

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-1261

(P2010-1261A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 7 C 309/06	(2006.01)	C O 7 C 309/06	C S P	4 H O O 6
C O 7 C 303/22	(2006.01)	C O 7 C 303/22		
C O 7 C 309/17	(2006.01)	C O 7 C 309/17		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-162596 (P2008-162596)	(71) 出願人	000006264
(22) 出願日	平成20年6月20日 (2008. 6. 20)		三菱マテリアル株式会社
			東京都千代田区大手町一丁目3番2号
		(71) 出願人	597065282
			三菱マテリアル電子化成株式会社
			秋田県秋田市茨島三丁目1番6号
		(74) 代理人	100088719
			弁理士 千葉 博史
		(72) 発明者	阿部 恵
			秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会
			社ジェムコ内
		(72) 発明者	八柳 博之
			秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会
			社ジェムコ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペルフルオロ二官能酸およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マイクロリソグラフィ用フォトレジスト材料や光重合開始剤などに用いられる光酸発生剤の原料として有用な、ペルフルオロ二官能酸を高純度かつ高収率で効率的に得ることができる製造方法を提供する。

【解決手段】 ペルフルオロ二官能酸化合物のアルカリ金属塩または示すペルフルオロ二官能性化合物のアルカリ土類金属塩を、有機溶媒の存在下、過剰の酸と反応させ、副生する金属塩を分離して目的のペルフルオロ二官能酸を得ることを特徴とするペルフルオロ二官能酸の製造方法。

【選択図】 なし

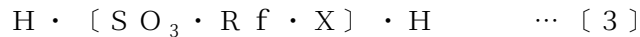
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が 1 0 0 0 ppm以下であって、残留酸が 1 0 0 ppm以下であることを特徴とするペルフルオロ二官能酸。

【請求項 2】

次式[1]に示すペルフルオロ二官能酸化合物のアルカリ金属塩、または次式[2]に示すペルフルオロ二官能酸化合物のアルカリ土類金属塩を、有機溶媒の存在下、過剰の酸と反応させ、副生する金属塩を分離して次式[3]に示すペルフルオロ二官能酸を製造することを特徴するペルフルオロ二官能酸の製造方法。



10

〔上記式[1][2][3]において、Rfは炭素数2～12のペルフルオロアルキル基、XはSO₃またはCO₂、M1はアルカリ金属、M2はアルカリ土類金属〕

【請求項 3】

請求項2の製造方法であって、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が1 0 0 0 ppm以下であり、残留酸が1 0 0 ppm以下であるペルフルオロ二官能酸を製造する方法。

【請求項 4】

有機溶媒が、酸および生成するペルフルオロ二官能酸に対して安定であって、かつペルフルオロ二官能酸より低い沸点を有する請求項2または請求項3に記載するペルフルオロ二官能酸の製造方法。

20

【請求項 5】

副生する金属塩が有機溶媒に対して溶解性が低く、かつ生成するペルフルオロ二官能酸よりも低い沸点を有する酸から選ばれる少なくとも一種類または二種類以上の酸を用いる請求項2～請求項4の何れかに記載するペルフルオロ二官能酸の製造方法。

【請求項 6】

反応に用いる酸および有機溶媒の沸点が何れも2 0 0℃以下である請求項2～請求項5の何れかに記載するペルフルオロ二官能酸の製造方法。

【請求項 7】

式[1][2][3]において、Rfのペルフルオロアルキル基が、4～7個の炭素原子のペルフルオロシクロアルキル基で置換されている化合物を用いる請求項2～請求項6の何れかに記載するペルフルオロ二官能酸の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペルフルオロ二官能酸とその製造方法に関し、より詳しくは、副生する金属塩の分離が容易であって、ペルフルオロ二官能酸を効率よく製造することができるペルフルオロ二官能酸の製造方法およびそのペルフルオロ二官能酸に関する。

