

Способность нафтохинондиазидных фоторезистов к экзотермическому разложению



А.Н. Шушпанов,
аспирант,
vremena@me.com



А.Я. Васин,
д-р техн. наук,
проф.



В.М. Райкова,
канд. техн. наук,
доцент



Г.Г. Гаджиев,
канд. техн. наук,
ассистент

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Для двух полупродуктов позитивных фоторезистов (1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфокислоты мононатриевой соли и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфохлорида) экспериментально и расчетным методом определена температура интенсивного экзотермического разложения твердых органических веществ — показатель, характерный для веществ, склонных к взрывчатому превращению. Для каждого из образцов впервые определены значения энергии активации процесса термолитиза, величины экзотермических эффектов данного процесса, энтальпии образования в твердой фазе. С помощью экспериментальных и расчетных методов установлено, что оба вещества относятся к группе веществ, склонных к экзотермическому разложению, поэтому представляют повышенную опасность при получении, применении и транспортировке.

Ключевые слова: нафтохинондиазиды, температура вспышки, экзотермическое разложение, фоторезисты.

Для цитирования: Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Райкова В.М., Гаджиев Г.Г. Способность нафтохинондиазидных фоторезистов к экзотермическому разложению // Безопасность труда в промышленности. — 2020. — № 10. — С. 90–96. DOI: 10.24000/0409-2961-2020-10-90-96

Введение

Задачи внедрения импортозамещающих технологий в ряде сфер промышленности — серьезный вызов для отечественной науки. Не является исключением и химическая промышленность практически во всех своих аспектах: от крупных отраслеобразующих предприятий до малотоннажных и опытных производств. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 31 октября 2015 г. № 2217-р задает Программу фундаментальных научных исследований, в перечне задач которой не последнее место занимают фоторезисты — химические вещества, способные формировать красящие слои под воздействием света [1]. Данные вещества находят применение в основном в радиоэлектронной промышленности (для реализации цикла технологических операций при производстве электронной компонентной базы) и в фотолитографии.

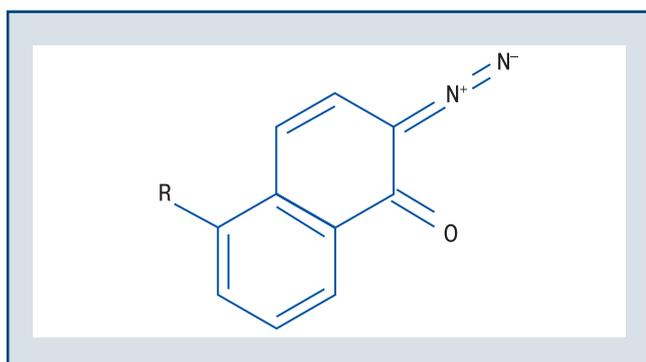
Различают позитивные, негативные и обратимые фоторезисты. Воздействие лучистой энергии на позитивные фоторезисты приводит к увеличению

растворимости экспонированных участков слоя, а на негативные — к уменьшению. Обратимые фоторезисты меняют свойства после экспонирования (которое они проходят по принципу позитивных фоторезистов) в ходе термической обработки и дополнительного экспонирования ультрафиолетовым излучением. В этом случае после проявления такие резисты будут вести себя уже как негативные.

Выпускные формы негативных фоторезистов чаще всего представлены в виде систем «органический полимер — ароматический азид». В качестве характерного примера в литературе чаще всего упоминается смесь циклизованного натурального каучука с 2,6-ди(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексаноном (в производственной номенклатуре данное вещество называют «Бисазид ДЦГ», конечная форма в США выпускается под маркой RTFR, а в России — ФН-11).

Достаточно широко фоторезисты представлены классом нафтохинондиазидных соединений, способных получить в зависимости от используемой под-

ложки как позитивные, так и обратимые свойства, имеющих общий вид, представленный на рис. 1. В промышленности данные соединения редко используются в чистом виде — из-за нестабильности при хранении в обычных условиях и высокой реакционной способности. Их активность стараются ослабить либо путем формирования мультикомпонентных смесей с пассивными наполнителями (используется редко), либо с помощью формирования химических соединений, как правило, олигомерной структуры, в состав которых внесены группы хинондиазидов в качестве активных компонент (например, промышленные комплексы «хинондиазид — фенолформальдегидные смолы» [2]).



