocidade de ataque). Com base nessa informação, podemos dizer que o plano (001) determina a forma de "mesa" ao perfil observado na direção $[110]$ e que o plano $(\bar{1}\bar{1}2)$, por sua vez, determina o formato de "V" ao perfil da direção $[\bar{1}10]$ do cristal de InP.

Notamos ainda, na tabela 6.1, que com o aumento da concentração da solução de HCl, o fator de *etch* dos perfis tipo "mesa" também aumenta, sugerindo que o *etching* vai se tornando mais preferencial em soluções de HCl concentradas. Já na tabela 6.2, verificamos a diminuição do fator de *etch* com aumento da concentração da solução de HCl para os perfis tipo "V", indicando que as velocidades de ataque vertical e de *undercutting* tendem a se igualar, levando-nos a crer que após a formação do "V" suas dimensões não se alteram mais em função da variação do tempo de *etching* e da concentração da solução de ataque.

De um modo geral, é difícil racionalizar o fenômeno de *undercutting*. O efeito é, na maioria das vezes, atribuído ao gradual desprendimento da camada de fotorresiste que faz com que áreas cada vez maiores da superfície do semiconductor sejam expostas à solução de ataque. A separação do fotorresiste da superfície do InP pode ser precedida por uma perda gradual de aderência devido à reação entre a solução de HCl e o óxido nativo da superfície do InP^(6.7.8).

6.2.2 - Efeito da variação da temperatura nos perfis de ataque

Para investigar o efeito da variação da temperatura no perfil de ataque, fizemos alguns experimentos a 5, 15, 25 e 35°C com soluções de HCl 7, 8, 10 e 11M e tempo de *etching* = 1 min. A figura 6.4 ilustra a variação nas dimensões dos perfis de ataque com o aumento da temperatura.

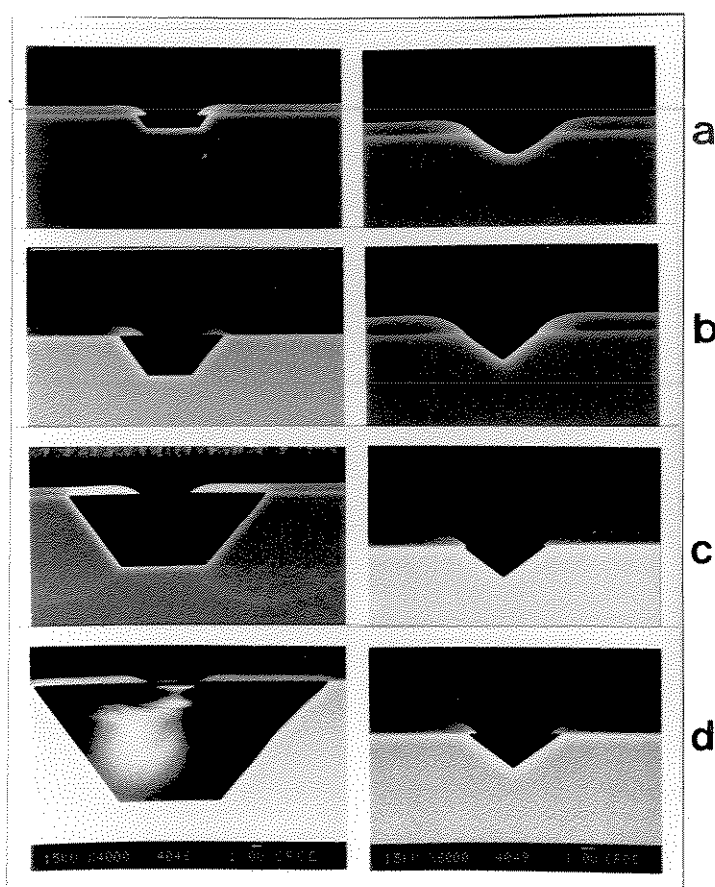
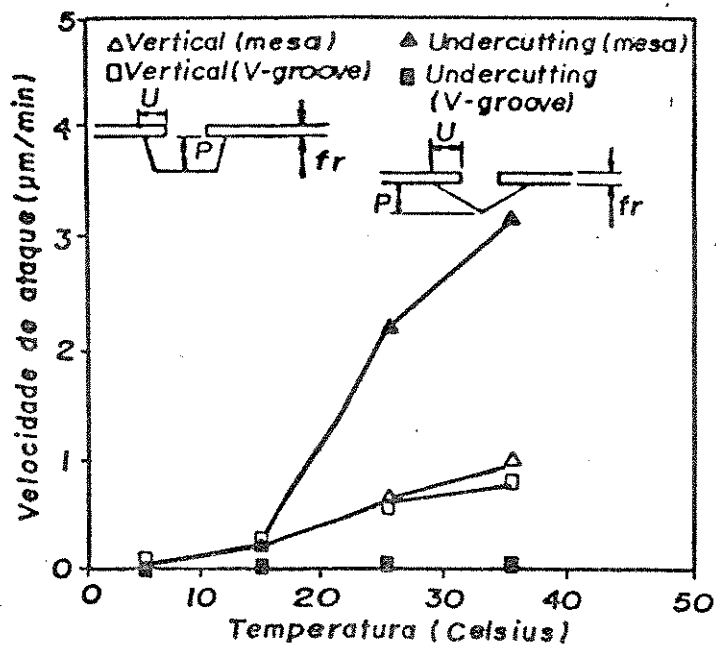
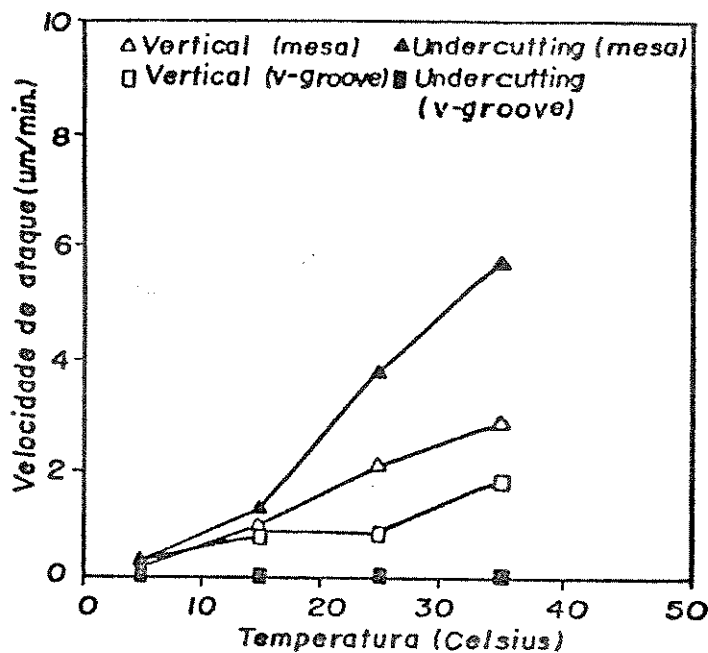


Fig. 6.4 - Fotografias da MEV mostrando a variação da dimensão dos perfis de ataque, nas direções $[110]$ e $[110]$, em função da temperatura do etching. Etching de 1 min. com solução de HCl 10M. a) 5°C, b) 15°C, c) 25°C e d) 35°C.

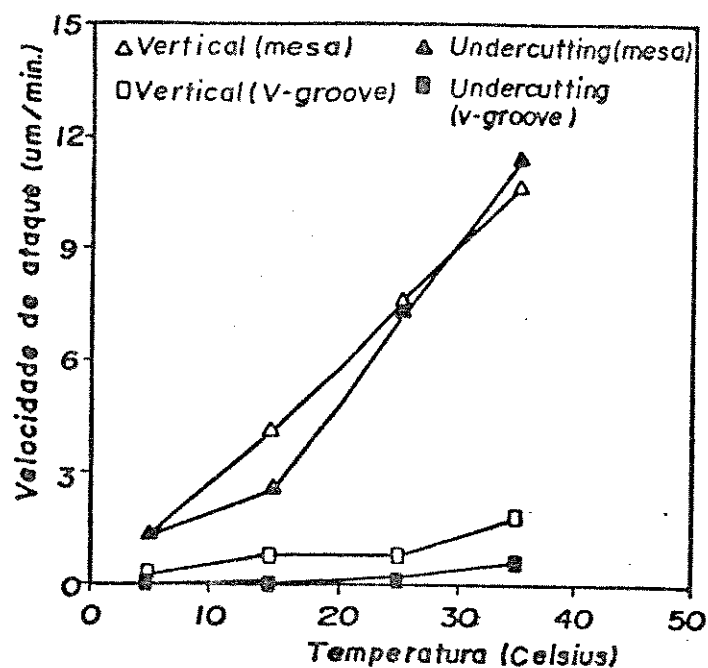
Medidas da profundidade do canal e do *undercutting* possibilitaram a determinação da velocidade de ataque em cada temperatura. Dessa forma, interpretamos os resultados com maior clareza no gráfico da velocidade de ataque vertical e de *undercutting* em função da temperatura.



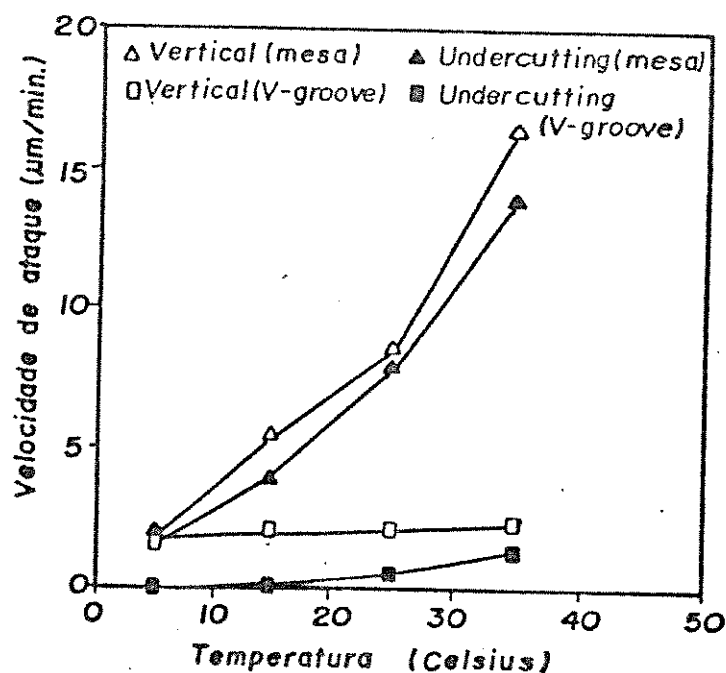
a



b



c



d

Fig. 6.5 - Gráfico da variação da velocidade de ataque vertical (Δ e $\square$) e de undercutting ($\blacktriangle$ e $\blacksquare$) em função da temperatura do etching, onde Δ e $\blacktriangle$ se refere à direção $[110]$ e $\square$ e $\blacksquare$ à direção $[\bar{1}10]$. Soluções de ataque a) 7M, b) 8M, c) 10M e d) 11M.