【背景技術】

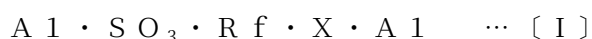
【0002】

40

光酸発生剤は、光を照射することにより酸を発生する機能を持つ化合物であり、マイクロリソグラフィ用フォトリジスト材料、光重合開始剤などの用途を有する。光酸発生剤としては、例えば、ペルフルオロ化された二官能酸化合物と有機カチオンとの塩であるペルフルオロ二官能酸塩が知られている。なお、以下、ペルフルオロ二官能酸化合物をペルフルオロ二官能酸と云う。また、ペルフルオロ二官能酸化合物とは両末端に官能基を有する化合物を云う。

【0003】

光酸発生剤として、次式[I][II]によって示されるペルフルオロ二官能酸塩が知られている。



50



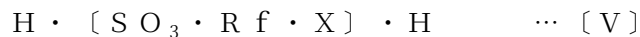
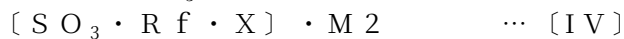
〔式中、Rfは炭素数2～12のペルフルオロアルキル基、XはSO₃またはCO₂、A1は1価の有機カチオン、A2は2価の有機カチオン〕

【0004】

上記ペルフルオロ二官能酸塩はペルフルオロ二官能酸を原料として製造されている。具体的には、例えば、ペルフルオロスルホン酸ハロゲン化物を無機アルカリで加水分解し、次式[III][IV]によって示されるペルフルオロ二官能酸金属塩とし、これを次式[V]によって示されるペルフルオロ二官能酸とし、金属カチオンを除去した後に所望の有機カチオンを含む有機塩基と反応させて、上記[I][II]によって示されるペルフルオロ二官能酸塩が製造されている。

10

【0005】



〔式中、Rfは炭素数2～12のペルフルオロアルキル基、XはSO₃またはCO₂、M1はアルカリ金属、M2はアルカリ土類金属〕

【0006】

ペルフルオロ二官能酸の上記製造方法において、ペルフルオロ二官能酸金属塩〔式[III]〕から直接にペルフルオロ二官能酸塩〔式[I][II]〕を製造しないのは、金属塩を有機カチオン塩にする反応は平衡反応であって有機カチオン塩の収率が低く、金属塩が残留しやすいからである。金属塩が残留したペルフルオロ二官能酸塩をフォトレジスト材料として使用すると、レジストを塗布して得る半導体材料に金属イオンが残留して悪影響を及ぼすなどの問題を招く。同様の理由によって、ペルフルオロ二官能酸の高純度誘導体を製造する場合もペルフルオロ二官能酸を原料として製造される。

20

【0007】

従来、ペルフルオロ二官能酸金属塩からペルフルオロ二官能酸を得る方法としては、H型イオン交換樹脂にペルフルオロ二官能酸金属塩溶液を流してイオン交換により得る方法（特許文献1：特開平2-223577号公報、例4）、原料のペルフルオロ二官能酸金属塩を過剰の硫酸で酸性にした後にMTBE（メチルtertブチルエーテル）で抽出する方法などが知られている（特許文献2：特開2007-507580号公報、段落[0118]～[0119]）。

30

【0008】

イオン交換樹脂を用いる方法（特許文献1）は、イオン交換樹脂を繰返し使用することができるので経済的であるが、イオン交換樹脂を使用した後は再生する必要があり、時間がかかる。また、イオン交換速度にばらつきがあるため流速を調整する必要があり、流速が不適切であると、未交換のものが多くなる。さらに、原料の水溶液をイオン交換樹脂に流す工程において、原料の水への溶解度が低い場合には溶出液中の大量の水を留去する必要がある。

【0009】

また、酸を合成する場合、原料の金属塩に硫酸を加えて酸分解し、真空蒸留して目的物を回収する方法が一般的であるが、二官能酸は沸点が高く低揮発性であるので、真空蒸留によって回収するのは難しいと云う問題がある。

