

УДК 535.21 539.196.6 544-971.2

Казантинова М.М., Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г.

ТЕРМОЛИЗ И ФОТОЛИЗ МОНОНАТРИЕВОЙ СОЛИ 1,2-НАФТОХИНОНДИАЗИД(2)-5-СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Шушпанов Александр Николаевич, аспирант 4-го года обучения каф. ТСБ, vremena@me.com

Казантинова Марина Михайловна, бакалавр 4-го года обучения каф. ТСБ

Васин Алексей Яковлевич, д.т.н., профессор каф. ТСБ

Гаджиев Гарун Гамзатович, к.т.н., ассистент каф. ТСБ

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Для светочувствительного компонента промышленных позитивных/обратимых фоторезистов (мононатриевой соли 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты, промышленное наименование "Краситель М") был проведен термический анализ методом TG-DTA, а также записаны температурные кривые процесса фотолиза на лабораторном стенде. Для Красителя М получена температура начала интенсивного экзотермического распада, составившая 132 °С. Показана потенциальная возможность Красителя М в рабочей ситуации (при очувствлении) выйти в режим саморазогрева и стабильно поддерживать взрывоподобный экзотермический распад. Показан механизм такого распада – отрыв молекулы азота от молекулы вещества.

Ключевые слова: красители, фоторезистивные материалы, термоллиз, фотолиз, термический анализ, пожаровзрывобезопасность, нафтохинондиазиды

THERMOLYSIS AND PHOTOLYSIS OF 1,2-NAPHTHOQUINOINEDIAZIDE(2)-5-SULFONIC ACID SODIUM SALT

Shushpanov A.N., Kazantinova M.M., Vasin A.Ya., Gadzhiev G.G.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

For the photosensitive component of industrial positive/reversible photoresists (1,2-naphthoquinondiazide(2)-5-sulfonic acid sodium salt, industrial name "Dye M"), thermal analysis was performed by TG-DTA, and temperature curves of the photolysis process were recorded on a laboratory bench. The temperature of the beginning of intense exothermic decomposition was obtained, which was 132 °C. The potential possibility of Dye M to enter the self-heating mode in the working situation and stably maintain explosive exothermic decomposition is shown. The mechanism of this decomposition is shown, which is the separation of a nitrogen molecule from a substance molecule.

Keywords: dyes, photoresist materials, thermolysis, photolysis, thermal analysis, fire and explosion safety, naphthoquinonediazides

Фоторезистивные материалы и соединения широко используются в промышленности, в частности, в производстве печатных форм для электроники. Нафтохинондиазиды (НХД) являются одним из компонентов, входящих в основу позитивных и обратимых фоторезистов – как правило, используются различные комбинации НХД и различных олигомеров, представленных чаще всего фенолформальдегидными смолами. Сравнительно низкие температуры начала экзотермического разложения, протекающего с высоким тепловыделением у схожих по структуре веществ [1] сами по себе несут дополнительные риски с точки зрения пожаровзрывоопасности. Литературные данные [2] сообщают о том, что процесс светоотверждения также экзотермический, что вполне логично для механизма первого этапа разложения НХД – отрыва газообразного азота [1, 3] Но литература ограничивается только упоминанием

об экзотермичности светоотверждения, не приводя никаких численных данных.

Мононатриевая соль 1,2-нафтохинондиазида(2)-5-сульфокислоты является классическим НХД. Вещество было получено из ФГУП «ГНЦ «НИОПиК». В производственной номенклатуре вещество называется "Краситель М". Структура вещества представлена на рис. 1. Эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_4SNa$ (SMILES: $N\#N=c2ccc1c(S(=O)(=O)O[Na])cccc1c2=O$). Молекулярная масса 272 г/моль. По физическим свойствам это мелкодисперсное (размер частиц до 100 нм) твердое вещество желто-зеленого цвета. Вещество не слеживается, не поглощает воду, плотность – 1,6 г/см³ (определена экспериментально в Центре коллективного пользования РХТУ (ЦКП РХТУ)).

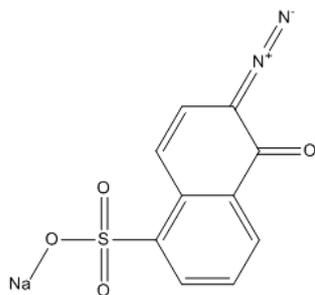


Рис. 1. Структурная формула моновалентной соли 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты

Задачами настоящего исследования стал классический TG-DTA термический анализ Красителя М, выполненный на дериватографе типа "С" Паулиг-Паулиг-Эрдей, а также термический анализ процесса фотолиза, выполненный на экспериментальной установке, изначально сконструированной для замены устаревших лабораторных самописцев типа КСП-4, но в итоге усовершенствованной и получившей способность регистрировать температурные эффекты в диапазоне от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с точностью $0,25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4], и

