

образом можно отметить, что исследование качества ПОС с помощью термического анализа является перспективным, поскольку термоаналитические методы исследования обладают высокой информативностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 2417112 С1 Российская Федерация МПК А62D 1/00. Огнетушащий порошок и способ его получения / Л.Н. Гусарова, В.А. Чумаевский, М.Н. Бонокина; опубл. 27.04.2011, Бюл. №12.
2. Патент Англии 884946, НКИ А 5 А, 1960.
3. Su C. H. et al. The assessment of fire suppression capability for the ammonium dihydrogen phosphate dry powder of commercial fire extinguishers // Procedia Engineering. 2014. vol. 84. p. 485-490. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.10.459.
4. Патент RU 2277003 С2 Российская Федерация МПК А62D 1/00. Огнетушащий порошок / С.Н. Вершинин; опубл. 27.05.2006. Бюл. №15.

УДК 535.21 539.196.6 544-971.2

М. М. Казантинова, А. Н. Шушпанов, А. Я. Васин, Г. Г. Гаджиев
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА ФОТОЛИЗА МОНОНАТРИЕВОЙ СОЛИ 1,2-НАФТОХИНОНДИАЗИД(2)-5-СУЛЬФОКИСЛОТЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭФФЕКТОВ

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-DТА, а также записаны температурные кривые процесса фотолиза на лабораторном стенде. Показана роль лазерного излучения в достижении температуры термолиза.

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

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

ON MODELING OF INDUSTRIAL PHOTOLYSIS OF 1,2-NAPHTHOQUINOINEDIAZIDE(2)-5-SULFONIC ACID SODIUM SALT TO STUDY RELATED TEMPERATURE EFFECTS

For the photosensitive component of industrial positive / reversible photoresists (monosodium salt of 1,2-naphthoquinone diazide (2) -5-sulfonic acid, industrial name "Dye M"), thermal analysis was carried out by the TG-DТА method, and temperature curves of the photolysis process were recorded on a laboratory bench.

Key words: dyes, photoresist materials, thermolysis, photolysis, thermal analysis, fire and explosion safety, naphthoquinonediazides.

Фоторезистивные материалы широко используются в современной промышленности, в частности, в производстве микроэлектроники. Основными составляющими фоторезистов являются комбинации светочувствительного компонента и различных олигомеров, а также растворителей. В качестве светочувствительного компонента позитивных и обратимых фоторезистов используют нафтохинондиазиды (НХД), а в качестве олигомера чаще всего используют фенолформальдегидные смолы. Светоотверждение НХД имеет экзотермический характер, что подтверждают данные, приведенные в источнике [4]. Данное утверждение имеет основание, т.к. механизм первого этапа разложения НХД – отрыв газообразного азота, что само по себе является экзотермическим процессом [1, 5]. Однако, литературные источники ограничиваются только упоминанием об экзотермичности светоотверждения, не приводя никаких численных данных, что несет определенные трудности для создания технологических регламентов на производствах.

Мононатриевая соль 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфокислоты (производственное наименование – “Краситель М”) – представитель веществ группы НХД. Вещество было предоставлено ФГУП «ГНЦ «НИО-ПНК». Структура Красителя М представлена на Рисунке 1. Эмпирическая формула $C_{10}H_5N_2O_4SNa$. Молекулярная масса 272 г/моль. Краситель М – это мелкодисперсное (размер частиц до 100 нм) твердое вещество желто-

зеленого цвета. Вещество не слеживается, не поглощает воду, плотность – $1,6 \text{ г/см}^3$ (определена экспериментально в Центре коллективного пользования РХТУ (ЦКП РХТУ)).

Отправной точкой для последующих экспериментов стали недавно полученные данные о термоллизе ряда нафтохинондиазидных фоторезистов, среди которых присутствовали данные и для Красителя М. Для вещества проводились исследования методом TG-DTA в окисляющей и инертной атмосферах. В обоих случаях был обнаружен экзотермический эффект, начинающийся при $132 \text{ }^\circ\text{C}$, сопровождающийся интенсивной потерей массы, т.е. вещество проявило склонность к экзотермическому разложению, что является одним из важных показателей пожаровзрывоопасности [2].

