

материалы IV Всероссийской н/п конференции, посвященной Году гражданской обороны, Иваново, 18 апреля 2017 г. – 2017. – с. 17-23.

11. Изучение флегматизирующего действия инертных элементов в структуре вещества на горение пылей / С.А. Платонова, А. Н. Шушпанов, Г. Г. Гаджиев, А. Я. Васин // Сборник материалов XXVII н/п конференции Предупреждение. Спасение. Помощь. – 2017. – с. 81-84.

УДК 615.011

## ТЕРМОАНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХ ФОТОРЕЗИСТИВНЫХ СОСТАВОВ

*Е.Е. Ефимова, А.Н. Шушпанов, А.Я. Васин*

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

**Аннотация.** Для двух промышленных составов на основе позитивных фоторезистов проведен термоанализ и определен ряд показателей пожаровзрывоопасности, а также расчетными методами определены значения энтальпий образования и теплот сгорания.

**Ключевые слова:** пожаровзрывоопасность, энтальпия образования, энтальпия сгорания, термоанализ, фоторезист, позитивный фоторезист.

## THERMAL ANALYSIS AND FIRE AND EXPLOSIVE PROPERTIES OF TWO PHOTORESIST COMPOSITIONS

*E.E. Efimova, A.N. Shushpanov, A.Ya. Vasin*

**Annotation.** For two industrial compositions based on positive photoresists, a thermal analysis was carried out and a number of fire and explosion hazard characteristics were determined. Also the values of enthalpies of formation and heats of combustion were determined by calculation methods.

**Key words:** fire and explosion hazard, enthalpy of formation, heat of combustion, thermal analysis, photoresist, positive photoresist.

Важную роль в современной технологии изготовления микроэлектроники играет фотолитография. На ее долю приходится более половины производственных затрат и именно она определяет возможность получения полупроводникового прибора. В современной технологии микроэлектроники наиболее популярны позитивные фоторезисты.

Фоторезисты на основе системы орто-нафтохинондиазид-новолачной смолы являются самыми популярными в использовании в микроэлектронной промышленности в течение более чем 40 лет и наиболее распространены и по сей день. Широкое применение обуславливает необходимость изучения пожаровзрывоопасных свойств для оптимизации их производства и применения.

С целью предварительной оценки пожаровзрывоопасных свойств ФГУП «ГНЦ «НИОПиК» предоставил образцы фоторезистов – эфир 1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфо кислоты и бис-фенолформальдегидной смолы (далее “Продукт 27в”) и эфир 2,3,4,4’-тетраоксибензофенона и 1,2-нафтохинондиазид-(2)-5-сульфо кислоты (далее “Продукт 451”).

Продукт 27в и Продукт 451 применяют для получения светочувствительных композиций. Оба вещества представляют собой мелкодисперсные (величина частицы до 100 нм), не склонные к слеживанию ярко-желтые кристаллические порошки (Продукт 451 чуть

темнее), нерастворимые в низших спиртах, плохо растворимые в ацетоне, хорошо растворимые в диоксане.

Брутто-формула Продукта 27в –  $C_{71}H_{48}N_8O_{16}S_4$ , Продукта 451 –  $C_{53}H_{26}N_8O_{17}S_4$ . На рисунках 1 и 2 представлены структурные формулы соединений.

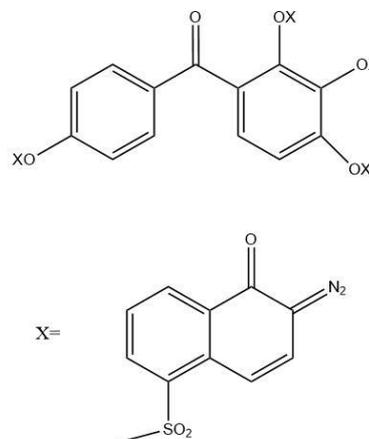
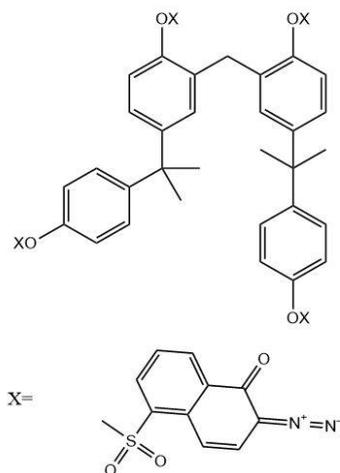


Рис. 1. Структурная формула Продукта 27в

Рис. 2. Структурная формула Продукта 451

Расчетными методами для обоих веществ были посчитаны энтальпии образования и теплоты сгорания. Энтальпии образования исследуемых соединений для газообразной формы считались с помощью программного комплекса CS ChemBioUltra 14 [1] с пакетом МОРАС [2].