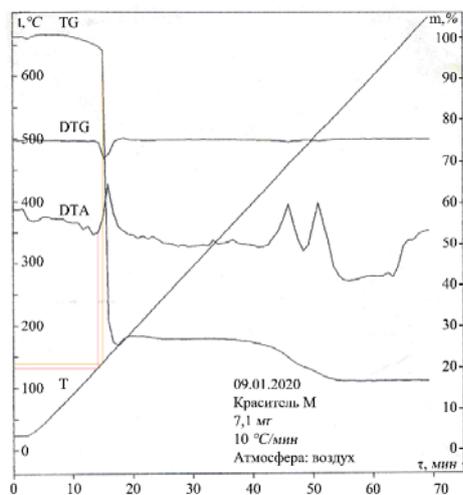


Рис. 2. TG-DТА кривые Красителя М, окисляющая атмосфера

Для изучения процесса фотолиза был собран простой испытательный стенд, помимо регистратора, упомянутого выше, включивший в себя штатив с держателем, на котором были закреплены рейка с нанесенной сантиметровой шкалой и фиолетовый лазер (405 нм, 5 мВт). Лазер закрепили таким образом, чтобы фокусирующая линза в состоянии максимальной фокусировки на рабочую поверхность располагалась на высоте $0,5\text{ м}$ от данной поверхности. Термопара прибора фиксировалась на рабочей поверхности, ограниченной керамическими стенками, образующими лоток для образца. Таким образом в рабочих условиях термопара оказывается погруженной непосредственно в образец. Навеска

наконец, определение общих моментов этих двух процессов.

Исследование температурных характеристик Красителя М методом TG-DТА проводилось в окисляющей атмосфере (воздух) и инертной атмосфере (гелий) в температурном диапазоне ($25\text{--}700$) $^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и массе навески $7,1\text{ мг}$. Соответствующие дериватограммы приведены на рис. 2 и 3. В результате расшифровки TG-DТА кривых установлено, что на кривой DТА наблюдается экзотермический пик, начинающийся при $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в атмосфере воздуха), происходит резкая потеря массы – склонность к экзотермическому разложению является характеристикой пожаровзрывоопасности вещества. Характер эффекта в инертной атмосфере не изменился, следовательно, окислительная атмосфера не оказывает сильного влияния на процесс разложения Красителя М. Убыль массы, согласно кривой TG, составила 80% в окисляющей и 15% в инертной атмосфере.

Анализ данных, полученных из TG-DТА кривых, дал возможность сделать предположение о первой стадии механизма термолиза, связанной с отщеплением диазогрупп в форме чистого азота.

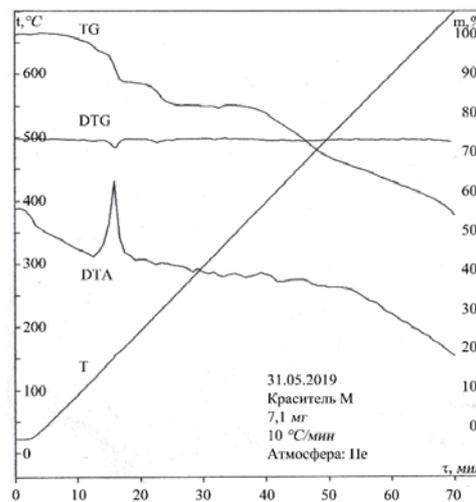


Рис. 3. TG-DТА кривые Красителя М, инертная атмосфера

образца во всех опытах была одинаковой – $0,1\text{ г}$. Первые 30 секунд каждого эксперимента с образцом лазер не включали, чтобы показать, что температура образца в начале эксперимента не превышает температуру окружающей среды. Регистратор отключали после окончания экзотермического эффекта и выхода температуры на плато. Лазер отключали согласно условиям эксперимента – как будет показано далее.

Перед началом работы непосредственно с образцом встал вопрос о доказательстве отсутствия влияния нагрева от лазерного луча на процесс фотолитического разложения Красителя М. Для этого провели несколько "холостых" экспериментов.

Данные эксперименты провели без испытываемого вещества в лотке, вместо которого в лоток были помещены листы матовой фотобумаги плотностью 230 г/м². Использовались квадраты бумаги размером 4x4 мм трех цветов – белого, черного и цвета Красителя М. Цветопроба последнего была взята в программе Adobe Photoshop из фотографии образца красителя, нанесенного на лист бумаги тонким слоем, лист для опыта был отпечатан на фотопринтере. Результаты опытов показаны на рис. 4.