40

【0010】

さらに、二官能酸金属塩を過剰の硫酸で酸性にした後に生成した酸分解物（ペルフルオロ二官能酸）をMTBEで抽出する方法（特許文献2）では、生成したペルフルオロ二官能酸とMTBEとが副反応し、また抽出操作では酸分解物生成物が硫酸水溶液の層に残ってしまうため収率が低下し、さらにMTBEの層にも硫酸が溶解して混入するため目的物のみを回収するのが難しいなどの問題がある。

【特許文献1】特開平2-223577号公報

【特許文献2】特開2007-507580号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、従来の製造方法における上記問題を解決したものであり、副生する金属塩の分離が容易であって、原料由来のアルカリ金属ないしアルカリ金属土類の含有量が少なく、かつ酸が殆ど残留しないペルフルオロ二官能酸を安定に効率よく製造することができるペルフルオロ二官能酸の製造方法およびそのペルフルオロ二官能酸を提供することを目的とする。

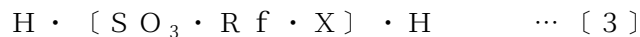
【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明によれば、以下の構成によって従来の問題を解決したペルフルオロ二官能酸とその製造方法が提供される。

〔1〕アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が1000ppm以下であって、残留酸が100ppm以下であることを特徴とするペルフルオロ二官能酸。

〔2〕次式〔1〕に示すペルフルオロ二官能酸化合物のアルカリ金属塩、または次式〔2〕に示すペルフルオロ二官能酸化合物のアルカリ土類金属塩を、有機溶媒の存在下、過剰の酸と反応させ、副生する金属塩を分離して次式〔3〕に示すペルフルオロ二官能酸を製造することを特徴するペルフルオロ二官能酸の製造方法。



〔上記式〔1〕〔2〕〔3〕において、Rfは炭素数2～12のペルフルオロアルキル基、XはSO₃またはCO₂、M1はアルカリ金属、M2はアルカリ土類金属〕

〔3〕上記〔2〕の製造方法であって、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が1000ppm以下であり、残留酸が100ppm以下であるペルフルオロ二官能酸を製造する方法。

〔4〕有機溶媒が、酸および生成するペルフルオロ二官能酸に対して安定であって、かつペルフルオロ二官能酸より低い沸点を有する上記〔2〕または上記〔3〕に記載するペルフルオロ二官能酸の製造方法。

〔5〕副生する金属塩が有機溶媒に対して溶解性が低く、かつ生成するペルフルオロ二官能酸よりも低い沸点を有する酸から選ばれる少なくとも一種類または二種類以上の酸を用いる上記〔2〕～上記〔4〕の何れかに記載するペルフルオロ二官能酸の製造方法。

〔6〕反応に用いる酸および有機溶媒の沸点が何れも200℃以下である上記〔2〕～上記〔5〕の何れかに記載するペルフルオロ二官能酸の製造方法。

〔7〕式〔1〕〔2〕〔3〕において、Rfのペルフルオロアルキル基が、4～7個の炭素原子のペルフルオロシクロアルキル基で置換されている化合物を用いる上記〔2〕～上記〔6〕の何れかに記載するペルフルオロ二官能酸の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が1000ppm以下であって残留酸が100ppm以下であるペルフルオロ二官能酸に関する。従来の製造方法ではこのような、原料由来のアルカリ金属ないしアルカリ金属土類の含有量が少なく、かつ酸が殆ど残留しないペルフルオロ二官能酸を製造するのは難しい。

【0014】

本発明の製造方法は、原料のペルフルオロ二官能酸化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を酸によって酸分解する際に、副生する金属塩が溶解し難い有機溶媒を反応液に溶解、共存させることによって金属塩の溶解度を低下せしめ、反応液から金属塩を析出分離することにより酸分解反応が促進され、効率よく目的のペルフルオロ二官能酸を製造することができる。