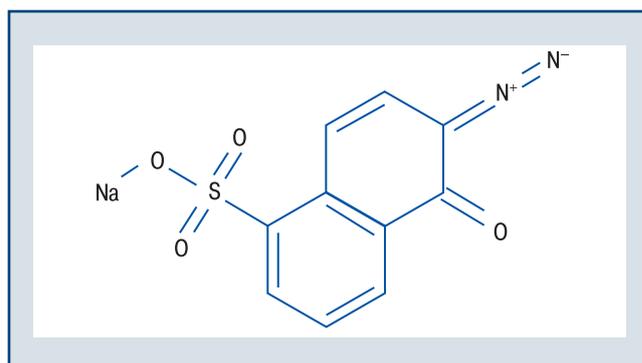
▲ Рис. 1. Общий вид нафтохинондиазидов (структурная формула)

▲ Fig. 1. General view of naphthoquinone diazides (structural formula)

Литературные [3, 4] и экспериментальные [5] данные показывают, что первичным актом разрушения нафтохинондиазидов как при термолизе, так и при фотолизе является отщепление чистого азота — быстрый, крайне экзотермический процесс, приближающийся к взрывчатому превращению. Температуры, при которых нафтохинондиазиды осуществляют данное превращение, как правило, сравнительно невысоки и для разных веществ данного ряда находятся в диапазоне от 90 до 140 °С. Указанный температурный диапазон довольно легко достижим и в условиях хранения, в особенности если учесть, что фотоинициация нафтохинондиазидов сама по себе является экзотермическим процессом. При нарушении условий хранения возможно развитие самоускоряющейся экзотермической реакции, что в конечном итоге может привести к пожару и взрыву.

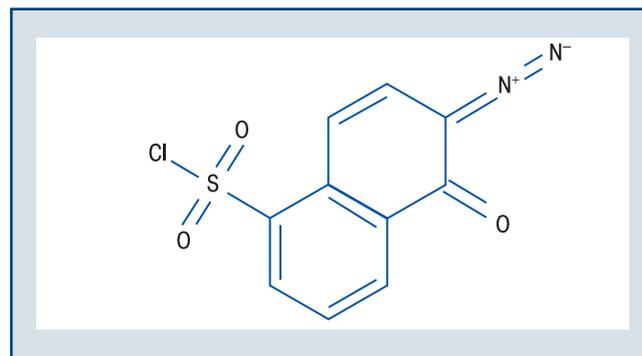
При разработке технологических регламентов и мер по пожаровзрывобезопасности для производств, на которых обращаются вещества, склонные к экзотермическому разложению, необходимо определить температуру начала этого процесса. С этой целью надо применять как экспериментальные методы исследования (дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия), так и расчетные, основанные на теории теплового взрыва.

Для экспериментального определения и расчета температуры вспышки взяты два нафтохинондиазиды, являющихся полупродуктами большинства позитивных фоторезистов данного класса: 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфокислоты мононатриевой соли ($C_{10}H_5N_2O_4Na$, Краситель М, рис. 2) и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфохлорида ($C_{10}H_5N_2O_3Cl$, Краситель N2, рис. 3). Образцы для исследования предоставлены производителем веществ — ФГУП «ГНЦ «НИОПИК». По физическим свойствам вещества отличаются слабо — это мелкодисперсные (до 100 мкм) твердые вещества желтого цвета, практически не проявляющие склонности к слеживанию, не поглощающие влагу из воздуха, плохо растворимые в органических растворителях.



▲ Рис. 2. Структурная формула Красителя М

▲ Fig. 2. Structural formula of Dye M



▲ Рис. 3. Структурная формула Красителя N2

▲ Fig. 3. Structural formula of Dye N2

Значения и показатели, приведенные далее, определены для данных веществ впервые.

