



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월07일
 (11) 등록번호 10-1258919
 (24) 등록일자 2013년04월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/147 (2006.01) *C07C 31/34* (2006.01)
C07C 303/00 (2006.01) *C07C 309/08* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7008328
- (22) 출원일자(국제) 2008년09월05일
 심사청구일자 2010년04월16일
- (85) 번역문제출일자 2010년04월16일
- (65) 공개번호 10-2010-0054868
- (43) 공개일자 2010년05월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/066041
- (87) 국제공개번호 WO 2009/037980
 국제공개일자 2009년03월26일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2007-241606 2007년09월18일 일본(JP)
 JP-P-2008-172944 2008년07월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060107340 A*

KR1020100054870 A*

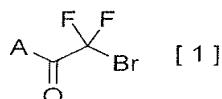
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이창남

(54) 발명의 명칭 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올 및 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄슬픈산염류의 제조방법, 트리페닐슬포늄-1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄슬포네이트, 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄슬픈산나트륨

(57) 요 약



본 발명은, 식[1](상기 식[1]에서, A는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴옥시기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴옥시기, 또는 할로겐을 나타낸다.)로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체를, 환원제로서의 아트형의 하이드라이드 착체에 의해 환원하는 것을 포함하는, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 제조방법이 제공된다. 이 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 원료로 하고, 차례로 에스테르화 공정, 술펀화 공정, 산화공정을 행함으로써, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄슬픈산염류를 얻을 수 있다.

(72) 발명자

하기와라 유지

일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이
2805, 샌트랄 클래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐
쇼 내

후지와라 마사키

일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이
2805, 샌트랄 클래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐
쇼 내

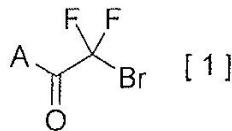
나리즈카 사토루

일본국 사이타마켄 가와고에시 이마후쿠나카다이
2805, 샌트랄 클래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겐큐
쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

식[1]

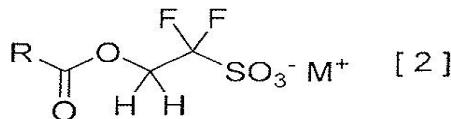


(상기 식[1]에서, A는 탄소수 1~20의 칙체형상, 분기형상 또는 고리형상의 알콕시기, 탄소수 6~15의 아릴옥시기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴옥시기, 또는 할로겐을 나타낸다. 상기 헤테로아릴옥시기 중 적어도 하나의 고리 구성 원자가 산소 원자, 유황 원자 또는 질소 원자이다.)

로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체를, 환원제로서의 아트형의 하이드라이드 칙체에 의해 환원하는 것을 포함하고, 환원제로서 사용되는 상기 아트형의 하이드라이드 칙체가, 수소화 붕소계 하이드라이드 칙체 또는 수소화 알루미늄계 하이드라이드 칙체인, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 제조방법.

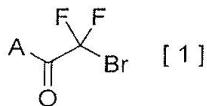
청구항 2

하기의 4공정을 포함하는, 식[2]



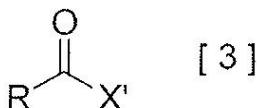
로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술온산염의 제조방법.

제 1 공정(환원공정) : 식[1]

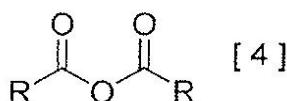


로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체를, 아트형의 하이드라이드 칙체를 환원제로서 사용하여 환원하고, 환원제로서 사용되는 상기 아트형의 하이드라이드 칙체가, 수소화 붕소계 하이드라이드 칙체 또는 수소화 알루미늄계 하이드라이드 칙체인, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 얻는 공정.

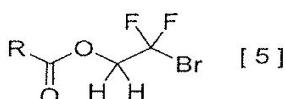
제 2 공정(에스테르화 공정 1) : 제 1 공정(환원공정)에서 얻어진 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 식[3]



또는 식[4]

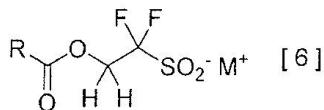


로 나타내는 카르본산 유도체와 반응시켜, 식[5]



로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 얻는 공정.

제 3 공정(술핀화 공정) : 제 2 공정(에스테르화 공정 1)에서 얻어진, 식[5]로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 염기와, 술핀화제의 존재 하에서 반응시켜, 식[6]



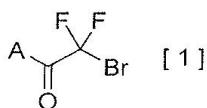
으로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정.

