

**ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ
З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ ФТОРОВОДНЮ**

Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, kravchenko@zeos.net

Молекула безводного фтороводню є зручним зондом для дослідження електроноакцепторних властивостей атомів силіцію, розташованих у поверхневому шарі кремнезему [1]. Взаємодія фториду водню з поверхнею кремнезему є також найважливішою реакцією у промисловій технології пошарового травлення, що використовується для очистки поверхні підкладок напівпровідників.

Процесу травлення SiO_2 передують утворення адсорбційних комплексів за участю молекул HF та гідроксильних груп поверхні [2]. Крім цього, в травленні велику роль відіграє зовнішній вплив оточення - будь то молекули фториду водню в реакціях у газовій фазі чи молекули води в реакціях з фтороводною кислотою [3]. Метою цієї роботи є з'ясування механізмів елементарних актів хімічних перетворень за участю поверхневих комплексів HF теоретичним моделюванням квантово-хімічними методами та пошук найбільш ймовірних шляхів адсорбції на поверхні кремнезему з газової фази та в присутності води як розчинника.

Неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана із застосуванням базисного набору 6-31++G** виконано квантово-хімічні розрахунки комплексів $(\text{HF})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ ($n+m \geq 2$) на поверхні кремнезему, яка була представлена кластерами ортосилікатної, дисилікатної та полісилікатної кислот.

З результатів теоретичних квантово-хімічних розрахунків, описаних в літературі [4], відомо, що при взаємодії молекули фториду водню щонайменше з чотирма молекулами води можна одержати гідратовану дисоційовану іонну пару $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]$. Розглянута можливість розщеплення зв'язку $\text{Si}-\text{O}$ при взаємодії як з молекулою фториду водню, так і з гідратованим фторид-іоном. Результати свідчать про можливість утворення вищезгаданих асоціатів на поверхні кремнезему. Адсорбція гідратованих комплексів HF поверхнею кремнезему здійснюється за рахунок силанольних груп та силосанових містків. Силанольні групи можуть утворювати водневі зв'язки з фторид-іоном та молекулами води, що входять до складу таких адсорбційних комплексів.

Виконано порівняльний аналіз просторової будови та енергетики утворення іонізованих та неіонізованих молекулярних асоціатів, що містять молекули HF та H_2O , у газовій фазі, у складі адсорбційних комплексів на поверхні кремнезему та у водному середовищі, яке моделювалось супермолекулярним наближенням та континуальною моделлю. Результати свідчать, що процес травлення відбувається щонайменше у чотири етапи з послідовною атакою силосанових зв'язків молекулами HF та утворенням тетрафториду силіцію як кінцевого продукту.

- 1) Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко. – В 2-х ч. – К.: Наук. думка, 2001. – 1236 с.
- 2) В.А.Тертых, Л.А. Белякова. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1991. – 264 с.
- 3) Hoshino T., Nishioka Y. Etching process of SiO_2 by HF molecules // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 111, N 5. – P. 2109–2114.
- 4) Mechanism of Acid Dissociation in Water Clusters: Electronic Structure Studies of $(\text{H}_2\text{O})_n\text{HX}$ ($n = 4, 7$; $\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{HS}, \text{HSO}_3, \text{OOSO}_2\text{H}, \text{OOH}\cdot\text{SO}_2$) / A. Smith, A. Mark, V. Hillier, and I.H. Hillier. // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103, N 8. – P. 1132–1139.