No *etching* com solução de HCl 7M (fig. 6.5A), o ataque químico na vertical e o *undercutting* ocorrem, praticamente, com a mesma velocidade em temperaturas baixas ($T \leq 15^{\circ}\text{C}$), na direção [110] do cristal. No entanto, com o aumento da temperatura do *etching*, a velocidade em que se dá o *undercutting* passa a ser bem maior do que a velocidade de ataque na vertical. Na direção $[\bar{1}10]$, não se observa o *undercutting*, somente o aumento da velocidade de ataque vertical com o aumento da temperatura. É interessante notar que, em ambas as direções, o ataque vertical ocorre com aproximadamente a mesma velocidade. De um modo geral, verificamos um comportamento similar para o *etching* com solução de HCl 8M (fig. 6.5B).

Quando utilizamos soluções de ataque mais concentradas (10 e 11M), notamos que a velocidade com que o canal é aprofundado passa a ser superior à velocidade de *undercutting*, na direção [110]. Nos perfis com formato de "V" (direção $[\bar{1}10]$), o *undercutting* começa a aparecer e, sua velocidade aumenta com o aumento da temperatura.

Os perfis observados nas direções [110] e $[\bar{1}10]$, em várias temperaturas de *etching*, revelaram sempre facetas cristalográficas comprovando, também do ponto de vista microscópico, o controle cinético da reação de dissolução do InP em soluções de HCl.

6.2.3 - Efeito da qualidade dos substratos de InP nos perfis de ataque

No estudo dos perfis de ataque, ocasionalmente obtivemos "perfis irregulares" com paredes verticais ou com inclinações diferentes daquelas normalmente observadas. A figura 6.6 mostra alguns desses perfis.

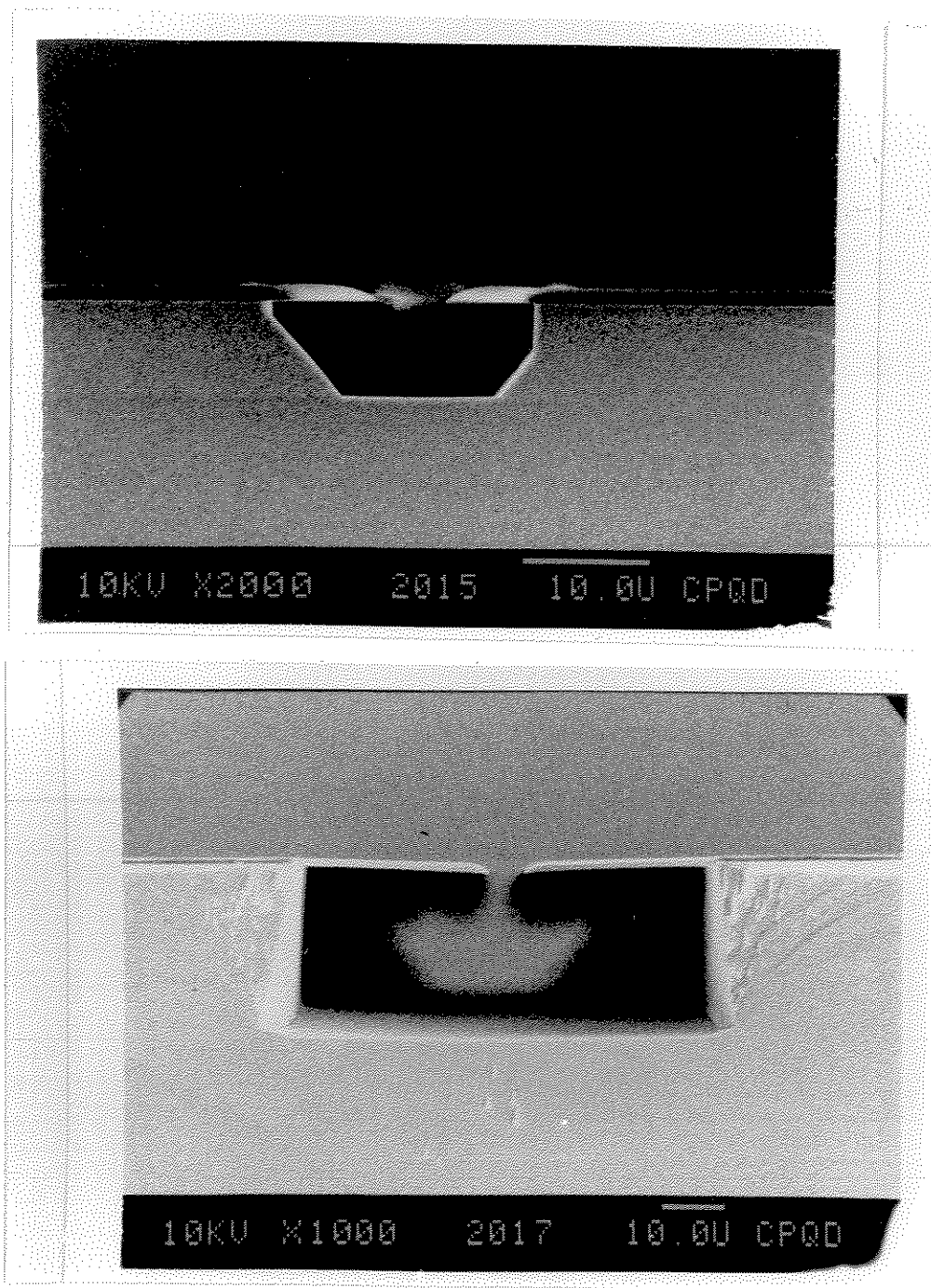


Fig. 6.6 - *Fotografias da MEV dos perfis de ataque irregulares observados na direção [110]. Etching de 2 min. com solução de HCl 10M.*

Analisando a extensão do canal aberto na superfície do InP (fig. 6.7), notamos que a inclinação das paredes laterais varia em certas regiões e que os perfis irregulares só aparecerão se a clivagem do cristal coincidir com essas regiões.

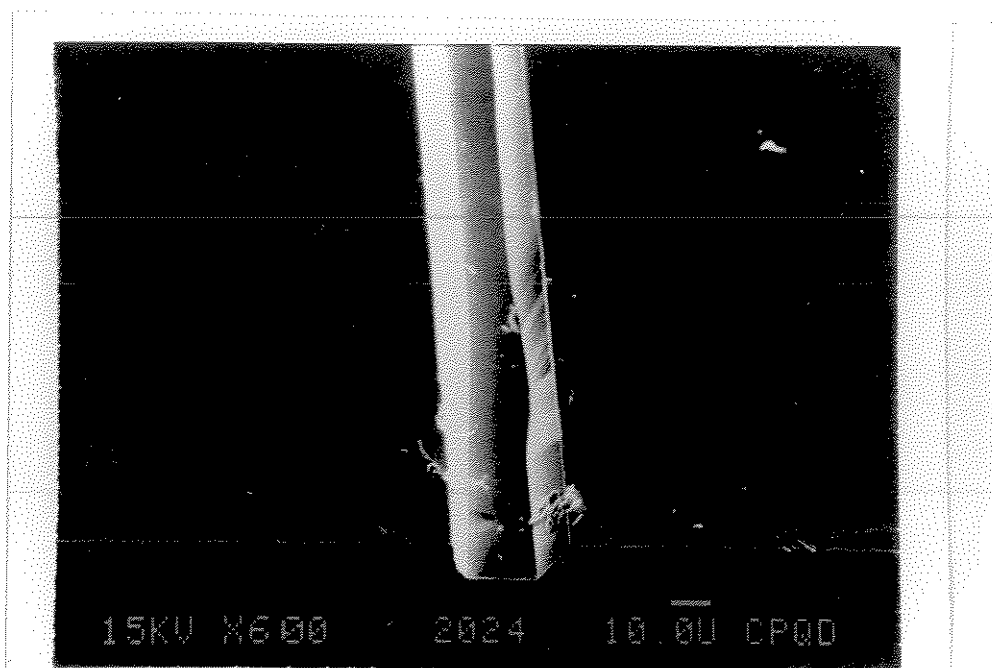


Fig. 6.7 - *Fotografias da MEV mostrando a variação da inclinação das paredes laterais ao longo do canal aberto na direção [110]. Etching de 2 min. com solução de HCl 10M.*

Na figura 6.8 é possível verificar também, o aparecimento de irregularidades no fundo do canal.

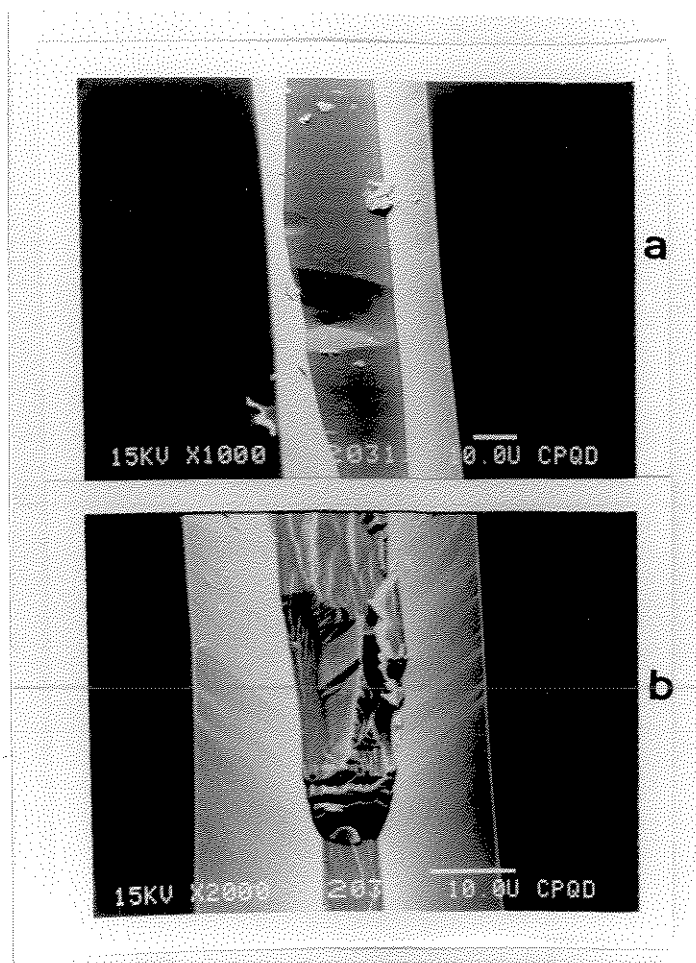


Fig. 6.8 - Fotografias da MEV mostrando o aparecimento de (a) buracos (pits) e de (b) saliências, no fundo do canal aberto na direção $[110]$. Etching de 2 min. com solução de HCl 10M.

Realizando vários experimentos, verificamos que o aparecimento de perfis irregulares em amostras de InP dopadas com enxofre, se dava com menor frequência do que em amostras de InP dopadas com estanho. Apesar do tipo de dopante não influenciar no processo de dissolução do semiconductor, a densidade de defeitos no InP dopado com Sn é muito maior do que no InP dopado com S. Este fato está relacionado com o tamanho do átomo utilizado como dopante. Assim, como o Sn é maior do que o S, quando átomos de Sn são incorporados aleatoriamente ao retículo cristalino estes introduzem distúrbios cristalográficos, ou seja, defeitos, numa

concentração muito maior do que em relação à dopagem feita com átomos de S.