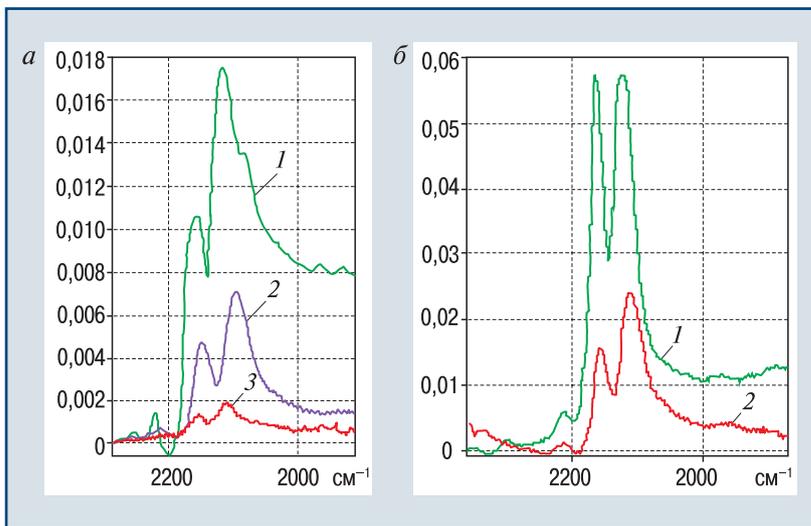
Экспериментальная часть

В Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева на автоматическом пикнометре Micromeritics AccuPac II 1340 определены плотности образцов. Для проведения эксперимента пикнометр предварительно откалиброван с помощью поверенных стандартов объема при комнатной температуре, использовались номинальные ячейки в 10 см³, взята навеска образцов массой 1,1 г (согласно регламенту для выполнения измерений дополнительная пробоподготовка, кроме продувки образцов гелием высокой чистоты, не требовалась). Значения плотностей требуются для вычислений, как будет показано далее

в соответствующем разделе; для каждого из образцов значение оказалось равным 1,6 г/см³. Также методом FTIR на спектрометре Nicolet 380 подтверждено их химическое строение (оба образца показали характерный диазидный дублет при 2200–2000 см⁻¹, интенсивность которого существенно снижается как после первого этапа термолиза, так и после светоотверждения (фотолиза), рис. 4, а, здесь 1 — краситель; 2 — продукт фотолиза; 3 — продукт термолиза; рис. 4, б, здесь 1 — краситель; 2 — продукт распада). Данное явление указывает на механизм протекания указанных процессов: предполагается выделение чистого газообразного азота из цельной структуры молекулы в ходе разрыва поляризованной двойной связи между углеродом и азотом во фрагменте $-C=N^+=N^-$. Выделение чистого азота из химических соединений в результате разрыва нестабильных связей традиционно описывается в классической научной литературе как быстропротекающий и крайне экзотермический процесс [6], что получило дополнительное подтверждение в ходе дальнейших экспериментов.