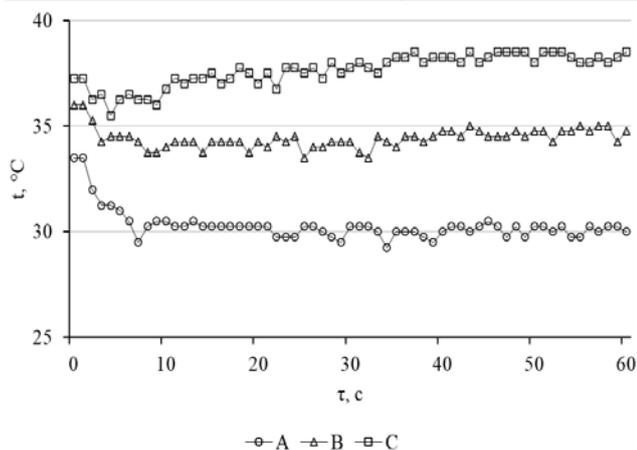


Рис. 4. Кривые нагревания, полученные в ходе облучения бумажных поверхностей разного цвета (А – белый, В – черный, С – желто-зеленый, цвет красителя М)

Видимых изменений с листами бумаги не произошло ни в одном из опытов. Регистрирующий прибор показал, что бумажные образцы в процессе экспозиции нагрелись незначительно, температура не превысила 40 °С ни в одном из экспериментов. Результат повышенного нагрева листа цвета Красителя М по сравнению с листами белого и черного цветов можно объяснить наилучшим поглощением волн фиолетового лазера из диапазона 380–435 нм поверхностью именно такого цвета. Однако следует отметить, что для начала термического разложения образца Красителя М данной температуры явно недостаточно – это видно из данных TG-DТА анализа.

Далее серия экспериментов была проведена непосредственно с Красителем М. Температурная кривая, полученная в ходе эксперимента, приведена на рис. 5. Время экспозиции с момента включения лазера (точка В) до выхода температурной кривой на второе плато (С) – в среднем 200 секунд, лазер не выключали вплоть до конца регистрации эксперимента. Сразу после включения лазера на 30-й секунде опыта образец начинает видоизменяться – темнеет, увеличивается в объеме, в поднимающейся из лотка массе видно красное свечение, образец разбрасывает искры. Процесс разложения образца занимал в среднем 120 секунд. Продукт разложения, оставшийся в лотке, имел черный цвет. Второе температурное плато (С) располагается несколько выше первого (А) и соответствует температуре 35 °С, на которую лазер нагревал черную поверхность в опыте с бумагой.

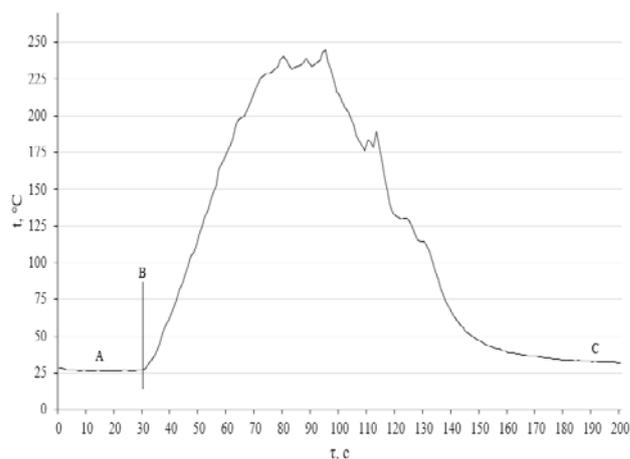


Рис. 5. Термограмма продолжительного экспонирования Красителя М

Следующий эксперимент был проведен с упором на температуру начала интенсивного экзотермического разложения, полученную по данным TG-DТА (132 °С). Результаты, записанные регистратором, приведены на рис. 6. Лазер включали на 30-й секунде (точка А), и выключали в момент достижения образцом температуры 132 °С (точка В). В среднем такая температура достигалась за 22 секунды. После выключения лазера наблюдали за дальнейшим процессом термолитиза, не сопровождаемого фотолизом. Визуально поведение Красителя М не отличалось от предыдущего опыта. Из полученных данных видно, что после достижения температуры интенсивного экзотермического разложения образец способен осуществить полное и интенсивное термическое превращение в обычных условиях – т.е. без поступления дополнительного светового потока или тепла извне. После окончания термолитиза продукты остыли до комнатной температуры (плато С).