Existem vários *etchings* químicos que são apropriados para revelação de defeitos estruturais, como as discordâncias, em materiais semicondutores. Dentre eles o *Huber etching* (1HBr : 2H₃PO₄) é considerado o mais confiável para a revelação de defeitos na superfície (001) do InP⁽⁹⁾. Assim, utilizamos o *Huber etching* para visualização da diferença de densidade de defeitos nos substratos de InP dopados com Sn e S (fig. 6.9). O *etching* com solução de HBr/H₃PO₄ (1:2) foi feito após a abertura dos canais na direção [110], com solução de HCl 10M por 2 min.

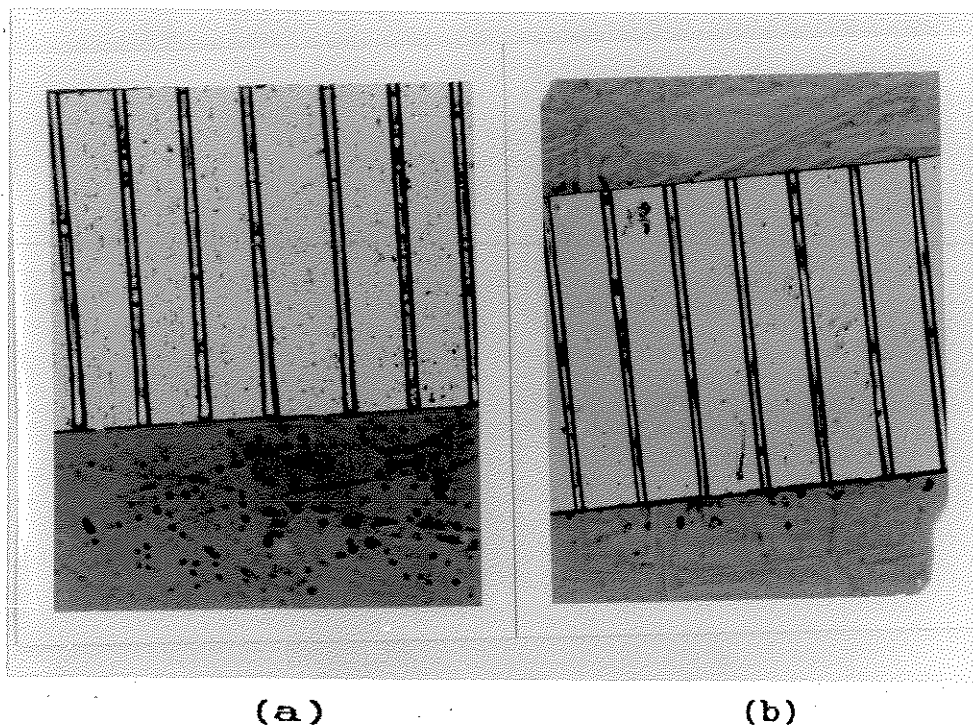


Fig. 6.9 - Fotografias da microscopia óptica, com aumento de 45x, mostrando os defeitos revelados pelo Huber etching, na superfície do InP dopado com Sn (a) e S (b).

Notamos claramente na figura 6.9 a predominância dos defeitos e a maior irregularidade dos canais na amostra de InP:Sn em

comparação com a amostra de InP:S. Durante a formação do perfil tipo "mesa" percebemos que, nas regiões com menor concentração de defeitos, o perfil é determinado pelos planos cristalográficos com menor velocidade de ataque. Por outro lado, nas regiões com elevada concentração de defeitos, os perfis se tornam imprevisíveis. Esses fatos nos levam a crer que o aparecimento de perfis irregulares é decorrente da utilização de substratos de InP de má qualidade. Além disso, constatamos que a introdução de defeitos na superfície do cristal através de, por exemplo, arranhões, resulta também na formação de perfis irregulares, como pode-se observar na figura 6.10.

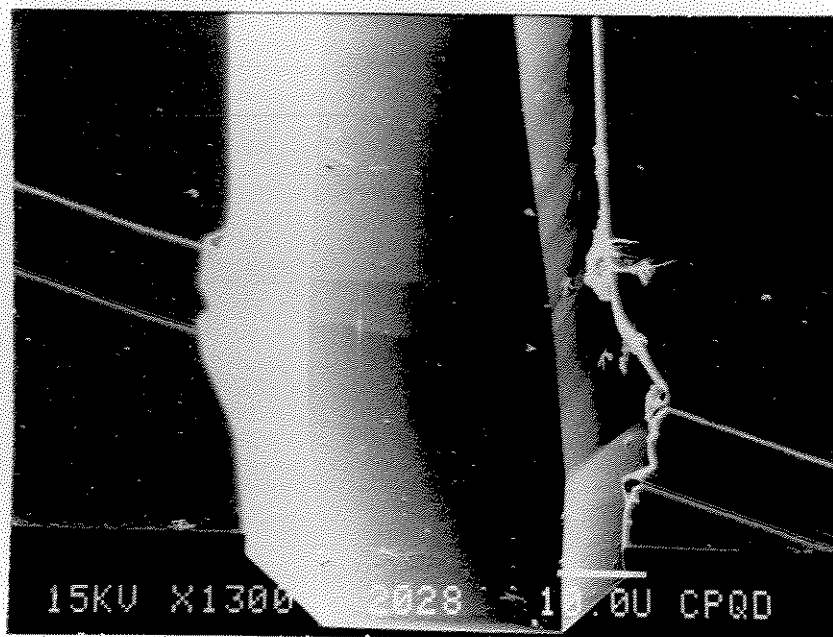


Fig. 6.10 - Fotografia da MEV mostrando a variação da inclinação das paredes laterais do canal em consequência de um arranhão na superfície do cristal.

Na direção $[\bar{1}10]$, onde se dá a formação de canais com forma de "V", não notamos nenhuma variação no perfil de ataque, causada pela elevada densidade de defeitos na amostra de InP:Sn (fig. 6.11). Os planos revelados foram sempre os de orientação $\langle 112 \rangle$, que são os planos com menor velocidade de ataque e, portanto, responsáveis pela geometria "V" dos canais.

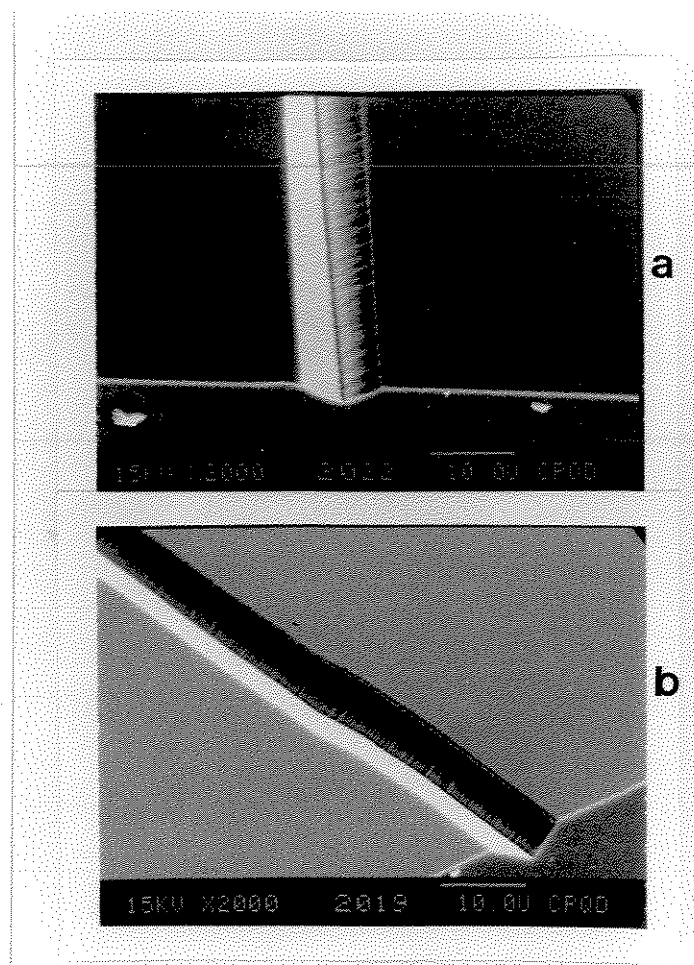


Fig. 6.11 - Observação do canal formado ao longo da direção $[\bar{1}10]$ do cristal de InP. Etching de 4 min. com solução de HCl 7M (a) e de 2 min. com solução de HCl 10M (b).

Os nossos resultados estão de acordo com os resultados obtidos num trabalho paralelo, desenvolvido por Huo(10), utilizando $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$ (5:1) e BPK-221 ($\text{HBr}/\text{H}_3\text{PO}_4/-\text{KCr}_2\text{O}_7$) como soluções de ataque químico ao InP. Ambos os estudos demonstram que a elevada densidade de defeitos nos materiais semicondutores, utilizados na manufatura dos dispositivos optoeletrônicos, pode originar perfis de ataque irregulares que, por sua vez, poderão comprometer o desempenho e até mesmo a "vida" do dispositivo, através da criação de "zonas de fuga" e de aquecimento, em pontos específicos do cristal. Além disso, pode haver degradação do dispositivo, acompanhada da perda de suas características eletroópticas.

Referências

- (1) H.C. Gatos e M.C. Lavine, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 427 (1960).
- (2) H.C. Gatos, *Science*, 137, 311 (1962).
- (3) S. Adachi e H. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1342 (1981).
- (4) D.W. Shaw, *J. Cryst. Growth*, 47, 509 (1979).
- (5) S. Adachi, Y. Noguchi e H. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1053 (1982).
- (6) D.T.C. Huo, M.F. Yan e J.D. Wynn, *J. Mater. Res.*, 4, 857 (1989).
- (7) D.T.C. Huo, M.F. Yan, J.D. Wynn e D.P. Wilt, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 772 (1989).
- (8) D.T.C. Huo, J.D. Wynn, S.G. Napholtz, F.R. Lenzo e D.P. Wilt, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 2850 (1987).
- (9) S.N.G. Chu e C.M. Jodlauk, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 352 (1982).
- (10) D.T.C. Huo, M.F. Yan, J.D. Wynn e D.P. Wilt, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 239 (1990).

Capítulo 7

SUMARIO E CONCLUSOES GERAIS

Realizamos este trabalho com o intuito de compreendermos um pouco melhor o processo químico que ocorre durante o *etching* ao InP com soluções de HCl. Dessa forma, procuramos dar ao processo de *etching*, até então realizado sob bases empíricas, um caráter mais previsível e passível de planejamento.

Os aspectos teóricos, essenciais ao entendimento da importância do processo de ataque químico e das propriedades do material semicondutor utilizado, foram apresentados nos capítulos 1 e 2, respectivamente. Em particular, consta do capítulo 2, o mecanismo proposto por Gerischer e Wallem Mattes para a dissolução do InP em soluções de HCl. Segundo Gerischer, a dissolução do InP ocorre por um mecanismo puramente químico, envolvendo a troca sincronizada das ligações In-P e H-Cl por In-Cl e P-H. Os produtos de reação: InCl₃ hidrolisado e PH₃ liberado como gás foram identificados e o mecanismo de reação confirmado. O processo de ataque químico do InP com HCl exemplifica uma reação de 1ª ordem, uma vez que a taxa de ataque é diretamente proporcional à concentração de InP.