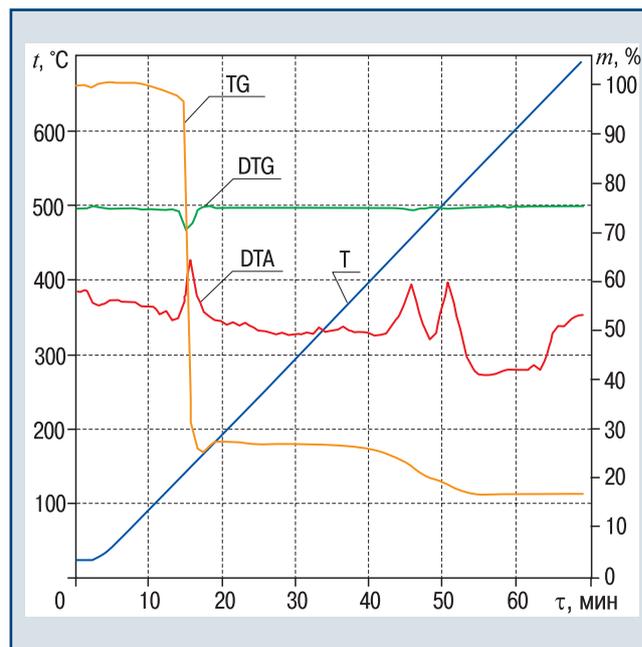
Экспериментальное определение температуры вспышки (показатель, характерный для взрывчатых веществ, а также для твердых органических соединений, склонных к взрывчатому превращению) выполнили на установке ОТП для определения температуры воспламенения и самовоспламенения твердых веществ и материалов, описанной в ГОСТ 12.1.044—89^{*}. Использовалась методика, ранее успешно опробованная для изучения термической стабильности промышленных смесевых взрывчатых веществ на основе аммиачной селитры [7]. Навеска вещества массой 0,5 г помещалась в невысокие круглые тигли из тонкой алюминиевой фольги (диаметр 20 мм, высота 5 мм) и выдерживалась в течение 20 мин в изотермических условиях, наличие или отсутствие вспышки при этом фиксировалось визуально. Полученные значения составили 130 °С для Красителя М и 95 °С для Красителя N2. Потеря массы после интенсивного распада составила 80 % для Красителя М и 45 % для Красителя N2.

Также проведен термический анализ при разных скоростях нагрева образцов (2, 5, 8 и 10 °С/мин). Термический анализ выполняли на микропроцессорном дериватографе типа «С» Паулик — Паулик — Эрдей. На рис. 5 (здесь и далее t — температура, °С; m — относительная потеря массы, %; τ — время, мин) и рис. 6 приведены характерные дериватограммы ве-



▲ Рис. 4. ИК-спектрограммы Красителя М (а) и Красителя N2 (б) до термолиза и после

▲ Fig. 4. IR-spectrograms of Dye M (a) and Dye N2 (b) before and after thermolysis



▲ Рис. 5. Кривые TG-DTA Красителя М (7,1 мг, скорость нагрева 10 °С/мин, воздух)

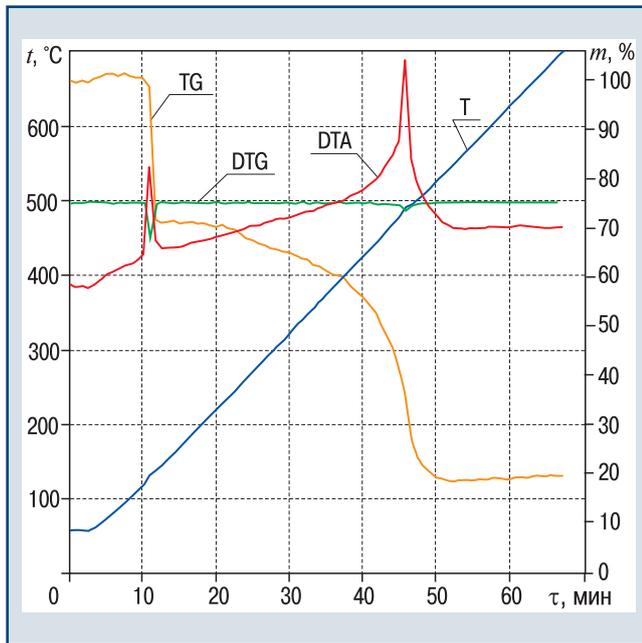
▲ Fig. 5. Curves TG-DTA Dye M (7.1 mg, heating rate 10 °С/min, air)

ществ. Опыты проведены в окисляющей атмосфере (воздух). Из результатов видно, что на кривых TG¹ для обоих веществ наблюдается интенсивная потеря массы (сопоставимая со значениями, полученными в ходе эксперимента на установке ОТП), сопровождающаяся резкими экзотермическими эффектами на кривых DTA². Такой вид кривых TG и DTA

^{*} ГОСТ 12.1.044—89 (ИСО 4589—84). Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (с Изменением № 1). URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200004802> (дата обращения: 20.05.2020).

¹ Термогравиметрический анализ.

² Дифференциальный термический анализ — метод анализа для определения температур фазовых превращений материала с незначительными тепловыми эффектами.