제 4 공정(산화공정) : 제 3 공정(술핀화 공정)에서 얻어진, 식[6]으로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 산화제와 반응시켜, 식[2]로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정.

(상기 식[1]에서, A는 탄소수 1~20의 칙쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알콕시기, 탄소수 6~15의 아릴옥시기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴옥시기, 또는 할로겐을 나타낸다. 상기 헤테로아릴옥시기 중 적어도 하나의 고리 구성 원자가 산소 원자, 유황 원자 또는 질소 원자이다. 식[2] 내지 식[6]에서, R은 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 칙쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴기를 나타내고, 치환기로서는 카르보닐기, 락톤, 히드록실기 중 어느 하나를 갖는다. 상기 헤테로아릴기 중 적어도 하나의 고리 구성 원자가 산소 원자, 유황 원자 또는 질소 원자이다. 단, R로서, 그 구조 내에, 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 것은 제외한다. 식[3]에서, X'는 하이드록실기 또는 할로겐을 나타낸다. 식[2] 또는 식[6]에서, M⁺는 대(對) 카티온을 나타낸다.)

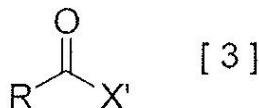
청구항 3

제 1 공정(환원공정) : 식[1]

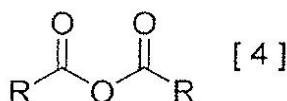


로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체를, 아트형의 하이드라이드 착체를 환원제로서 사용하여 환원하고, 환원제로서 사용되는 상기 아트형의 하이드라이드 착체가, 수소화 붕소계 하이드라이드 착체 또는 수소화 알루미늄계 하이드라이드 착체인, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 얻는 공정과,

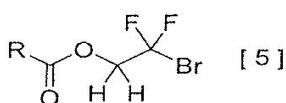
제 2 공정(에스테르화 공정 1) : 제 1 공정(환원공정)에서 얻어진 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 식[3]



또는 식[4]

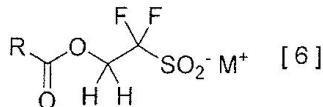


로 나타내는 카르본산 유도체와 반응시켜, 식[5]



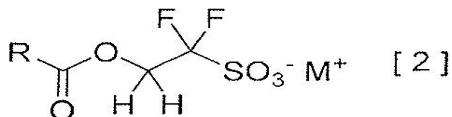
로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 얻는 공정과,

제 3 공정(술핀화 공정) : 제 2 공정(에스테르화 공정 1)에서 얻어진, 식[5]로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 염기와, 술핀화제의 존재 하에서 반응시켜, 식[6]



으로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정과,

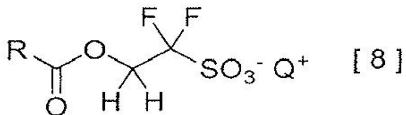
제 4 공정(산화공정) : 제 3 공정(술핀화 공정)에서 얻어진, 식[6]으로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 산화제와 반응시켜, 식[2]로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정을 포함하는 방법에 의하여 제조된, 식[2]로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염



을, 식[7]로 나타내는 1가의 오늄염

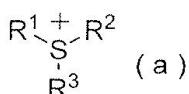


에 의해 오늄염 교환(제 5 공정 : 오늄염 교환공정 1)에 가하는, 식[8]

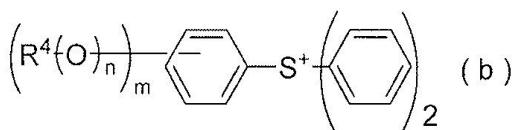


로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산오늄염의 제조방법.