Для каждого вещества были получены 10 значений, среди которых отобраны наиболее близкие и посчитано их среднее арифметическое. Из полученных энтальпий образования для газообразных веществ вычитались значения фазовых переходов, чтобы получить стандартные энтальпии образования. Энтальпия испарения рассчитывалась по формуле Трутона [3] и Кистяковского-Фиштайна [4], а также с помощью компьютерных программ ACDLab ChemSketch и EPISuite.

Энтальпии плавления для обоих веществ рассчитывались через соотношение между энтальпиями испарения и плавления для органических соединений (эмпирическое предложение Трутона).

Энтальпии сгорания рассчитывались по закону Гесса, а также методом Коновалова-Хандрика [5]. Результаты показали хорошую сходимость, что подтверждает точность расчетов. В качестве справочных величин рекомендованы энтальпии сгорания, рассчитанные по закону Гесса, как более достоверные. Значения полученных энтальпий и теплот приведены в табл. 1.

В ходе термического анализа выяснилось, что оба вещества при нагревании ведут себя похожим образом, в частности, первая стадия термического разложения сопровождается заметным экзотермическим эффектом. На рис. 3 и 4 можно видеть, что данный эффект начинается при  $126\text{ }^{\circ}\text{C}$  у Продукта 27в и при  $112\text{ }^{\circ}\text{C}$  у Продукта 451 ( $t_{н.э.р}$  – температуры начала экзотермического разложения). Одной из характеристик пожаровзрывоопасности образца является наличие экзотермического эффекта. Заметно значительное ослабление интенсивности термолитиза промышленных смесей по сравнению с их ключевым компонентом, ранее изученным в чистом виде [6].

### Величины энтальпий образования и сгорания исследуемых веществ

Метод расчета	Вещество	
	Продукт 27В	Продукт 451
	$\Delta H_{\text{г.ф.}}$ , кДж/моль	
Среднее ChemOffice	-900	-797
	$\Delta H_{\text{исп.}}$ , кДж/моль	
Формула Трутона	231	190
Формула Кистяковского-Фиштайна	271	219
	$\Delta H_{\text{пл.}}$ , кДж/моль	
Формула Трутона	89	78
	$\Delta H^{\circ}_{\text{сг.}}$ , МДж/кг	
Закон Гесса	-24,9	-20,9
Метод Коновалова-Хандрика	-23,6	-18,9

По методикам, описанным в ГОСТ [7], были проведены исследования веществ для получения показателей пожаровзрывоопасности. Для исследуемых веществ эксперименты показали отсутствие НКПР в диапазоне до 500 г/м<sup>3</sup>. На установке ОТП были найдены температуры воспламенения ( $t_{\text{вос}} = 525$  °С) и самовоспламенения ( $t_{\text{сам}} = 595$  °С) для продукта 27В. Для продукта 451 удалось определить температуру вспышки по методике, использованной в работе [8] ( $t_{\text{всп}} = 105$  °С). Результаты исследований показателей пожаровзрывоопасности приведены в таблице 2.

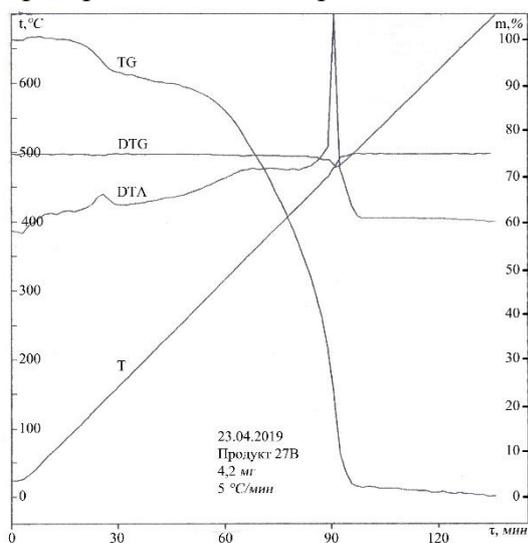


Рис. 3. Дериватограмма продукта 27В в атмосфере воздуха (скорость нагрева 5 °С/мин)