▲ Рис. 6. Кривые TG-DTA Красителя N2 (4,2 мг, скорость нагрева 10 °С/мин, воздух)
▲ Fig. 6. Curves TG-DTA Dye N2 (4.2 mg, heating rate 10 °C/min, air)

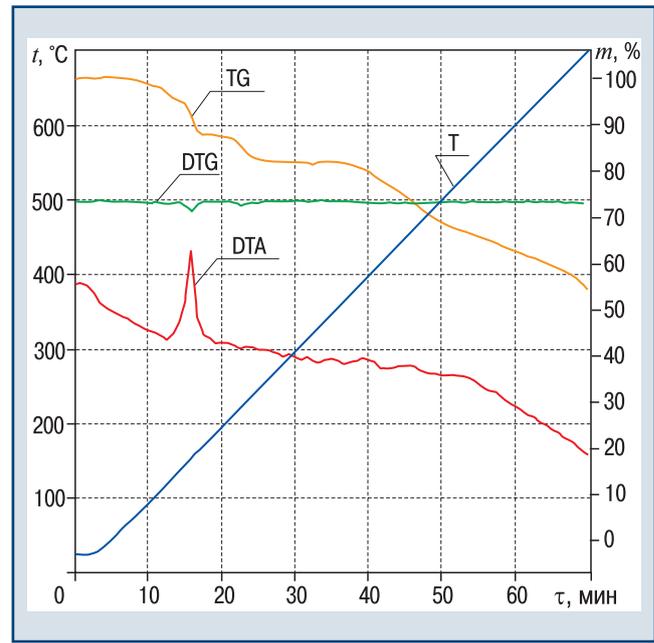
свидетельствует о быстром, взрывном протекании процесса распада с сильным выделением тепла.

Дополнительно сняты дериватограммы веществ в инертной атмосфере (гелий), результаты экспериментов приведены на рис. 7 и 8. Для Красителя М в инертной атмосфере характер экзотермического эффекта не изменился, исходя из чего отметим отсутствие роли окисляющей атмосферы в процессе его разложения и повышенной взрывоопасности вещества. При снятии кривых TG-DTA Красителя N2 в атмосфере гелия экзотермический пик значительно уменьшился и приобрел две вершины, на основании чего можно сделать предположение о протекании на данном этапе не одного, а двух экзотермических процессов, перекрывающихся в окислительной атмосфере, а также о меньшей взрывоопасности по сравнению с Красителем М.

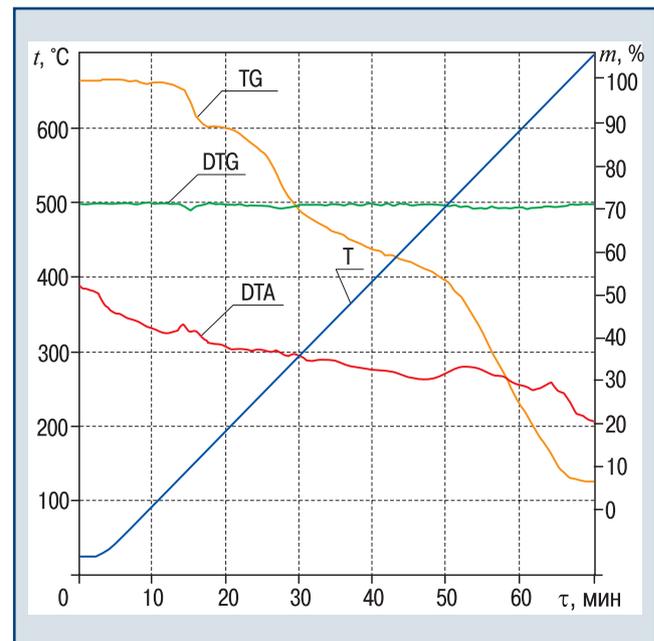
Для получения кинетических параметров процесса термического разложения, а именно энергий активации E_A , применен метод Киссинджера, а полученные с его помощью значения проверены при помощи метода Озава — Флинна — Уолла (учтено, что оба метода имеют свои ограничения и допущения [8]).