As condições experimentais foram descritas cuidadosamente no capítulo 3, a fim de que qualquer um dos experimentos realizados possam ser repetidos na sua total integridade.

No capítulo 4 chegamos a uma importante conclusão: o poder de ataque químico e, conseqüentemente a velocidade de ataque, são inversamente proporcionais à porcentagem de HCl dissociado na solução. Portanto, a velocidade do *etching* é dependente do grau de dissociação das moléculas de HCl e a dissolução do InP, tanto em soluções de HCl em meio aquoso como alcoólico, só ocorre quando a concentração de HCl excede um certo valor crítico (5M). Nos casos em que são utilizadas soluções de ataque compostas da

mistura de HCl com outros ácidos ou reagentes (ex.: H₂O₂, ác. acético, ác. fosfórico, etc), somente o HCl participa efetivamente da reação de dissolução na superfície do semiconductor, enquanto os demais reagentes funcionam como solventes, promovendo uma maior ou menor dissociação do HCl na solução de ataque. O modelamento matemático da variação da constante de velocidade de reação (k) em função da concentração de HCl, foi de grande importância por permitir o planejamento do *etching* de acordo com os resultados desejados. Medidas da energia de ativação das reações de dissolução resultaram em informações sobre o controle da etapa determinante da velocidade de reação nos processos de *etching*. Como obtivemos valores de energia de ativação elevados (superiores a 40 kJ mol⁻¹), concluímos que a etapa que determina a velocidade de reação de dissolução do InP em soluções de HCl, em meio aquoso ou alcoólico, é cineticamente controlada. Neste caso, o InP reage e se dissolve tão rápido quanto suas propriedades químicas permitem, não havendo problemas com respeito à provisão de reagentes para a superfície, ou a remoção dos produtos que se formam sobre ela.

Ainda sob o ponto de vista macroscópico, consideramos no capítulo 5 a aplicação do *etching* químico no desbaste de substratos de InP. Utilizamos o *etching* com HCl/H₃PO₄ (3:2) devido ao caráter mais isotrópico desta solução em relação à solução aquosa de HCl. Valores da energia de ativação também indicaram o controle cinético da etapa determinante da velocidade da reação de dissolução. Calculamos o tempo necessário para desbastar o cristal de InP até a espessura desejada, evitando dessa forma que o cristal seja muito manipulado durante esta etapa do seu processamento. Esta é, sem dúvida, a maior vantagem do desbaste químico em relação ao desbaste químico-mecânico, onde a espessura desejada é atingida através de tentativa e erro. Portanto, o desbaste químico se mostrou adequado ao propósito de reduzir a espessura dos cristais de InP e, até mesmo as revelações de defeitos cristalinos, que ocorreram, passaram a ser

uma vantagem por facilitarem a posterior metalização da superfície do cristal.

No capítulo 6, fizemos uma abordagem microscópica do *etching* químico através do estudo dos perfis de ataque, resultantes da dissolução em regiões pré-determinadas na superfície do semiconductor. Obtivemos perfis de ataque com estruturas facetadas, característicos do controle cinético da reação de dissolução do InP com soluções de HCl. Atribuímos à anisotropia do cristal de InP, decorrente da polaridade cristalográfica da direção $\langle 111 \rangle$, e à anisotropia do *etching* com HCl, a diferença dos perfis de ataque nas direções ortogonais $[110]$ e $[\bar{1}10]$. Os planos revelados nos perfis de ataque foram identificados através da comparação entre os ângulos medidos nas fotografias da microscopia eletrônica de varredura, com os ângulos teóricos dos planos do cristal. Verificamos que, com o aumento da concentração de HCl, o *etching* se torna mais anisotrópico na direção $[110]$ e que as dimensões do perfil "V" formado na direção $[\bar{1}10]$ não variam tão significativamente em relação ao perfil formado na direção $[110]$. Constatamos o aparecimento de perfis irregulares, decorrentes da utilização de substratos de má qualidade (elevada densidade de defeitos cristalográficos). Além disso, a introdução de defeitos na superfície do cristal também resulta na formação de perfis irregulares, demonstrando a importância do cuidado na manipulação dos cristais durante todas as etapas de processamento do dispositivo optoeletrônico.

Assim, finalizamos este estudo, que pode ser considerado como o primeiro passo para o entendimento dos processos de ataque químico. Abre-se agora, um grande leque de opções para dar continuidade a este trabalho. Dentre essas opções, destacamos a importância de se estender a mesma abordagem descrita no capítulo 4, às outras soluções utilizadas no *etching* ao InP. Seria interessante também que outros semicondutores III-V, principalmente as ligas ternárias e quaternárias, tivessem os seus *etchings* estudados. As alterações provocadas na superfície

do semicondutor após o ataque químico são importantes, merecendo um estudo mais detalhado. Além disso, o desbaste químico, os perfis de ataque, o processo de limpeza dos cristais semicondutores também constituem um extenso campo, carente de investigações mais sistemáticas.

CURRICULUM VITAE

Silmara das Neves

Curso de graduação em Química pela UNICAMP concluído em março de 1989 na modalidade de bacharelado. Iniciação Científica na área de Química Inorgânica, pesquisando as propriedades de troca iônica de resinas inorgânicas, em particular do antimoniato férrico, sob orientação do Prof. Dr. Claudio Airoidi. Ingresso na pós-graduação no Instituto de Química da UNICAMP em agosto de 1989, na área de Química Inorgânica, sob orientação do Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli. Tese de Mestrado relacionada ao estudo do mecanismo de ataque químico (*etching*) a semicondutores compostos, à base da liga de fósforo e índio (InP), com soluções de HCl. Parte experimental desenvolvida na área limpa dos laboratórios da Divisão de Optoeletrônica do CPqD-TELEBRAS. Tese concluída em agosto de 1992.

TRABALHOS APRESENTADOS

- S.Neves e M.A.De Paoli
Aspectos Cinéticos do Etching de InP em soluções de HCl -
15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- SBQ
maio/1992 - Caxambu - MG;
- S.Neves e M.A.De Paoli
Etching Químico a Cristais de InP com Soluções de HCl -
14ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ
maio/1991 - Caxambu - MG;

- S.Neves e C.Airolidi
Troca Iônica de Antimoniato de Ferro (III) com Metais Divalentes do Grupo de Zinco e Chumbo -
 IV Simpósio Nacional de Química Inorgânica
 setembro/1988 - PUC do Rio de Janeiro - RJ;

- S.Neves e C.Airolidi
Antimoniato de Ferro (III): Síntese, Caracterização e Troca Iônica com Zinco (II) -
 72 Encontro Regional de Química
 novembro/1987 - USP de Ribeirão Preto - SP;

- S.Neves e C.Airolidi
Equilíbrio de Troca Iônica entre Cátions Metálicos Divalentes e Prótons do Trocador do Antimoniato de Ferro (III) -
 V Encontro Interno Estudantil de Pesquisa
 outubro/1987 - UNICAMP -SP.

APENDICE I

TABELA 3.1 - *Especificação de reagentes.*

Reagente	Especificação	Fabricante
HF 49%	<i>Meets "SEMI" especification</i>	ALLIED
HCl 12M	<i>Low Sodium CMOS Elect.Grade</i>	J.T. BAKER
H ₂ O ₂ 30%	<i>MOS Selectipur</i>	MERCK
H ₃ PO ₄ 85%	<i>Low Sodium CMOS Elect.Grade</i>	J.T. BAKER
H ₂ SO ₄ 96%	<i>MOS Selectipur</i>	MERCK
Ac. acético	<i>MOS Selectipur</i>	MERCK
Tricloroetileno	<i>Low Sodium CMOS Elect.Grade</i>	J.T. BAKER
Acetona	<i>Low Sodium CMOS Elect.Grade</i>	J.T. BAKER
Metanol	<i>Low Sodium CMOS Elect.Gradé</i>	J.T. BAKER
2-Propanol	<i>Low Sodium CMOS Elect.Grade</i>	J.T. BAKER
Etanol	<i>Low Sodium CMOS Elect.Grade</i>	J.T. BAKER

APENDICE II

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO (k)

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL3M LABEL: DETERMINACAO DE K: ETCHING COM HCL 3M.
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 5

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	TEMPO	4525.714286	3470.825344
DEP. VAR.:	N2 MOLES	2.883000	.010017

DEPENDENT VARIABLE: N2 MOLES

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
TEMPO	<u>-2.570014E-06</u>	<u>5.8715888E-07</u>	-4.377	.00717
CONSTANT	2.894631			

STD. ERROR OF EST. = .004992

r SQUARED = .793033
r = -.890524

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.000477	1	.000477	19.158	7.175E-03
RESIDUAL	.000125	5	.000025		
TOTAL	.000602	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0	2.0
1	2.903	2.895	.008369			*
2	2.886	2.891	-.004930	*		
3	2.883	2.887	-.004230	*		
4	2.881	2.884	-.002529			
5	2.880	2.880	.000172			
6	2.877	2.876	.000873			*
7	2.871	2.869	.002275			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL4M LABEL: DETERMINACAO DE k: ETCHING COM HCl 4M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD. DEV.
1	tempo	4525.714286	3470.825344
DEP. VAR.:	n1 moles	3.262429	.054781

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.000015	1.3580300E-06	-11.405	.00009
CONSTANT	3.332525			

STD. ERROR OF EST. = .011546

r SQUARED = .962984
r = -.981317

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.017339	1	.017339	130.075	9.072E-05
RESIDUAL	.000667	5	.000133		
TOTAL	.018006	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
1	3.350	3.333	.017475	
2	3.305	3.310	-.005221	*
3	3.272	3.288	-.015918	*
4	3.260	3.266	-.005615	*
5	3.243	3.243	-.000311	*
6	3.227	3.221	.005992	*
7	3.180	3.176	.003598	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL5M LABEL: DETERMINACAO DE k: ETCHING COM HCl 5M
 NUMBER OF CASES: 8 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX NAME MEAN STD.DEV.
 1 tempo 3982.500000 3561.788275
 DEP. VAR.: n2 moles 3.043250 .236166

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR. REGRESSION COEFFICIENT STD. ERROR T(DF= 6) PROB.
 tempo -.000063 8.0075789E-06 -7.910 .00022
 CONSTANT 3.295493

STD. ERROR OF EST. = .075460

r SQUARED = .912491
r = -.955244

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.356256	1	.356256	62.564	2.167E-04
RESIDUAL	.034166	6	.005694		
TOTAL	.390422	7			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
1	3.407	3.295	.111507	
2	3.327	3.284	.042907	
3	3.126	3.204	-.078287	*
4	3.017	3.113	-.096080	*
5	2.977	3.022	-.044873	*
6	2.925	2.931	-.005667	*
7	2.875	2.839	.035540	*
8	2.692	2.657	.034953	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL6M LABEL: DETERMINACAO DE k: ETCHING COM HCl 6M
 NUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 2

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	150.000000	112.249722
DEP. VAR.:	n1 moles	2.471000	.339506