Процесс фотолиза Красителя М был изучен на специальном испытательном стенде на основе термпарного регистратора на платформе Arduino, подробно описанном в работе [3]. Помимо регистратора стенд включает в себя штатив с держателем, на котором были закреплены рейка с нанесенной сантиметровой шкалой и лазер фиолетового спектра (405 нм , 5 мВт). Лазер был закреплен на расстоянии $0,5 \text{ м}$ от рабочей поверхности так, чтобы фокусирующая линза в состоянии максимальной фокусировки на рабочую поверхность располагалась над данной поверхностью. Площадь сфокусированного светового пятна при этом составляла порядка 1 мм^2 . Термопара прибора фиксировалась на рабочей поверхности, ограниченной керамическими стержнями, образующими лоток для образца. Таким образом при эксперименте термопара всегда была погружена непосредственно в образец. Навеска образца – $0,1 \text{ г}$. Первые 30 секунд каждого опыта, в целях регистрации температуры не иницированного образца, лазер был выключен. Опыт останавливали после выхода температуры на плато. Лазер отключали согласно условиям эксперимента – как будет показано далее.

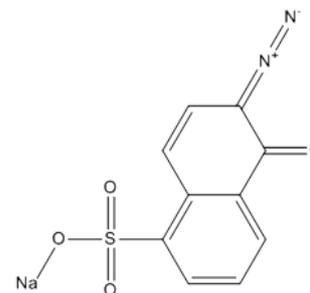


Рис. 1. Структурная формула моновалентной соли 1,2-нафтохинондиазид (2)-5-сульфокислоты

Перед началом работы непосредственно с образцом встал вопрос о доказательстве отсутствия влияния нагрева от лазерного луча на процесс фотолитического разложения Красителя М. Необходимо было удостовериться, что разложение происходит за счет фотопревращения, а не из-за нагрева лазера. Для этого было проведено несколько “холостых” экспериментов. В первом эксперименте в лоток были помещены листы матовой фотобумаги плотностью 230 г/м^2 . Использовались квадраты бумаги размером $4 \times 4 \text{ мм}$ 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 эксперимента был отпечатан на фотопринтере. Результаты опытов приведены на Рисунке 2.

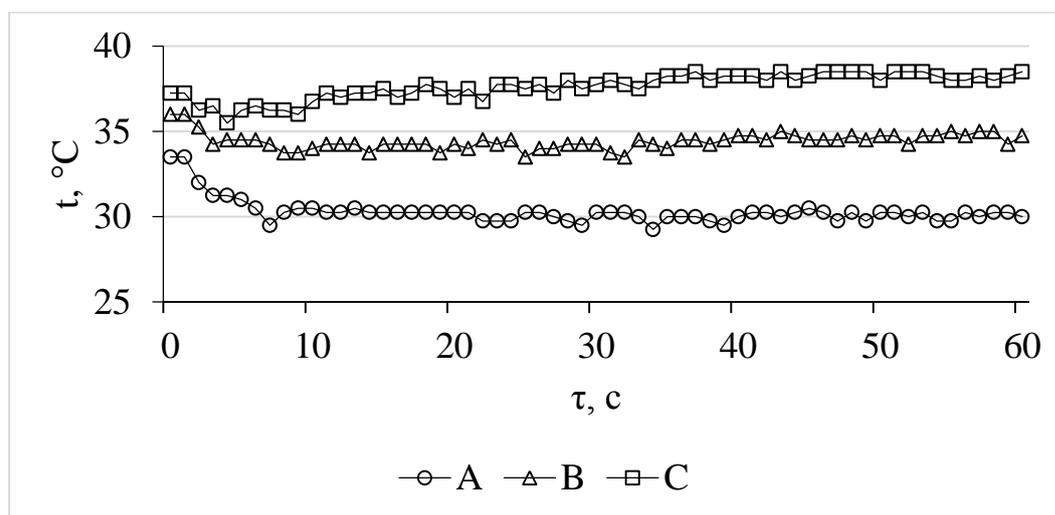


Рис. 2. Кривые нагревания, полученные в ходе облучения бумажных поверхностей разного цвета (А – белый, В – черный, С – желто-зеленый, цвет красителя М)

Видимых изменений с листами бумаги не произошло ни в одном из опытов. Регистрирующий прибор показал, что бумажные образцы в процессе экспозиции нагрелись незначительно, температура в данном эксперименте не превысила $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Результат повышенного нагрева листа цвета Красителя М по сравнению с листами белого и черного цветов можно объяснить наилучшим поглощением волн фиолетового лазера из диапазона $380\text{--}435 \text{ нм}$ поверхностью именно такого цвета. Однако следует отметить, что для начала термического разложения образца Красителя М данной температуры явно недостаточно.