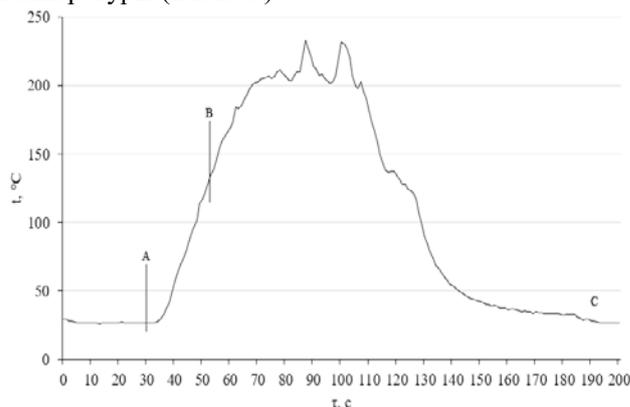


Рис. 6. Термограмма лазерной инициации процесса термолитиза Красителя М

В завершение цикла экспериментов для продуктов лазерного фотолиза и термолитиза Красителя М в ЦКП РХТУ были сняты ИК-спектрограммы. Образец продуктов фотолиза был подготовлен без длительного экспонирования, несколькими импульсными вспышками лазера и последующим осторожным снятием верхнего

(очувствленного) слоя образца. Образец продуктов термолитического распада был взят из тигля дериватографа после окончания термолитического распада. Наибольший интерес вызывал вид диазидного дублета в диапазоне 2200–2000 см^{-1} . Сравнительная спектрограмма данного участка приведена на рис. 7.

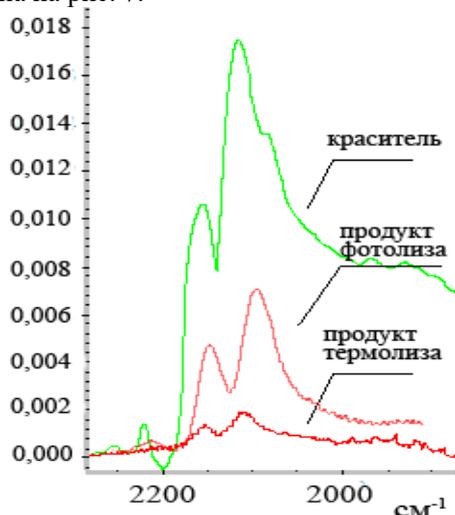


Рис. 7. Диазидный дублет Красителя М в сравнении с его продуктами распада

Из результатов спектроскопии видно, что диазидный дублет значительно ослабляется в случае с продуктами фотолиза и практически исчезает в продуктах термолитического распада. Результаты вполне объяснимы практически полным распадом Красителя М до конечных продуктов в случае с термолитическим и принципами фотолитического преобразования Красителя М – с отрывом диазидных групп от молекулы в форме чистого азота, как и предполагалось ранее. Выделение чистого азота из химических соединений в результате разрыва нестабильных связей традиционно описывается в классической научной литературе, как быстропотекающий и крайне экзотермический процесс [5].

Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность Красителя М в рабочей ситуации (при очувствлении) выйти в режим саморазогрева и стабильно поддерживать взрывоподобный (см. убыль массы по кривой TG,

рис. 2) экзотермический распад. Вещество требует тщательного изучения и получения максимально большого количества его показателей пожаровзрывоопасности. Необходимо продолжить исследование и провести соответствующий ряд экспериментов над другими представителями ряда нафтохинондиазидов, чтобы проследить их реакцию в заданных условиях – стоит выяснить, обладают ли они подобным эффектом в той же мере, что и Краситель М. Встает задача изучения воздействия на вещества лазеров с другими длинами волн и нелазерных источников света. Особенно интересным представляется изучение готовых выпускных форм фоторезистов.

Библиография

1. Шушпанов А.Н. Исследование пожаровзрывоопасных свойств нафтохинондиазидного фоторезиста / Шушпанов А.Н., Казантинова М.М., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г. // Успехи в химии и химической технологии – 2019. – Т. 33 – № 9 (219) – с. 108–110.
2. Скопенко В.В. Светочувствительные диазонафтолы / В. В. Скопенко, В. А. Калибачук – Киев: Выща школа, 1988. – 200 с.
3. Loredó-Carrillo S.E. Thermolysis of 2-azido-3-(R-anilino)-1,4-naphthoquinones. Nitrene insertion versus hydrogen abstraction / Loredó-Carrillo S.E., Leyva E., Platz M.S., Cárdenas-Chaparro A., Martínez-Richa A. // Tetrahedron Letters – 2020. – Т. 61 – № 14 – 151731.
4. Литвиненко А.Г. Предложение по совершенствованию полигонных пожарных испытаний строительных материалов в помещении / Литвиненко А.Г., Аносова Е.Б., Шушпанов А.Н. // Материалы двадцать восьмой международной научно-технической конференции “Системы безопасности - 2019” – 2019. – с. 95–100.
5. Баум Ф.А. Физика взрыва / Ф. А. Баум, К. П. Станюкович, Б. И. Шехтер – Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – 800 с.