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.003023	.000051	-59.654	.00000
CONSTANT	2.924429			

STD. ERROR OF EST. = .012719

r SQUARED = .998877
r = -.999438

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.575673	1	.575673	3558.557	4.729E-07
RESIDUAL	.000647	4	.000162		
TOTAL	.576320	5			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
1	2.937	2.924	.012571	0
2	2.723	2.743	-.020057	*
3	2.568	2.562	.006314	*
4	2.382	2.380	.001686	*
5	2.194	2.199	-.004943	*
6	2.022	2.018	.004429	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL7M LABEL: DETERMINACAO DE k: ETCHING COM HCl 7M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 2

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	25.000000	19.364917
DEP. VAR.:	n1 moles	2.681714	.530652

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.027393	.000322	-85.186	.00000
CONSTANT	3.366548			

STD. ERROR OF EST. = .015253

r SQUARED = .999311
r = -.999656

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.688388	1	1.688388	7256.712	4.225E-09
RESIDUAL	.001163	5	.000233		
TOTAL	1.689551	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0		2.0
1	3.372	3.367	.005452			*	
2	3.247	3.230	.017419				*
3	2.942	2.956	-.013648		*		
4	2.661	2.682	-.020714	*			
5	2.401	2.408	-.006781		*		
6	2.142	2.134	.008152			*	
7	2.007	1.997	.010119			*	

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL8M LABEL: DETERMINACAO DE k: ETCHING COM HCl 8M
 NUMBER OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	6.000000	4.743416
DEP. VAR.:	n1 moles	2.404400	.309391

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
tempo	-.065200	.001050	-62.103	.00001
CONSTANT	2.795600			

STD. ERROR OF EST. = .009960

r SQUARED = .999223
r = -.999611

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.382594	1	.382594	3856.790	9.199E-06
RESIDUAL	.000298	3	.000099		
TOTAL	.382891	4			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0	STANDARDIZED RESIDUALS	
1	2.804	2.796	.008400		2.0
2	2.597	2.600	-.003000		
3	2.395	2.404	-.009400	*	
4	2.203	2.209	-.005800	*	
5	2.023	2.013	.009800		*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL9M LABEL: DETERMINACAO DE k: ETCHING COM HCl 9M
 NUMBER OF CASES: 8 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	7.000000	4.898979
DEP. VAR.:	n1 moles	2.085625	.652471

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 6)	PROB.
tempo	<u>-.133113</u>	<u>.001788</u>	-74.434	.00000
CONSTANT	3.017417			

STD. ERROR OF EST. = .023179

r SQUARED = .998918
r = -.999459

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.976808	1	2.976808	5540.436	3.958E-10
RESIDUAL	.003224	6	.000537		
TOTAL	2.980032	7			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0	STANDARDIZED RESIDUALS	
1	3.043	3.017	.025583		
2	2.765	2.751	.013810		
3	2.468	2.485	-.016964		
4	2.196	2.219	-.022738		
5	1.931	1.953	-.021512		
6	1.673	1.686	-.013286		
7	1.425	1.420	.004940		
8	1.184	1.154	.030167		

STANDARDIZED RESIDUALS

0

2.

*

*

*

*

*

*

*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL10M LABEL: DETERMINACAO DE k: ETCHING COM HCl 10M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 INDEX NAME MEAN STD.DEV.
 1 tempo 6.000000 4.320494
 DEP. VAR.: n1 moles 2.399000 .842469

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	<u>-.194732</u>	<u>.004515</u>	-43.126	.00000
CONSTANT	3.567393			

STD. ERROR OF EST. = .047787

r SQUARED = .997319
r = -.998658

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	4.247108	1	4.247108	1859.836	1.265E-07
RESIDUAL	.011418	5	.002284		
TOTAL	4.258526	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0		2.0
1	3.589	3.567	.021607			*	
2	3.220	3.178	.042071				*
3	2.771	2.788	-.017464		*		
4	2.335	2.399	-.064000	*			
5	1.964	2.010	-.045536		*		
6	1.633	1.620	.012929			*	
7	1.281	1.231	.050393				*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL11M LABEL: DETERMINACAO DE k: ETCHING COM HCl 11M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	6.000000	4.320494
DEP. VAR.:	n1 moles	1.888857	.895222

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	<u>-.207107</u>	<u>.002828</u>	-73.243	.00000
CONSTANT	3.131500			

STD. ERROR OF EST. = .029925

r SQUARED = .999069
r = -.999534

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	4.804057	1	4.804057	5364.579	8.987E-09
RESIDUAL	.004478	5	.000896		
TOTAL	4.808535	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
1	3.159	3.131	.027500	
2	2.728	2.717	.010714	
3	2.281	2.303	-.022071	*
4	1.866	1.889	-.022857	*
5	1.449	1.475	-.025643	*
6	1.050	1.060	-.010429	*
7	.689	.646	.042786	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCL12M LABEL: DETERMINACAO DE k: ETCHING COM HCL 12M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	6.000000	4.320494
DEP. VAR.:	n2 moles	1.687429	.965451

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	<u>-.223411</u>	<u>.002065</u>	-108.215	.00000
CONSTANT	3.027893			

STD. ERROR OF EST. = .021849

r SQUARED = .999573
r = -.999787

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	5.590183	1	5.590183	11710.518	1.278E-09
RESIDUAL	.002387	5	.000477		
TOTAL	5.592570	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0	STANDARDIZED RESIDUALS	
1	3.056	3.028	.028107		
2	2.561	2.581	-.020071	*	*
3	2.118	2.134	-.016250		
4	1.677	1.687	-.010429	*	
5	1.241	1.241	.000393		
6	.821	.794	.027214	*	*
7	.338	.347	-.008964		

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCLE3M LABEL: DET. k: ETCHING COM HCl/EtOH 3M
 NUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	900.000000	673.498330
DEP. VAR.:	n2 moles	2.743500	.146327

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	<u>-.000211</u>	<u>.000026</u>	-8.063	.00129
CONSTANT	2.933286			

STD. ERROR OF EST. = .039387

r SQUARED = .942037
r = -.970586

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.100852	1	.100852	65.010	1.285E-03
RESIDUAL	.006205	4	.001551		
TOTAL	.107058	5			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
1	2.979	2.933	.045714	0
2	2.836	2.857	-.021371	*
3	2.730	2.781	-.051457	*
4	2.717	2.706	.011457	*
5	2.618	2.630	-.011629	*
6	2.581	2.554	.027286	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCLE4M LABEL: DET. k: ETCHING COM HCl/EtOH 4M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	1080.000000	777.688884
DEP. VAR.:	n1 moles	1.969429	.673292

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.000858	.000052	-16.627	.00001
CONSTANT	2.896107			

STD. ERROR OF EST. = .098307

r SQUARED = .982234
r = -.991077

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.671614	1	2.671614	276.442	1.437E-05
RESIDUAL	.048321	5	.009664		
TOTAL	2.719936	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0		2.
1	3.013	2.896	.116893			*	
2	2.583	2.587	-.004214			*	
3	2.232	2.278	-.046321			*	
4	1.831	1.969	-.138429	*			
5	1.605	1.661	-.055536			*	
6	1.383	1.352	.031357			*	
7	1.139	1.043	.096250			*	

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCLE5M LABEL: DET. k: ETCHING COM HCl/EtOH 5M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	180.000000	129.614814
DEP. VAR.:	n1 moles	2.736000	.564644

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.004355	.000052	-83.534	.00000
CONSTANT	3.519857			

STD. ERROR OF EST. = .016551

r SQUARED = .999284
r = -.999642

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.911566	1	1.911566	6977.975	4.659E-09
RESIDUAL	.001370	5	.000274		
TOTAL	1.912936	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0		2.0
1	3.536	3.520	.016143			*	
2	3.251	3.259	-.007571	*			
3	3.003	2.997	.005714		*		
4	2.721	2.736	-.015000	*			
5	2.460	2.475	-.014714	*			
6	2.206	2.213	-.007429		*		
7	1.975	1.952	.022857			*	

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCLE6M LABEL: DET. k: ETCHING COM HCl/EtOH 6M
 JUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	88.333333	51.251016
DEP. VAR.:	n1 moles	1.894667	.772309

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

JAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	<u>-.015039</u>	<u>.000473</u>	-31.818	.00001
CONSTANT	3.223153			

STD. ERROR OF EST. = .054168

r SQUARED = .996064
r = -.998030

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.970570	1	2.970570	1012.389	5.816E-06
RESIDUAL	.011737	4	.002934		
TOTAL	2.982307	5			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	3.274	3.223	.050847			*
2	2.259	2.321	-.061785	*		
3	1.744	1.794	-.050404	*		
4	1.560	1.569	-.008812		*	
5	1.367	1.343	.023780			*
6	1.164	1.118	.046372			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCLE7M LABEL: DET. k: ETCHING COM HCl/EtOH 7M
 NUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	17.500000	14.195070
DEP. VAR.:	n1 moles	2.044167	.647228

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	<u>-.045539</u>	<u>.001133</u>	-40.203	.00000
CONSTANT	2.841098			

STD. ERROR OF EST. = .035954

r SQUARED = .997531
r = -.998765

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.089350	1	2.089350	1616.306	2.287E-06
RESIDUAL	.005171	4	.001293		
TOTAL	2.094521	5			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	2.872	2.841	.030902			
2	2.620	2.613	.006596			
3	2.224	2.249	-.025092			
4	1.845	1.885	-.039780			
5	1.506	1.520	-.014469			
6	1.198	1.156	.041843			

* * * * *

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCLE8M LABEL: DET. k: ETCHING COM HCl/EtOH 8M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD. DEV.
1	tempo	8.142857	6.256425
EP. VAR.:	n2 moles	2.381571	.598685

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.095563	.002217	-43.102	.00000
CONSTANT	3.159724			

STD. ERROR OF EST. = .033978

r SQUARED = .997316
r = -.998657

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.144767	1	2.144767	1857.743	1.269E-07
RESIDUAL	.005773	5	.001155		
TOTAL	2.150540	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0		2.0
1	3.191	3.160	.031276			*	
2	2.983	2.969	.014401			*	
3	2.663	2.682	-.018911		*		
4	2.359	2.395	-.036223	*			
5	2.079	2.109	-.029535	*			
6	1.816	1.822	-.005847		*		
7	1.580	1.535	.044841			*	

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCLE9M LABEL: DET. k: ETCHING COM HCl/EtOH 9M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	6.000000	4.320494
DEP. VAR.:	n1 moles	2.354857	.612745

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.141768	.001767	-80.223	.00000
CONSTANT	3.205464			

STD. ERROR OF EST. = .018702

r SQUARED = .999224
r = -.999612

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.250990	1	2.250990	6435.734	5.703E-09
RESIDUAL	.001749	5	.000350		
TOTAL	2.252739	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
1	3.218	3.205	.012536	
2	2.924	2.922	.002071	
3	2.603	2.638	-.035393	*
4	2.362	2.355	.007143	
5	2.087	2.071	.015679	
6	1.791	1.788	.003214	*
7	1.499	1.504	-.005250	*

2.