【0015】

10

20

30

40

50

従って、本発明の製造方法によれば、原料由来のアルカリ金属ないしアルカリ金属土類の含有量が少なく、かつ酸が殆ど残留しないペルフルオロ二官能酸を製造することができる。具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が1000ppm以下であって残留酸が100ppm以下のペルフルオロ二官能酸製造することができる。

【0016】

また、本発明の製造方法では、好ましくは、反応に用いる酸として副生する金属塩が有機溶媒に対して溶解性が低くなるものを用い、かつ酸および有機溶媒の沸点が生成するペルフルオロ二官能酸より低いものを用い、例えば、酸および有機溶媒の沸点が200℃以下のものを用いることによって、副生する金属塩の分離、および酸の留去を容易に行うことができるので、目的のペルフルオロ二官能酸の回収が容易であり、収率良く製造することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明を実施形態に基づいて具体的に説明する。

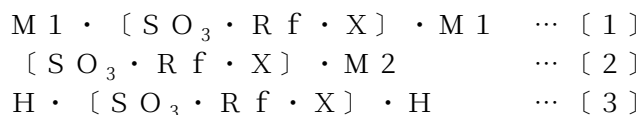
本発明のペルフルオロ二官能酸は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が1000ppm以下であって残留酸が100ppm以下である。このペルフルオロ二官能酸は以下に示す本発明の方法によって製造することができる。

【0018】

本発明の製造方法は、次式[1]に示すペルフルオロ二官能酸化合物のアルカリ金属塩、または次式[2]に示すペルフルオロ二官能酸化合物のアルカリ土類金属塩を原料とし、これを有機溶媒の存在下、過剰の酸と反応させて酸分解し、副生する金属塩を分離し、次式[3]に示すペルフルオロ二官能酸を製造することを特徴するペルフルオロ二官能酸の製造方法である。

20

【0019】

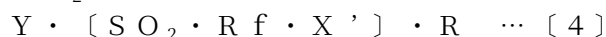


上記式[1][2][3]において、Rfは炭素数2～12のペルフルオロアルキル基、XはSO₃またはCO₂、M1はアルカリ金属、M2はアルカリ土類金属である。

【0020】

原料として用いる式[1]のアルカリ金属塩、または式[2]のアルカリ土類金属塩は、例えば、次式[4]に示すペルフルオロスルホン酸ハロゲン化物の無機アルカリによる加水分解によって得ることができる。なお、次式[4]において、Rfは上記と同じ、Yはハロゲン、X'はSO₂またはCO、Rはアルコキシまたはハロゲンである。

30



【0021】

反応に用いる酸は、原料のペルフルオロ二官能酸金属塩（式[1][2]）を酸分解させるものであればよい。この酸は生成するペルフルオロ二官能酸よりも沸点が低いものを用いるのが好ましい。低沸点の酸を用いることにより、酸分解反応後に蒸留を行って残留する酸を留去することによって、生成したペルフルオロ二官能酸と未反応の酸とを容易に分離することができる。

40

【0022】

具体的には、酸分解に用いる酸は、生成するペルフルオロ二官能酸に応じて選択すればよく、概ね200℃以下、好ましくは120℃以下の沸点を有する無機酸が一般に好ましい。例えば、塩酸、臭化水素酸、などを用いると良い。酸は一種類を用いてもよいし、複数の酸を組み合わせて用いてもよい。

【0023】

酸分解に用いる酸は、過剰量を用いる。例えば、塩酸の場合、式[I][II]のペルフルオロ二官能酸金属塩に対して2モル倍以上を用いる。使用量の上限は限定されないが、極端に多量の酸を用いた場合、その分離のためにコストがかかるため、好ましくは、2～10