Дальнейшая серия экспериментов была проведена непосредственно над Красителем М. Первый эксперимент в этой серии – эксперимент с продолжительным экспонированием исследуемого образца. Температурная кривая, полученная в ходе эксперимента, приведена на Рисунке 3. Время экспозиции с момента включения лазера (точка В) до выхода температурной кривой на второе плато (С) – 200 секунд. Лазер не отключался до конца регистрации эксперимента. С момента включения лазера на 30-й секунде опыта образец мгновенно начинает видоизменяться: темнеть, увеличиваться в объеме, а затем гореть с разбрасыванием красных искр. 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.

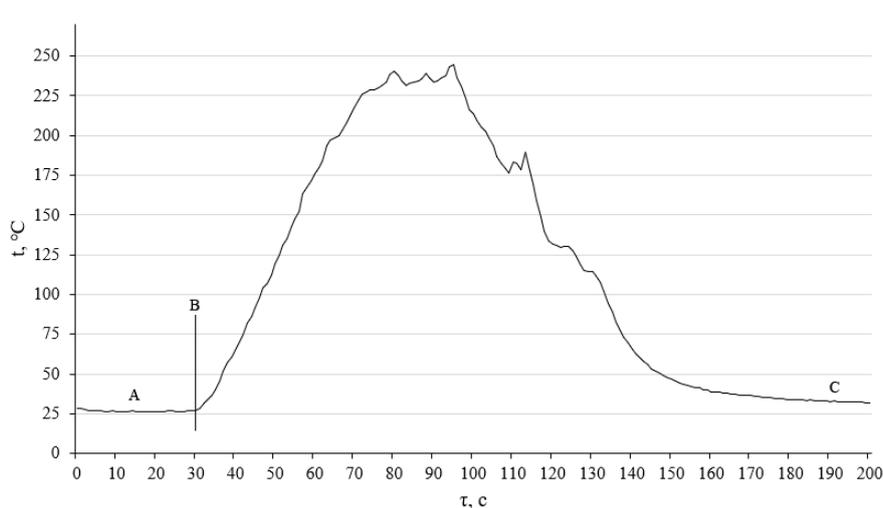


Рис. 3. Температурная кривая продолжительного экспонирования Красителя М

Следующий эксперимент основывался на данных о температуре начала интенсивного экзотермического разложения, полученной из TG-DTA анализа (132 °С). Результаты, записанные регистратором, приведены на Рисунке 4. 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. Из полученных данных видно, что после достижения температуры интенсивного экзотермического разложения посредством фотолиза образец способен осуществлять полное и интенсивное термическое превращение в обычных условиях – т.е. без поступления дополнительного светового потока или тепла извне. После окончания термолиза продукты остыли до комнатной температуры (плато С).

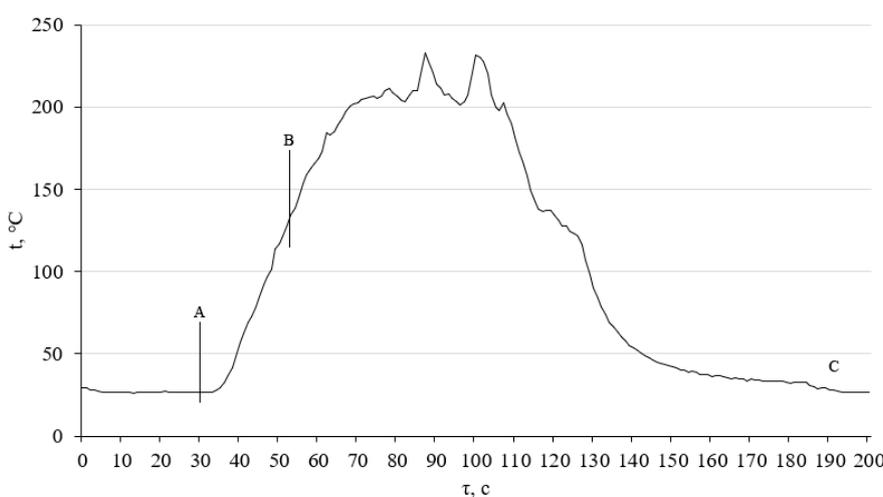


Рис. 4. Температурная кривая лазерной инициации процесса термолиза Красителя М

Для окончательного подтверждения отсутствия передачи теплового излучения от лазера дополнительно была проведена серия опытов с веществами, температуры плавления которых находятся в температурном диапазоне интенсивного фотолитического разложения нафтохинондиазидов. В данном опыте использовались два полупродукта синтеза лекарственного препарата Баклофен: пара-хлор-нитростирол (далее – ПП1) и метил-4-(4-хлорфенил)-2-оксопирролидин-3-карбоксилат (далее – ПП3). Данные вещества не обладают светочувствительностью, и у них высокое альbedo поверхности, обусловленное белым (или близким к белому) цветом самих веществ. В работе [5] установлено, что температура плавления с последующим испарением ПП1 составляет 106 °С, а ПП3 – 118 °С. Опыт проводился с навеской веществ, равной 0,1 г. Лазер включался аналогично экспериментам с бумагой, с 30-й секунды, и воздействовал на исследуемые образцы до конца опыта. Эксперимент прекращали через 90 секунд – к этому времени кривые нагревания выходили на стабильное плато (Рисунок 5).

