

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.

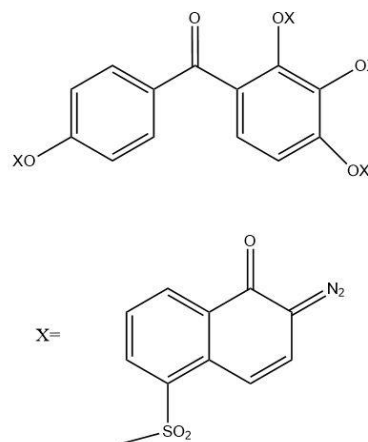
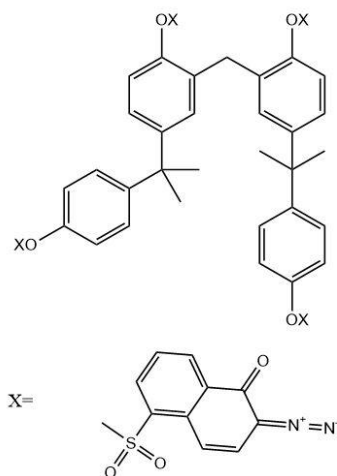


Рис. 1. Структурная формула Продукта 27в

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 °С у Продукта 27в и при 112 °С 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/м³. 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.

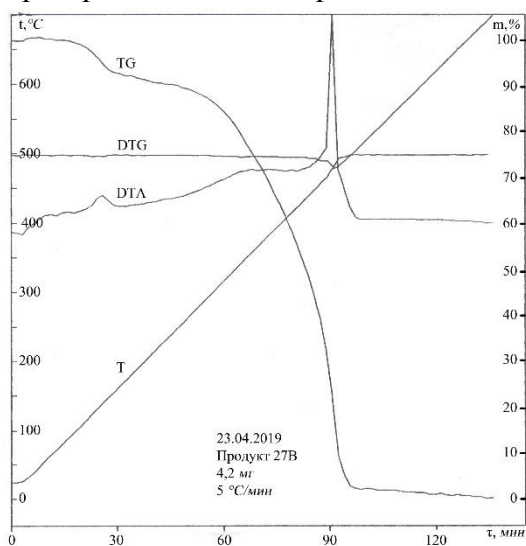


Рис. 3. Дериватограмма продукта 27В в атмосфере воздуха (скорость нагрева 5 °С/мин)

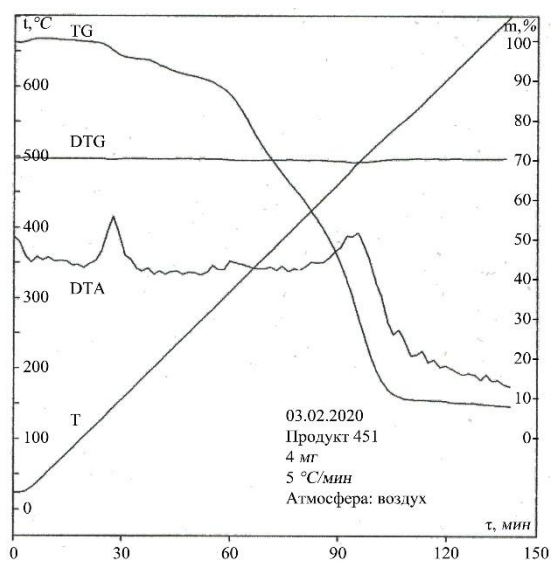


Рис. 4. Дериватограмма продукта 451 в атмосфере воздуха (скорость нагрева 5 °С/мин).

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 ³
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 / MOPAC2016, Version: 16.060W, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry // Режим доступа <http://OpenMOPAC.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