50

モル倍、より好ましくは2.5～5モル倍が適当である。

【0024】

原料のペルフルオロ二官能酸金属塩の酸分解は有機溶媒の共存下で行う。この有機溶媒は、酸および生成するペルフルオロ二官能酸に対して安定であって、反応液への溶解度が大きく、酸分解によって副生する金属塩が溶解し難いもの（金属塩の溶解度が低いもの）が用いられる。このような有機溶媒を反応液に共存させることによって、反応の進行と共に反応液から金属塩が析出分離し、それによって酸分解反応の進行を促進することができる。副生する金属塩は反応後に濾過等の方法で容易に除去することができる。

【0025】

また、ペルフルオロ二官能酸との分離を容易に行うため、使用する有機溶媒は生成するペルフルオロ二官能酸より沸点の低いものが好ましい。低沸点の有機溶媒を用いることにより、酸分解反応後の蒸留によって、有機溶媒を蒸発させて、生成したペルフルオロ二官能酸と容易に分離することができる。

【0026】

使用する有機溶媒は、具体的には、生成するペルフルオロ二官能酸に応じて選択すればよい。一般に、200℃以下、好ましくは120℃以下の沸点を有する有機溶媒を用いればよい。例えば、メタノール（沸点：64.65℃）、エタノール（78.32℃）、1-プロパノール（97.15℃）、2-プロパノール（82.4℃）、1-ブタノール（117.25℃）などのアルコール、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテルを用いると良い。有機溶媒は一種類でもよく、複数の有機溶媒を組み合わせて用いてもよい。

【0027】

有機溶媒の使用量は、原料の使用量、酸分解に用いる酸の使用量、反応液への溶解度などにもよるが、通常、例えば、原料の使用量に対して1～20倍量、好ましくは2～10倍量程度であればよく、あるいは酸の使用量に対して0.5～20倍量、好ましくは1～10倍量程度であればよい。有機溶媒の量が過少では十分な効果が得られない。また、有機溶媒の量が過剰であるとその分離にコストがかかる。

【0028】

反応後、副生した金属塩を濾過などによって除去し、濾液を蒸留して残留する酸および有機溶媒を除去し、目的のペルフルオロ二官能酸を回収する。金属塩の濾別に際しては必要に応じて冷却してもよい。必要に応じてさらに精製操作を行ってもよい。

【0029】

本発明の製造方法において、上記式[1][2][3]の化合物に含まれるR^fのペルフルオロアルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、脂環化合物でもよい。またR^fのペルフルオロアルキル基は、4～7個の炭素原子のペルフルオロシクロアルキル基で置換されている化合物を用いても良い。

【0030】

本発明の製造方法は、イオン交換樹脂を用いる方法ではないので、樹脂の再生を行う必要がなく、また樹脂を流れる流速を調整する必要がない。さらに、原料を水に完全に溶解させる必要がないので、留去する溶媒の量が少ない。しかも、副生する金属塩が溶解し難く、また有機溶媒と酸の沸点が生成するペルフルオロ二官能酸よりも低いので、残留する有機溶媒と酸を容易に留去することができ、目的物であるペルフルオロ二官能酸のみを容易に回収することができる。

【0031】

上記製造方法では、原料のペルフルオロ二官能酸化合物のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を酸によって酸分解する際に、副生する金属塩が溶解し難い有機溶媒を反応液に溶解、共存させることによって金属塩の溶解度を低下させ、金属塩を析出分離するので、原料由来のアルカリ金属ないしアルカリ金属土類の含有量が少ないペルフルオロ二官能酸を得ることができる。

【0032】

また、有機溶媒および酸について、ペルフルオロ二官能酸よりも低い沸点を有し、好ま

10

20

30

40

50

しくは沸点が200℃以下の有機溶媒および酸を用いるので、これを留去し、酸の残留量が極めて少ないペルフルオロ二官能酸を得ることができる。

【実施例】

【0033】

以下、実施例、比較例および参考例によって本発明を具体的に示す。なお、本発明はこれらの例に限定されない。また、以下の例において反応生成物の同定、水分含有量およびイオン濃度の分析は $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{19}\text{F-NMR}$ 、カールフィッシャー法、原子吸光分析法、イオンクロマトグラフィー法により行なった。