Значения E_A составили 117 кДж/моль для Красителя М и 103 кДж/моль для Красителя N2. Сравнительно низкие значения указывают на общую нестабильность веществ [9].

Дополнительно из дериватограмм получены данные о температурах начала интенсивного экзотермического разложения $t_{н.э.р.}$: 132 °С для Красителя М и 111 °С для Красителя N2. Данные показатели вплотную приближаются к значениям температуры



▲ Рис. 7. Кривые TG-DTA Красителя М (7,1 мг, скорость нагрева 10 °С/мин, гелий)
▲ Fig. 7. TG-DTA curves of Dye M (7.1 mg, heating rate 10 °C/min, helium)



▲ Рис. 8. Кривые TG-DTA Красителя N2 (4,1 мг, скорость нагрева 10 °С/мин, гелий)
▲ Fig. 8. TG-DTA Curves of N2 Dye (4.1 mg, heating rate 10 °C/min, helium)

вспышки $t_{всп}$, полученным для веществ на установке ОТП. Кроме того, определены значения соответствующих тепловых эффектов $\Delta H_{экз.эфф}$: 603 кДж/кг для Красителя М и 571 кДж/кг для Красителя N2.

Расчетная часть

По завершении серии экспериментов принято решение применить расчетные методы для получения температуры вспышки и сопоставить полученные результаты с экспериментальными.

Расчет параметров горения исследованных веществ в замкнутом объеме проводился с помощью компьютерной термодинамической программы Real. Исходными данными для расчета были брутто-формула, энтальпии образования (кДж/кг) и плотность веществ. Энтальпии образования веществ в твердой фазе ΔH_f^0 тв.ф. рассчитаны через энтальпии образования в газовой фазе ΔH_f^0 г.ф. с учетом энтальпий фазовых переходов и составили 2058,8 кДж/кг для Красителя М и 1014,9 кДж/кг для Красителя N2. По плотности веществ (1625 кг/м³) определен удельный объем V ($V = 6 \cdot 10^{-4}$ м³/кг). В результате получены следующие параметры горения: температура горения $T_v = 1507$ К для Красителя М и $T_v = 1473$ К для Красителя N2, теплота горения $Q_v = 2275$ кДж/кг и 1880 кДж/кг соответственно. Теплота горения изученных веществ Q_v примерно в 3,5 раза превосходит теплоту разложения. Результаты расчета термодинамических параметров горения веществ при $V = 6 \cdot 10^{-4}$ м³/кг приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Брутто-формула	Q_v , кДж/кг	T_v , К
Краситель М	$C_{10}H_5N_2SO_4Na$	2275	1507
Краситель N2	$C_{10}H_5N_2SO_3Cl$	1880	1473

Температуру вспышки оценивали по формуле, являющейся следствием из задачи о тепловом взрыве при кондуктивном теплообмене с окружающей средой [10]:

$$T_* = \frac{E_A}{R \ln \frac{evdBE_A Q}{S \text{Nu} \kappa R T_*^2 C_v}} \quad (1)$$

где T_* — температура вспышки, К; E_A — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); $1/e = 0,368$ — основание натуральных логарифмов (критическое значение критерия Н.Н. Семенова); v — объем сосуда, в котором происходит вспышка (форма сосуда принята сферической), см³; d — диаметр сферического сосуда, см; B — предэкспоненциальный множитель, с⁻¹; Q — теплота реакции распада, Дж/г, $Q = 0,5 Q_v$ — половина теплоты взрывчатого превращения при постоянном объеме; S — площадь поверхности охлаждения сосуда, м²; Nu — критерий Нуссельта; κ — коэффициент температуропроводности, см²/с; C_v — теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(г·К). Предполагается, что опыт проводится в пробирке диаметром 15 мм.