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KHCLE10M LABEL: DET. k: ETCHING COM HCl/EtOH 10M
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX NAME MEAN STD.DEV.
 1 tempo 6.000000 4.320494
 DEP. VAR.: n2 moles 2.342143 .813963

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR. REGRESSION COEFFICIENT STD. ERROR T(DF= 5) PROB.
 tempo -.188286 .002880 -65.371 .00000
 CONSTANT 3.471857

STD. ERROR OF EST. = .030482

r SQUARED = .998831
r = -.999415

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	3.970569	1	3.970569	4273.368	1.586E-08
RESIDUAL	.004646	5	.000929		
TOTAL	3.975215	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	3.493	3.472	.021143		*	
2	3.122	3.095	.026714			*
3	2.673	2.719	-.045714	*		
4	2.310	2.342	-.032143		*	
5	1.970	1.966	.004429		*	
6	1.599	1.589	.010000			*
7	1.228	1.212	.015571			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

READER DATA FOR: C=KHCLE11M LABEL: DET. k: ETCHING COM HCl/EtOH 11M
 UMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

INDEX NAME MEAN STD.DEV.
 1 tempo 6.000000 4.320494
 DEP. VAR.: n2 moles 2.200714 .964908

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR. REGRESSION COEFFICIENT STD. ERROR T(DF= 5) PROB.
 tempo -.222964 .005735 -38.877 .00000
 CONSTANT 3.538500

STD. ERROR OF EST. = .060695

r SQUARED = .996703
r = -.998350

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	5.567864	1	5.567864	1511.422	2.122E-07
RESIDUAL	.018419	5	.003684		
TOTAL	5.586283	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
1	3.617	3.539	.078500	
2	3.091	3.093	-.001571	
3	2.592	2.647	-.054643	
4	2.140	2.201	-.060714	
5	1.718	1.755	-.036786	
6	1.320	1.309	.011143	
7	.927	.863	.064071	

APENDICE III

DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K7M13 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl 7M E T = 13 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	90.000000	64.807407
EP. VAR.:	n2 moles	1.863000	.516554

 DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

AR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.007937	.000327	-24.241	.00000
CONSTANT	2.577321			

STD. ERROR OF EST. = .051976

r SQUARED = .991563
 r = -.995772

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.587460	1	1.587460	587.614	2.227E-06
RESIDUAL	.013508	5	.002702		
TOTAL	1.600968	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	2.648	2.577	.070679			*
2	2.324	2.339	-.015214		*	
3	2.066	2.101	-.035107		*	
4	1.819	1.863	-.044000		*	
5	1.584	1.625	-.040893		*	
6	1.393	1.387	.006214		*	
7	1.207	1.149	.058321			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K7M18 LABEL: DETERMINACAO DE k
 UMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl 7M E T = 18 GRAUS CELSIUS

NDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	45.000000	32.403703
EP. VAR.:	n2 moles	2.150429	.367177

 EPENDENT VARIABLE: n2 moles

AR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
empo	-.011243	.000632	-17.789	.00001
ONSTANT	2.656357			

STD. ERROR OF EST. = .050164

r SQUARED = .984446
 r = -.992192

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.796332	1	.796332	316.453	1.030E-05
RESIDUAL	.012582	5	.002516		
TOTAL	.808914	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0	2.0
1	2.726	2.656	.069643			*
2	2.481	2.488	-.006714		*	
3	2.252	2.319	-.067071	*		
4	2.122	2.150	-.028429		*	
5	1.963	1.982	-.018786		*	
6	1.820	1.813	.006857		*	
7	1.689	1.645	.044500			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K7M30 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl 7M E T = 30 GRAUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	30.000000	21.602469
DEP. VAR.:	n2 moles	2.243857	.751360

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.034754	.000620	-56.079	.00000
CONSTANT	3.286464			

STD. ERROR OF EST. = .032793

r SQUARED = .998413
 r = -.999206

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	3.381870	1	3.381870	3144.860	3.411E-08
RESIDUAL	.005377	5	.001075		
TOTAL	3.387247	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0	STANDARDIZED RESIDUALS	
1	3.333	3.286	.046536		
2	2.932	2.939	-.006929		
3	2.557	2.591	-.034393	*	
4	2.214	2.244	-.029857	*	
5	1.884	1.896	-.012321		
6	1.556	1.549	.007214		*
7	1.231	1.201	.029750		*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K7M34 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

 ETCHING COM HCl 7M E T = 34 GRAUS CELSIU

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	9.200000	7.596052
DEP. VAR.:	n1 moles	2.215400	.315098

 DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
tempo	-.041466	.000657	-63.097	.00001
CONSTANT	2.596889			

STD. ERROR OF EST. = .009984

r SQUARED = .999247
 r = -.999623

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.396848	1	.396848	3981.270	8.771E-06
RESIDUAL	.000299	3	.000100		
TOTAL	.397147	4			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	2.605	2.597	.008111	*
2	2.429	2.431	-.002024	*
3	2.215	2.224	-.008693	*
4	2.009	2.016	-.007362	*
5	1.819	1.809	.009969	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K8M13 LABEL: DETERMINACAO DE k
NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl 8M E T = 13 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	30.000000	21.602469
DEP. VAR.:	n1 moles	2.061000	.526285

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.024286	.000863	-28.140	.000000
CONSTANT	2.789571			

STD. ERROR OF EST. = .045667

r SQUARED = .993725
r = -.996858

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.651429	1	1.651429	791.868	1.061E-06
RESIDUAL	.010427	5	.002085		
TOTAL	1.661856	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	2.856	2.790	.066429	
2	2.529	2.547	-.017714	*
3	2.263	2.304	-.040857	*
4	2.028	2.061	-.033000	*
5	1.794	1.818	-.024143	*
6	1.576	1.575	.000714	*
7	1.381	1.332	.048571	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K8M18 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl 8M E T = 18 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	15.000000	10.801234
EP. VAR.:	n1 moles	2.343857	.335715

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.030871	.001612	-19.151	.00001
CONSTANT	2.806929			

STD. ERROR OF EST. = .042650

r SQUARED = .986550
 r = -.993252

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.667132	1	.667132	366.746	7.158E-06
RESIDUAL	.009095	5	.001819		
TOTAL	.676227	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	2.848	2.807	.041071			
2	2.636	2.653	-.016571			
3	2.423	2.498	-.075214			
4	2.379	2.344	.035143			
5	2.205	2.189	.015500			
6	2.036	2.035	.000857			
7	1.880	1.881	-.000786			

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K8M30 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 8 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl 8M E T = 30 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	7.375000	5.475595
DEP. VAR.:	n1 moles	2.299750	.535739

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 6)	PROB.
tempo	-.097621	.002677	-36.467	.000000
CONSTANT	3.019706			

STD. ERROR OF EST. = .038781

r SQUARED = .995509
 r = -.997752

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.000088	1	2.000088	1329.862	2.836E-08
RESIDUAL	.009024	6	.001504		
TOTAL	2.009112	7			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	3.077	3.020	.057294	
2	2.838	2.824	.013536	
3	2.597	2.629	-.032222	*
4	2.395	2.434	-.038979	*
5	2.206	2.239	-.032737	*
6	2.028	2.043	-.015494	*
7	1.759	1.751	.008369	*
8	1.498	1.458	.040233	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K8M34 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl 8M E T = 34 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	5.000000	3.741657
DEP. VAR.:	n1 moles	2.283500	.520363

 DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.139043	.001446	-96.164	.000000
CONSTANT	2.978714			

STD. ERROR OF EST. = .012097

r SQUARED = .999568
 r = -.999784

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.353304	1	1.353304	9247.490	7.011E-08
RESIDUAL	.000585	4	.000146		
TOTAL	1.353890	5			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	2.988	2.979	.009286	*
2	2.704	2.701	.003371	*
3	2.412	2.423	-.010543	*
4	2.133	2.144	-.011457	*
5	1.861	1.866	-.005371	*
6	1.603	1.588	.014714	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K10M13 LABEL: DETERMINACAO DE k
 JUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl 10M E T = 13 GRAUS CELSIU

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	15.000000	10.801234
DEP. VAR.:	n1 moles	2.013000	.538658

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.049757	.001500	-33.180	.000000
CONSTANT	2.759357			

STD. ERROR OF EST. = .039675

r SQUARED = .995479
 r = -.997737

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.733041	1	1.733041	1100.943	4.674E-07
RESIDUAL	.007871	5	.001574		
TOTAL	1.740912	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	2.818	2.759	.058643	
2	2.495	2.511	-.015571	*
3	2.226	2.262	-.035786	*
4	1.976	2.013	-.037000	*
5	1.751	1.764	-.013214	*
6	1.522	1.515	.006571	*
7	1.303	1.267	.036357	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K10M18 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl 10M E T = 18 GRAUS CELSIU

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	9.000000	6.480741
DEP. VAR.:	n2 moles	2.133857	.651275

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

JAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.100417	.001762	-56.996	.00000
CONSTANT	3.037607			

STD. ERROR OF EST. = .027968

r SQUARED = .998463
 r = -.999231

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.541044	1	2.541044	3248.497	3.145E-08
RESIDUAL	.003911	5	.000782		
TOTAL	2.544955	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	3.057	3.038	.019393	*
2	2.754	2.736	.017643	*
3	2.420	2.435	-.015107	*
4	2.105	2.134	-.028857	*
5	1.806	1.833	-.026607	*
6	1.527	1.531	-.004357	*
7	1.268	1.230	.037893	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K10M30 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl 10M E T = 30 GRAUS CELSIU

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	3.500000	2.269361
DEP. VAR.:	n2 moles	2.114000	.615984

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.271340	.003592	-75.545	.00000
CONSTANT	3.063689			

STD. ERROR OF EST. = .018226

r SQUARED = .999300
 r = -.999650

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.895851	1	1.895851	5707.057	1.840E-07
RESIDUAL	.001329	4	.000332		
TOTAL	1.897180	5			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0		2.0
1	3.081	3.064	.017311			*	
2	2.507	2.521	-.014010	*			
3	2.179	2.182	-.002835		*		
4	1.893	1.910	-.017495	*			
5	1.634	1.639	-.005155		*		
6	1.390	1.368	.022184			*	

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K10M34 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl 10M E T = 34 GRAUS CELSIU

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	3.142857	1.700840
DEP. VAR.:	n2 moles	1.959143	.602804

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.354329	.003491	-101.504	.000000
CONSTANT	3.072749			

STD. ERROR OF EST. = .014543

r SQUARED = .999515
 r = -.999757

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.179175	1	2.179175	10302.968	1.760E-09
RESIDUAL	.001058	5	.000212		
TOTAL	2.180233	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0	2.0
1	3.074	3.073	.001251		*	
2	2.375	2.364	.010909			*
3	2.012	2.010	.002239		*	
4	1.812	1.833	-.020597	*		
5	1.641	1.655	-.014432	*		
6	1.482	1.478	.003733		*	
7	1.318	1.301	.016897			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K11M13 LABEL: DETERMINACAO DE k
NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl 11M E T = 13 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	11.142857	8.414839
DEP. VAR.:	n1 moles	2.357571	.629541

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.074730	.001578	-47.372	.000000
CONSTANT	3.190277			