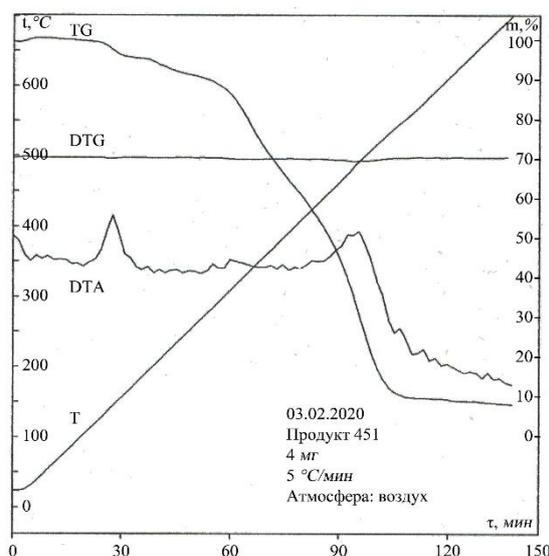


Рис. 4. Дериватограмма продукта 451 в атмосфере воздуха (скорость нагрева 5 °С/мин).

Таблица 2

### Пожаровзрывоопасные свойства исследуемых веществ

Вещество	$t_{\text{н.э.р.}}$ , °С*	$t_{\text{вос}}$ , °С	$t_{\text{сам}}$ , °С	$t_{\text{всп}}$ , °С	НКПР, г/м <sup>3</sup>
27В	126	525	595	-	до 500 - нет
451	112	-	-	105	до 500 - нет

Можно сделать вывод, что пылевоздушные смеси обоих веществ являются пожаровзрывобезопасными. Потенциальная опасность веществ заключается в склонности к интенсивному экзотермическому разложению. Для окончательных выводов следует изучить кинетику этого процесса, а также чувствительность веществ к механическим воздействиям.

Полученные сведения будут переданы производителю для составления технологических регламентов и оформления паспорта безопасности.

### Список литературы

1. Программное обеспечение / ChemOffice // ChemBio3D 14.0 [электронный ресурс]. – Режим доступа <http://www.cambridgesoft.com> (дата обращения 26.03.2018)
2. Программное обеспечение / МОРАС2016, Version: 16.060W, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry // Режим доступа <http://OpenMORAS.net> (дата обращения: 26.03.2018)
3. Морачевский А. Г. Сладков И. Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета). - СПб: Химия, 1996, 2-е издание, 312 с.
4. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. - Москва: Химия, 1979, 416 с.
5. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство // М., ВНИИПО, 2002. — 77с.
6. 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.
7. ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.
8. 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, no. 10. — P. 408–412.

УДК 544.452 544.454

## ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ НЕГАТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА БИСАЗИД ДЦГ

*Казантинова М.М., Шушпанов А. Н., Васин А. Я.*

Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, Москва

**Аннотация:** Для негативного фоторезиста Бисазид ДЦГ (2,6-Бис(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон) был проведен термический анализ в окисляющей и инертной атмосфере. Определена температура начала экзотермического разложения, равная 128 °С. Выдвинуто предположение о механизме первого этапа термолиза вещества. Также посредством расчетных методов впервые получены энтальпия образования и теплота сгорания.

**Ключевые слова:** Бисазид ДЦГ, термический анализ, энтальпия образования, теплота сгорания, фоторезисты.

## FIRE AND EXPLOSION HAZARDS OF NEGATIVE PHOTORESIST BISAZIDE DCG

*M.M. Kazantinova, A.N. Shushpanov, A.Ya. Vasin*

**Abstract:** For a negative photoresist Bisazide DCG (2,6-Bis (4'-azidobenzylidene)-4-methylcyclohexanone) thermal analysis was performed in an oxidizing and inert atmosphere. The