Данный подход впервые реализован для веществ с эксплозифорными группами, он хорошо согласован с экспериментом [11, 12]. Вещества в ходе экспе-

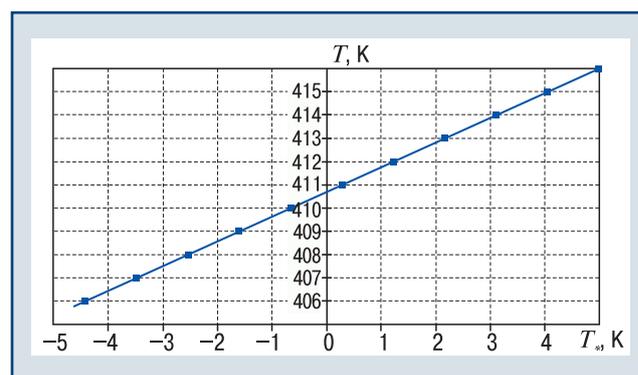
римента на установке ОТП показали склонность к кондуктивному типу теплообмена (до вспышки не плавилась), поэтому критерий Нуссельта приняли равным 5.

Для выполнения расчета по трансцендентному уравнению построили график в программе Mathcad (рис. 9 и 10, здесь прямая — дискретизация уравнения к нулевому значению) и нашли температуры вспышки исследуемых веществ, автоматически изменяя подставляемое значение температуры с шагом в 1 градус в поисках значения, при котором будет достигнуто тождество левой и правой частей уравнения. Для Красителя М расчетная температура вспышки $t_{\text{всп.расч}}$ составила 411 К (138 °С), а для Красителя N2 — 378 К (105 °С).

Полученные результаты

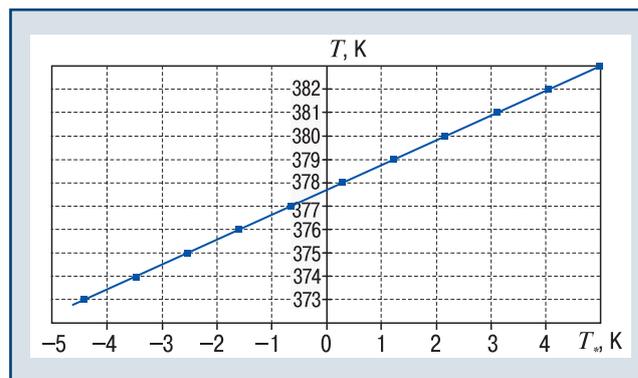
Пожаровзрывоопасные и кинетические параметры исследованных соединений всех экспериментов и расчетов представлены в табл. 2.

На основании проведенных исследований с использованием различных методов установлено, что оба исследованных красителя относятся к группе



▲ Рис. 9. Определение температуры вспышки Красителя М

▲ Fig. 9. Determination of the flash point of Dye M



▲ Рис. 10. Определение температуры вспышки Красителя N2

▲ Fig. 10. Determination of the flash point of Dye N2

Таблица 2

Вещество	E_a , кДж/моль	ΔH_f^0 тв.ф., кДж/кг	$\Delta H_{\text{экз.эф}}$, кДж/кг	$t_{\text{н.э.р}}$, °С	$t_{\text{всп}}$, °С	$t_{\text{всп.расч}}$, °С
Краситель М	117	-2058,8	603	132	130	138
Краситель N2	103	-1014,9	571	110	95	105

веществ, склонных к интенсивному экзотермическому разложению, поэтому представляют повышенную опасность при получении, применении и транспортировке.

Производству ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» рекомендован ряд мер по ведению безопасного технологического процесса, в частности, строгий контроль за температурным режимом. С учетом погрешности измерительных приборов температура технологических процессов не должна превышать 125 °С для Красителя М и 90 °С для Красителя N2.

Заключение

Таким образом, расчетный и экспериментальный подходы имеют хорошую сходимость, дают значения в близком температурном диапазоне и повышают достоверность полученных результатов.

Для оценки взрывоопасности производства и применения веществ, склонных к самоускоряющемуся экзотермическому разложению, необходимо знать кинетические параметры этой реакции. Их возможно получить только экспериментально, имея даже небольшое количество вещества. С использованием кинетических параметров, физико-химических характеристик веществ, размеров аппарата и условий теплоотвода в рамках теории теплового взрыва можно рассчитать критическую температуру выхода процесса на самоускоряющийся режим.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за быстрый и качественный анализ образцов.