STD. ERROR OF EST. = .032516

r SQUARED = .997777
r = -.998888

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.372645	1	2.372645	2244.080	7.918E-08
RESIDUAL	.005286	5	.001057		
TOTAL	2.377932	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	3.220	3.190	.029723	*
2	2.968	2.966	.001913	*
3	2.644	2.667	-.023167	*
4	2.372	2.368	.003753	*
5	2.024	2.069	-.045327	*
6	1.762	1.770	-.008407	*
7	1.513	1.471	.041513	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K11M18 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl 11M E T = 18 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	6.857143	4.561746
DEP. VAR.:	n1 moles	2.567714	.638007

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.139786	.002038	-68.580	.000000
CONSTANT	3.526247			

STD. ERROR OF EST. = .022776

r SQUARED = .998938
 r = -.999469

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.439726	1	2.439726	4703.153	1.248E-08
RESIDUAL	.002594	5	.000519		
TOTAL	2.442319	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	3.545	3.526	.018753	*
2	3.115	3.107	.008111	*
3	2.816	2.827	-.011317	*
4	2.523	2.548	-.024745	*
5	2.248	2.268	-.020173	*
6	1.986	1.989	-.002601	*
7	1.741	1.709	.031971	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K11M30 LABEL: DETERMINACAO DE k
 UMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl 11M E T = 30 GRAUS CELSIU

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	3.333333	2.160247
DEP. VAR.:	n1 moles	2.278000	.754190

 DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.348900	.006227	-56.030	.000000
CONSTANT	3.441000			

STD. ERROR OF EST. = .030079

r SQUARED = .998727
 r = -.999364

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.840395	1	2.840395	3139.338	6.075E-07
RESIDUAL	.003619	4	.000905		
TOTAL	2.844014	5			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	3.474	3.441	.033000	*
2	2.723	2.743	-.020200	*
3	2.367	2.394	-.027300	*
4	2.022	2.045	-.023400	*
5	1.708	1.697	.011500	*
6	1.374	1.348	.026400	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:K11M34 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl 11M E T = 34 GRAUS CELSIU

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	3.214286	1.799471
DEP. VAR.:	n2 moles	1.765143	.717012

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.397904	.009381	-42.414	.00000
CONSTANT	3.044121			

STD. ERROR OF EST. = .041351

r SQUARED = .997228
 r = -.998613

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	3.076085	1	3.076085	1798.978	1.375E-07
RESIDUAL	.008550	5	.001710		
TOTAL	3.084635	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0		2.0
1	3.081	3.044	.036879			*	
2	2.248	2.248	-.000313		*		
3	1.814	1.850	-.036408	*			
4	1.617	1.651	-.034456	*			
5	1.427	1.453	-.025504	*			
6	1.250	1.254	-.003551		*		
7	.919	.856	.063353				*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:EAHCL7M LABEL: DETERMINACAO DA ENERGIA DE ATIVACAO
 NUMBER OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

ETCHING COM HCl 7M

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	1000/T	3.368400	.094326
DEP. VAR.:	log k	-5.690620	.316148

DEPENDENT VARIABLE: log k

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
1000/T	-3.303760	.326032	-10.133	.00205
CONSTANT	5.437764			

STD. ERROR OF EST. = .061506

r SQUARED = .971613
r = -.985704

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.388450	1	.388450	102.683	2.047E-03
RESIDUAL	.011349	3	.003783		
TOTAL	.399799	4			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	-5.382	-5.336	-.046504	*
2	-5.459	-5.465	.005643	*
3	-5.562	-5.650	.087253	
4	-5.949	-5.911	-.038450	*
5	-6.100	-6.092	-.007943	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:EAHCL8M LABEL: DETERMINACAO DA ENERGIA DE ATIVACAO
 NUMBER OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

ETCHING COM HCl 8M

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	1000/T	3.368400	.094326
DEP. VAR.:	log k	-5.235620	.322386

DEPENDENT VARIABLE: log k

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
1000/T	-3.402045	.189240	-17.977	.00038
CONSTANT	6.223828			

STD. ERROR OF EST. = .035700

r SQUARED = .990803
r = -.995391

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.411906	1	.411906	323.187	3.754E-04
RESIDUAL	.003824	3	.001275		
TOTAL	.415730	4			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	-4.857	-4.870	.013340	*
2	-5.011	-5.003	-.007580	*
3	-5.186	-5.193	.007735	*
4	-5.510	-5.462	-.048204	*
5	-5.615	-5.649	.034709	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:EAHCL10M LABEL: DETERMINACAO DA ENERGIA DE ATIVACAO
 NUMBER OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

ETCHING COM HCl 10M

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	1000/T	3.366200	.098657
DEP. VAR.:	log k	-4.814060	.334979

DEPENDENT VARIABLE: log k

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
1000/T	-3.355547	.299448	-11.206	.00152
CONSTANT	6.481382			

STD. ERROR OF EST. = .059085

r SQUARED = .976666
r = -.988264

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.438371	1	.438371	125.570	1.523E-03
RESIDUAL	.010473	3	.003491		
TOTAL	.448845	4			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0	STANDARDIZED RESIDUALS	
1	-4.492	-4.444	-.047621	*	0
2	-4.567	-4.565	-.001422	*	
3	-4.711	-4.780	.069233		*
4	-4.998	-5.028	.029944		*
5	-5.303	-5.253	-.050134	*	

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:EAHCL11M LABEL: DETERMINACAO DA ENERGIA DE ATIVACAO
 UMBER OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

ETCHING COM HCl 11M

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	1000/T	3.366200	.098657
EP. VAR.:	log k	-4.704240	.298020

DEPENDENT VARIABLE: log k

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
1000/T	-3.003546	.185971	-16.151	.00052
CONSTANT	5.406297			

STD. ERROR OF EST. = .036695

r SQUARED = .988630
r = -.994299

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.351224	1	.351224	260.843	5.163E-04
RESIDUAL	.004039	3	.001346		
TOTAL	.355264	4			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0		0		2.0
1	-4.400	-4.373	-.026951	*				
2	-4.456	-4.481	.025177				*	
3	-4.684	-4.674	-.010196		*			
4	-4.855	-4.896	.041366				*	
5	-5.127	-5.097	-.029396	*				

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE7M13 LABEL: DETERMINACAO DE k
 JUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 7M E T = 13 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	60.000000	43.204938
DEP. VAR.:	n1 moles	1.638714	.944095

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

JAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.019350	.004540	-4.262	.00800
CONSTANT	2.799714			

STD. ERROR OF EST. = .480492

r SQUARED = .784146
 r = -.885520

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	4.193532	1	4.193532	18.164	8.000E-03
RESIDUAL	1.154363	5	.230873		
TOTAL	5.347895	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0	2.0
1	2.908	2.800	.108286		*	
2	2.383	2.413	-.029714	*		
3	2.003	2.026	-.022714	*		
4	1.688	1.639	.049286	*		
5	1.405	1.252	.153286		*	
6	.000	.865	-.864714	*		
7	1.084	.478	.606286			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE7M18 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 7M E T = 18 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	33.333333	21.602469
DEP. VAR.:	n1 moles	1.644500	.598945

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.027446	.001965	-13.965	.00015
CONSTANT	2.559357			

STD. ERROR OF EST. = .094937

r SQUARED = .979901
 r = -.989899

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.757624	1	1.757624	195.010	1.525E-04
RESIDUAL	.036052	4	.009013		
TOTAL	1.793676	5			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	2.671	2.559	.111643	*
2	1.916	2.010	-.094443	*
3	1.661	1.736	-.074986	*
4	1.423	1.462	-.038529	*
5	1.197	1.187	.009929	*
6	.999	.913	.086386	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE7M30 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 7M E T = 30 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	16.666667	10.801234
DEP. VAR.:	n1 moles	1.505167	.628856

 DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

JAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.057611	.004200	-13.716	.00016
CONSTANT	2.465357			

STD. ERROR OF EST. = .101450

r SQUARED = .979179
 r = -.989535

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.936128	1	1.936128	188.116	1.637E-04
RESIDUAL	.041169	4	.010292		
TOTAL	1.977297	5			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	2.580	2.465	.114643			*
2	1.816	1.889	-.073243		*	
3	1.496	1.601	-.105186	*		
4	1.263	1.313	-.050129		*	
5	1.046	1.025	.020929		*	
6	.830	.737	.092986			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE7M34 LABEL: DETERMINACAO DE k
 UMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 7M E T = 34 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	12.428571	7.502381
EP. VAR.:	n2 moles	1.747000	.589649

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.077924	.004583	-17.002	.00001
CONSTANT	2.715482			

STD. ERROR OF EST. = .084226

r SQUARED = .982997
 r = -.991462

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.050644	1	2.050644	289.069	1.288E-05
RESIDUAL	.035470	5	.007094		
TOTAL	2.086114	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	2.830	2.715	.114518			*
2	2.100	2.170	-.070015	*		
3	1.864	1.936	-.072244	*		
4	1.646	1.702	-.056472	*		
5	1.440	1.469	-.028701		*	
6	1.261	1.235	.026071		*	
7	1.088	1.001	.086843			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE8M13 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 8M E T = 13 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	24.000000	17.281975
DEP. VAR.:	n1 moles	1.897429	.709327

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.040902	.001528	-26.760	.000000
CONSTANT	2.879071			

STD. ERROR OF EST. = .064703

r SQUARED = .993066
 r = -.996527

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.997937	1	2.997937	716.099	1.363E-06
RESIDUAL	.020932	5	.004186		
TOTAL	3.018870	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	2.934	2.879	.054929			
2	2.543	2.552	-.008857		*	
3	2.178	2.225	-.046643			*
4	1.864	1.897	-.033429		*	
5	1.613	1.570	.042786			*
6	1.159	1.243	-.084000	*		
7	.991	.916	.075214			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE8M18 LABEL: DETERMINACAO DE k
 UMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 8M E T = 18 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	15.000000	11.224972
DEP. VAR.:	n1 moles	1.894667	.644902

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.057314	.001991	-28.784	.00001
CONSTANT	2.754381			

STD. ERROR OF EST. = .049978

r SQUARED = .995195
 r = -.997595

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.069504	1	2.069504	828.539	8.670E-06
RESIDUAL	.009991	4	.002498		
TOTAL	2.079495	5			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0	2.0
1	2.816	2.754	.061619			*
2	2.387	2.410	-.023495		*	
3	2.020	2.067	-.046610	*		
4	1.686	1.723	-.036724	*		
5	1.378	1.379	-.000838		*	
6	1.081	1.035	.046048			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE8M30 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/ETOH 8M E T = 30 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	7.500000	5.612486
DEP. VAR.:	n2 moles	1.827667	.644223

DEPENDENT VARIABLE: n2 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.114400	.004690	-24.390	.00002
CONSTANT	2.685667			

STD. ERROR OF EST. = .058865

r SQUARED = .993321
 r = -.996655

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.061259	1	2.061259	594.874	1.677E-05
RESIDUAL	.013860	4	.003465		
TOTAL	2.075119	5			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	2.755	2.686	.069333	*
2	2.324	2.342	-.018467	*
3	1.937	1.999	-.062267	*
4	1.614	1.656	-.042067	*
5	1.311	1.313	-.001867	*
6	1.025	.970	.055333	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KESM34 LABEL: DETERMINACAO DE k
 JUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 8M E T = 34 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	6.000000	4.320494
DEP. VAR.:	n1 moles	2.057000	.673137