【0034】

〔実施例1〕

$\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ の合成

フラスコ（容量200ml）に、36%塩酸56gを入れ、原料の $\text{KO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$ を30g添加した。そこにジイソプロピルエーテル（IPE）を70g添加し、40℃で24時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した塩化カリウムを濾別し、過剰の塩酸とIPEを真空下で留去し、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ を28g得た。収率は93.3%であった。回収物のK濃度は602ppm、塩素イオンは16ppmであった。中和滴定による純度は78%であり、水分分析の結果、5水和物であることを確認した。

【0035】

〔実施例2〕

$\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ の合成

フラスコ（容量200ml）に、 $\text{KOOC}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$ を35g、IPEを70g入れ、36%塩酸60gを滴下し、室温下で3時間攪拌した後に、塩化カリウムを濾別した。過剰の塩酸とIPEを真空下で留去し、 $\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ を30g得た（収率約86%）。回収物のK濃度は917ppm、塩素イオンは73ppmであった。中和滴定による純度は83%であり、水分分析の結果、3水和物であることを確認した。

【0036】

〔実施例3〕

$\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ の合成

フラスコ（容量200ml）に、48%臭化水素酸43gを入れ、 $\text{NaO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ を15g添加した。そこにエタノールを50g添加し、60℃で1時間攪拌した。室温まで冷却した後、臭化ナトリウムを濾別し、過剰の臭化水素酸とエタノールを真空下で留去し、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ を16g得た（収率約86%）。この回収物のNa濃度は752ppm、臭素イオンは85ppmであった。中和滴定による純度は74%であり、水分分析の結果、6水和物であることを確認した。

【0037】

〔比較例1〕

MTBEで抽出する方法

フラスコ（容量200ml）に、 $\text{KOOC}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$ を35g、水を65g、96%硫酸20gを入れ、室温下で3時間攪拌した後に、MTBEを70g加え、抽出を行った。抽出したMTBE層から真空下でMTBEを留去し、回収物23gを得た。回収物のK濃度は900ppm、硫酸イオンは7000ppmであった。中和滴定による純度は83%であり、水分分析の結果、3水和物であることを確認した。また、回収物は、 $\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ の他、MTBEが一部分解したことに由来する副生成物 $\text{H}_3\text{COOC}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ が20%含まれていた。

【0038】

〔比較例2〕

イオン交換樹脂を用いた例

1Nの塩酸400gをビーカーに入れ、イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製アンバーライトIR120BH AG）100mlを添加し、一時間攪拌を行った。その後、樹脂をカラムに移し、さらに400gの1Nの塩酸を1L/Hrの速度で通液した。さらに、10

10

20

30

40

50

00 g のイオン交換水を通液し、イオン交換樹脂の前処理を行った。次に、 $\text{K O}_3 \text{ S (C F}_2)_3 \text{ S O}_3 \text{ K}$ 30 g をイオン交換水 145 g に溶解させた水溶液を準備した。この水溶液をイオン交換樹脂のカラムに 1 L / H r の速度で通液した。その後、85 g のイオン交換水を通液し、反応液 260 g を得た。真空下で水を留去し $\text{H O}_3 \text{ S (C F}_2)_3 \text{ S O}_3 \text{ H}$ 32 g を得た。K 濃度は 4400 ppm、中和滴定による純度は 73 % であった。

【0039】

本発明の製造方法によれば、種々のペルフルオロ二官能酸について、ペルフルオロ二官能酸を高純度かつ高収率で効率的に得ることができるので、フォトレジスト材料、光重合開始剤、医薬品などの原料や中間体に用いるペルフルオロ二官能酸の製造方法として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 本田 常俊

秋田県秋田市茨島 3 丁目 1 番 6 号 株式会社ジェムコ内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AC61 BB14 BB15 BE01