Список литературы

1. Nakamura K. Photopolymers: Photoresist materials, processes, and applications. — Boca Raton: CRC Press, 2014. — 189 p.
2. Robinson A., Lawson R. Materials and Processes for Next Generation Lithography. — Amsterdam: Elsevier, 2016. — 634 p.
3. Скопенко В.В., Калибачук В.А. Светочувствительные диазоафтолы. — Киев: Выща школа, 1988. — 200 с.
4. Thermolysis of 2-azido-3-(R-anilino)-1,4-naphthoquinones. Nitrene insertion versus hydrogen abstraction/ S.E. Lored-Carrillo, E. Leyva, M.S. Platz et al.// Tetrahedron Letters. — 2020. — Vol. 61. — Iss. 14. DOI: 10.1016/j.tetlet.2020.151731
5. Исследование пожаровзрывоопасных свойств нафтохинондиазидного фоторезиста/ А.Н. Шушпанов, М.М. Казантинова, А.Я. Васин, Г.Г. Гаджиев// Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т. 33. — № 9 (219). — С. 108–110.
6. Баум Ф.А., Станюкович К.П., Шехтер Б.И. Физика взрыва. — М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. — 800 с.
7. Mechanical and Thermal Sensitivity of Mixtures of Ammonium Nitrate with Combustible Hydrocarbons/ N.I. Akinin, A.Y. Vasin, A.V. Dubovik et al.// Coke and Chemistry. — 2018. — Vol. 61. — Iss. 10. — P. 408–412.
8. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data/ S.Vya-

zovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado et al.// Thermochimica Acta. — 2011. — Vol. 520. — P. 1–19.

9. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов/ Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин. — М.: Наука, 1996. — 223 с.

10. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: учеб.-моногр. — 4-е изд. — Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2008. — 408 с.

11. Козак Г.Д., Васин А.Я., Дьячкова А.В. К оценке взрывоопасности ароматических азосоединений// Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44. — № 5. — С. 93–97.

12. Кондриков Б.Н. Воспламенение и горение нитросоединений: учеб. пособие. — М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985. — 80 с.

vremena@me.com

Материал поступил в редакцию 16 апреля 2020 г.
Доработанная версия — 29 мая 2020 г.

«Bezopasnost Truda v Promyshlennosti»/ «Occupational Safety in Industry», 2020, № 10, pp. 90–96.
DOI: 10.24000/0409-2961-2020-10-90-96

Ability of Naphthoquinondiazide Photoresists to Exothermic Decomposition

A.N. Shushpanov, Candidate, vremena@me.com

A.Ya. Vasin, Dr. Sci. (Eng.), Prof.

V.M. Raykova, Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Prof.

G.G. Gadzhiev, Cand. Sci. (Eng.), Assistant

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Abstract

The article considers two intermediate products of positive photoresists (1,2-naphthoquinondiazide-(2)-5-sulfonic acid of monosodium salt — Dye M and 1,2-naphthoquinondiazide-(2)-5-sulfochloride — Dye N2) from the standpoint of the tendency to explosive transformation. The experimental values of flash points determined on the OTP setup were 130 °C for Dye M and 95 °C for Dye N2. These values are close to the temperatures of the beginning of intensive exothermic decomposition (132 and 111 °C, respectively) obtained by thermogravimetric analysis. In addition, this analysis showed the presence of exothermic peaks in the studied samples both in the air and in an inert atmosphere of helium, which is a necessary condition for the manifestation of a tendency to explosive transformation. To confirm the possibility of explosive transformation, the flash points of substances were also determined by the calculation method according to the formula, which is a consequence of the problem of thermal explosion during convective heat exchange with the environment, and gave a result close to the experimental one (the values were 138 and 105 °C, respectively). For this calculation the following was used: the kinetic parameters determined by the Kissinger method, the values of the density of substances determined on an automatic pycnometer, as well as the values of the heat of explosive transformation obtained with the help of the Real computer thermodynamic program.