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

JAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.155125	.006484	-23.926	.000000
CONSTANT	2.987750			

STD. ERROR OF EST. = .068615

r SQUARED = .991341
 r = -.995661

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.695142	1	2.695142	572.454	2.376E-06
RESIDUAL	.023540	5	.004708		
TOTAL	2.718682	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
1	3.080	2.988	.092250	
2	2.671	2.678	-.006500	
3	2.303	2.367	-.064250	
4	1.982	2.057	-.075000	
5	1.719	1.747	-.027750	
6	1.453	1.437	.016500	
7	1.191	1.126	.064750	

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE10M13 LABEL: DETERMINACAO DE k
 UMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl/EtOH 10M E T = 13 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	12.500000	9.354143
DEP. VAR.:	n1 moles	1.947667	.659223

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.070411	.001483	-47.476	.000000
CONSTANT	2.827810			

STD. ERROR OF EST. = .031021

r SQUARED = .998228
 r = -.999114

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.169024	1	2.169024	2253.955	1.178E-06
RESIDUAL	.003849	4	.000962		
TOTAL	2.172873	5			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	2.866	2.828	.038190	*
2	2.455	2.476	-.020752	*
3	2.096	2.124	-.027695	*
4	1.748	1.772	-.023638	*
5	1.442	1.420	.022419	*
6	1.079	1.068	.011476	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE10M18 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 10M E T = 18 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	8.142857	6.256425
DEP. VAR.:	n1 moles	1.715000	.637860

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.101832	.002218	-45.919	.000000
CONSTANT	2.544204			

STD. ERROR OF EST. = .033986

r SQUARED = .997634
 r = -.998816

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.435417	1	2.435417	2108.551	9.250E-08
RESIDUAL	.005775	5	.001155		
TOTAL	2.441192	6			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	2.582	2.544	.037796	*
2	2.348	2.341	.007460	*
3	2.012	2.035	-.023044	*
4	1.695	1.730	-.034547	*
5	1.400	1.424	-.024051	*
6	1.111	1.119	-.007555	*
7	.857	.813	.043942	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE10M30 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 10M E T = 30 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	3.166667	2.316607
DEP. VAR.:	n1 moles	1.995667	.586782

 DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.253031	.005768	-43.869	.000000
CONSTANT	2.796932			

STD. ERROR OF EST. = .029878

r SQUARED = .997926
 r = -.998962

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.717997	1	1.717997	1924.491	1.614E-06
RESIDUAL	.003571	4	.000893		
TOTAL	1.721567	5			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	2.825	2.797	.028068			
2	2.537	2.544	-.006901		*	
3	2.014	2.038	-.023839	*		
4	1.756	1.785	-.028807	*		
5	1.527	1.532	-.004776		*	
6	1.315	1.279	.036255			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE10M34 LABEL: DETERMINACAO DE k
 UMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 10M E T = 34 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	2.571429	2.049971
REP. VAR.:	n1 moles	2.438857	.658904

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.321105	.006374	-50.374	.00000
CONSTANT	3.264555			

STD. ERROR OF EST. = .032008

r SQUARED = .998033
 r = -.999016

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.599802	1	2.599802	2537.555	5.827E-08
RESIDUAL	.005123	5	.001025		
TOTAL	2.604925	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL -2.0		0	2.0
1	3.294	3.265	.029445			*
2	3.112	3.104	.007997		*	
3	2.774	2.783	-.008898		*	
4	2.433	2.462	-.028793	*		
5	2.104	2.141	-.036688	*		
6	1.813	1.820	-.006584		*	
7	1.542	1.498	.043521			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE11M13 LABEL: DETERMINACAO DE k
 UMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 11M E T = 13 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	10.000000	7.483315
DEP. VAR.:	n1 moles	2.052000	.614181

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.082029	.001357	-60.458	.000000
CONSTANT	2.872286			

STD. ERROR OF EST. = .022703

r SQUARED = .998907
 r = -.999453

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	1.884032	1	1.884032	3655.172	4.483E-07
RESIDUAL	.002062	4	.000515		
TOTAL	1.886094	5			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS		
				-2.0	0	2.0
1	2.893	2.872	.020714			*
2	2.530	2.544	-.014171	*		
3	2.197	2.216	-.019057	*		
4	1.904	1.888	.016057		*	
5	1.538	1.560	-.021829	*		
6	1.250	1.232	.018286		*	

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE11M18 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 11M E T = 18 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	6.000000	4.320494
DEP. VAR.:	n1 moles	2.332857	.621645

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.143786	.002364	-60.822	.000000
CONSTANT	3.195571			

STD. ERROR OF EST. = .025019

r SQUARED = .998650
 r = -.999325

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.315525	1	2.315525	3699.260	2.274E-08
RESIDUAL	.003130	5	.000626		
TOTAL	2.318655	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	3.224	3.196	.028429	*
2	2.910	2.908	.002000	*
3	2.602	2.620	-.018429	*
4	2.313	2.333	-.019857	*
5	2.023	2.045	-.022286	*
6	1.755	1.758	-.002714	*
7	1.503	1.470	.032857	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE11M30 LABEL: DETERMINACAO DE k
NUMBER OF CASES: 6 NUMBER OF VARIABLES: 3

ETCHING COM HCl/EtOH 11M E T = 30 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	3.166667	2.316607
DEP. VAR.:	n1 moles	1.854167	.660431

DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 4)	PROB.
tempo	-.284764	.006766	-42.086	.00000
CONSTANT	2.755919			

STD. ERROR OF EST. = .035049

r SQUARED = .997747
r = -.998873

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	2.175929	1	2.175929	1771.266	1.905E-06
RESIDUAL	.004914	4	.001228		
TOTAL	2.180843	5			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	2.790	2.756	.034081	*
2	2.463	2.471	-.008155	*
3	1.868	1.902	-.033627	*
4	1.587	1.617	-.029863	*
5	1.329	1.332	-.003099	*
6	1.088	1.047	.040665	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:KE11M34 LABEL: DETERMINACAO DE k
 NUMBER OF CASES: 7 NUMBER OF VARIABLES: 3

 ETCHING COM HCl/EtOH 11M E T = 34 GRAUS CELSIUS

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	tempo	2.571429	2.049971
DEP. VAR.:	n1 moles	2.197000	.760091

 DEPENDENT VARIABLE: n1 moles

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 5)	PROB.
tempo	-.370346	.008035	-46.093	.00000
CONSTANT	3.149317			

STD. ERROR OF EST. = .040345

r SQUARED = .997652
 r = -.998825

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	3.458287	1	3.458287	2124.594	9.077E-08
RESIDUAL	.008139	5	.001628		
TOTAL	3.466426	6			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	3.195	3.149	.045683			
2	2.977	2.964	.012856			
3	2.557	2.594	-.036799	*		*
4	2.191	2.223	-.032453	*		
5	1.820	1.853	-.033108	*		
6	1.478	1.483	-.004762		*	
7	1.161	1.112	.048584			*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C=EAHCLE7M LABEL: DETERMINACAO DA ENERGIA DE ATIVACAO
 UMBER OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

ETCHING COM HCl/EtOH 7M

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	1000/T	3.367400	.094836
EP. VAR.:	log k	-5.403960	.240387

DEPENDENT VARIABLE: log k

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
1000/T	-2.524477	.131798	-19.154	.00031
CONSTANT	3.096965			

STD. ERROR OF EST. = .024998

r SQUARED = .991889
r = -.995936

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.229269	1	.229269	366.882	3.108E-04
RESIDUAL	.001875	3	.000625		
TOTAL	.231144	4			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	-5.145	-5.128	-.016718	*		
2	-5.240	-5.234	-.005690		*	
3	-5.342	-5.375	.033581			*
4	-5.562	-5.570	.008066			*
5	-5.733	-5.713	-.019239	*		

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:EAHCLE8M LABEL: DETERMINACAO DA ENERGIA DE ATIVACAO
 NUMBER OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

ETCHING COM HCl/ETOH 8M

INDEX	NAME	MEAN	STD.DEV.
1	1000/T	3.367400	.094836
DEP. VAR.:	log k	-5.089400	.218669

DEPENDENT VARIABLE: log k

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
1000/T	-2.283087	.186249	-12.258	.00117
CONSTANT	2.598666			

STD. ERROR OF EST. = .035326

r SQUARED = .980426
r = -.990165

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.187520	1	.187520	150.264	1.169E-03
RESIDUAL	.003744	3	.001248		
TOTAL	.191264	4			

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUALS
			-2.0	0
1	-4.864	-4.840	-.023970	*
2	-4.943	-4.936	-.006980	*
3	-5.011	-5.063	.052473	*
4	-5.242	-5.239	-.002530	*
5	-5.388	-5.369	-.018994	*

----- REGRESSION ANALYSIS -----

HEADER DATA FOR: C:EAHCLE10 LABEL: DETERMINACAO DA ENERGIA DE ATIVACAO
 NUMBER OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

ETCHING COM HCl/ETOH 10M

INDEX	NAME	MEAN	STD. DEV.
1	1000/T	3.366400	.095479
EP. VAR.:	log k	-4.786980	.280265

DEPENDENT VARIABLE: log k

VAR.	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
1000/T	-2.924321	.146741	-19.928	.00028
CONSTANT	5.057453			

STD. ERROR OF EST. = .028022

r SQUARED = .992503
r = -.996244

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.311838	1	.311838	397.141	2.761E-04
RESIDUAL	.002356	3	.000785		
TOTAL	.314193	4			

STANDARDIZED RESIDUALS

	OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL	-2.0	0	2.0
1	-4.466	-4.479	.012857		*	
2	-4.603	-4.569	-.033489	*		
3	-4.725	-4.757	.031367			*
4	-4.991	-4.982	-.009060		*	
5	-5.150	-5.148	-.001674		*	

----- REGRESSION ANALYSIS -----

R DATA FOR: C:EAHCL11 LABEL: DETERMINACAO DA ENERGIA DE ATIVACAO
 R OF CASES: 5 NUMBER OF VARIABLES: 2

ETCHING COM HCl/EtOH 11M

	NAME	MEAN	STD.DEV.
	1000/T	3.366400	.095479
VAR.:	log k	-4.725580	.298907

IDENT VARIABLE: log k

	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR	T(DF= 3)	PROB.
/T	-3.115829	.175311	-17.773	.00039
STANT	5.763548			

ERROR OF EST. = .033477

r SQUARED = .990592
r = -.995285

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE

	SUM OF SQUARES	D.F.	MEAN SQUARE	F RATIO	PROB.
REGRESSION	.354018	1	.354018	315.883	3.884E-04
DUAL	.003362	3	.001121		
TOTAL	.357381	4			

STANDARDIZED RESIDUALS

OBSERVED	CALCULATED	RESIDUAL
-4.423	-4.397	-.025628
-4.484	-4.494	.010162
-4.652	-4.693	.041375
-4.963	-4.933	-.029606
-5.107	-5.111	.003697

	0	2.0
*		
	*	
		*
*	*	