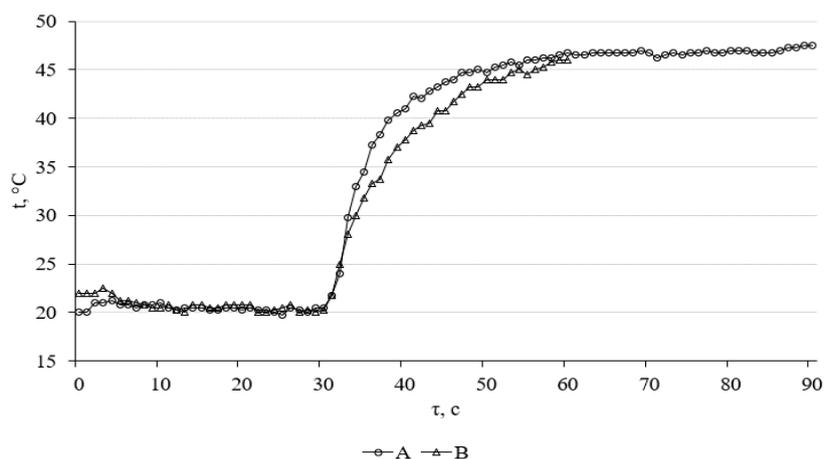


Рис. 5. Кривые нагревания, полученные в ходе облучения полупродуктов баклофена (А– ПП1, В– ПП3)

В результате эксперимента не было замечено видимых изменений с образцами полупродуктов баклофена, аналогично эксперименту с бумажными образцами. Однако с помощью установки было зарегистрировано повышение температуры образцов, приблизительно равное увеличению температуры на ту же величину, что и в опытах с бумагой. Регистрирующий прибор показал, что образцы веществ в процессе экспозиции нагрелись до 47 °. В диапазоне 35–60 секунд нагрев идёт несколько интенсивнее у ПП1 за счет разницы в удельной теплоемкости веществ. Данный опыт доказывает, что нагрев лазером образцов крайне незначителен и недостаточен для того, чтобы достигнуть термического разложения Красителя М. Если бы лазер обладал достаточной нагревающей способностью, фазовые переходы твердых дисперсных веществ наблюдались бы в том числе и визуально.

Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность Красителя М при очувствлении, т. е. при характерном обращении с ним в ходе промышленной эксплуатации, выйти в режим саморазогрева и стабильно поддерживать интенсивный, взрывоподобный экзотермический распад. Вещество следует подробнее исследовать, а также получить больше его характеристик пожаровзрывоопасности. Необходимо продолжить исследование и включить в него для изучения другие нафтохинондиазиды, находящие применение в промышленном производстве фоторезистов, а также выпускные формы фоторезистов, чтобы изучить их поведение в указанных условиях. Стоит изучить влияние на Краситель М и аналогичные вещества лазеров с другими длинами волн (другого цвета) и не лазерных источников света, как видимого, так и невидимого спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loreda-Carrillo S. E. [и др.]. Thermolysis of 2-azido-3-(R-anilino)-1,4-naphthoquinones. Nitrene insertion versus hydrogen abstraction // Tetrahedron Letters. 2020. № 14 (61). С. 151731.
2. Shushpanov A. N. [и др.]. Ability of Naphthoquinondiazide Photoresists to Exothermic Decomposition // Occupational Safety in Industry. 2020. № 10. С. 90–96.
3. Литвиненко А. Г., Аносова Е. Б., Шушпанов А. Н. Предложение по совершенствованию полигонных пожарных испытаний строительных материалов в помещении // Материалы двадцать восьмой международной научно-технической конференции «Системы безопасности - 2019». 2019. С. 95–100.
4. Скопенко В. В., Калибачук В. А. Светочувствительные диазонафтолы. Киев: Выща школа, 1988. 200 с.
5. Шушпанов А. Н. [и др.]. Исследование пожаровзрывоопасных свойств нафтохинондиазидного фоторезиста // Успехи в химии и химической технологии. 2019. № 9 (219) (33). С. 108–110.