(상기 식[1]에서, A는 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알콕시기, 탄소수 6~15의 아릴옥시기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴옥시기, 또는 할로겐을 나타낸다. 상기 헤테로아릴옥시기 중 적어도 하나의 고리 구성 원자가 산소 원자, 유황 원자 또는 질소 원자이다. 식[2] 내지 식[6]에서, R은 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴기 또는 탄소수 4~15의 헤�테로아릴기를 나타내고, 치환기로서는 카르보닐기, 락톤, 히드록실기 중 어느 하나를 갖는다. 상기 헤�테로아릴기 중 적어도 하나의 고리 구성 원자가 산소 원자, 유황 원자 또는 질소 원자이다. 단, R로서, 그 구조 내에, 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 것은 제외한다. 식[3]에서, X'는 하이드록실기 또는 할로겐을 나타낸다. 식[2] 또는 식[6]에서, M⁺는 대(對) 카티온을 나타낸다. 상기 식[7]에서, X⁻는 1가의 아니온을 나타낸다. 상기 식[8]에서, R은 식[2]~식[6]에서의 R과 동일한 의미이다. 상기 식[7] 및 식[8]에서 Q⁺는 하기 식(a) 또는 하기 식(b)로 나타내는 술포늄카티온, 또는 하기 식(c)로 나타내는 요드늄카티온을 나타낸다.

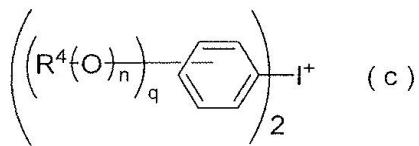


상기 식(a)에서, R¹, R² 및 R³은 서로 독립으로 탄소수 1~10의 직쇄형상 또는 분기형상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R¹, R² 및 R³ 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식 중의 유황원자와 함께 고리를 형성하여도 된다.



상기 식(b)에서, R⁴는 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 탄소수

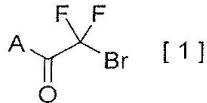
6~14의 아릴기를 나타낸다. m은 1~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.



상기 식(c)에서, R^4 는 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 또는 알케닐기, 또는 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. q는 0(영)~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.)

청구항 4

제 1 공정(환원공정) : 식[1]

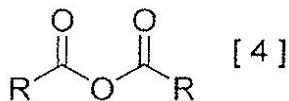


로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체를, 아트형의 하이드라이드 치체를 환원제로서 사용하여 환원하고, 환원제로서 사용되는 상기 아트형의 하이드라이드 치체가, 수소화 붕소계 하이드라이드 치체 또는 수소화 알루미늄계 하이드라이드 치체인, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 얻는 공정과,

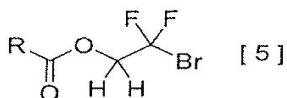
제 2 공정(에스테르화 공정 1) : 제 1 공정(환원공정)에서 얻어진 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 식[3]



또는 식[4]

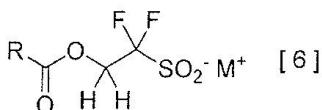


로 나타내는 카르본산 유도체와 반응시켜, 식[5]



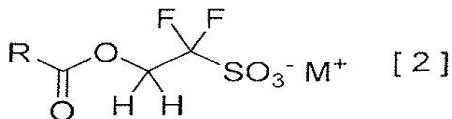
로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 얻는 공정과,

제 3 공정(술핀화 공정) : 제 2 공정(에스테르화 공정 1)에서 얻어진, 식[5]로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 염기와, 술핀화제의 존재 하에서 반응시켜, 식[6]

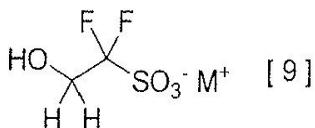


으로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정과,

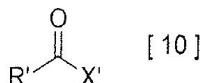
제 4 공정(산화공정) : 제 3 공정(술핀화 공정)에서 얻어진, 식[6]으로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 산화제와 반응시켜, 식[2]로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정을 포함하는 방법에 의하여 제조된, 식[2]로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염



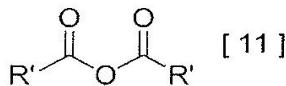
을 비누화(제 5' 공정 : 비누화 공정)하여, 식[9]



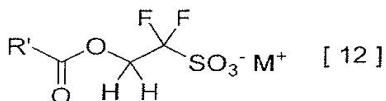
로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 얻고, 이어서, 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 식[10]



또는 식[11]



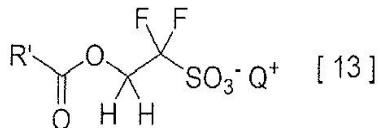
로 나타내는 카르본산 유도체와 반응시켜(제 6 공정 : 에스테르화 공정 2), 식[12]



로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 얻고, 다시 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 식[7]로 나타내는 1가의 오늄염



에 의해 오늄염 교환(제 7 공정 : 오늄염 교환공정 2)에 가하는 것을 포함하는, 식[13]



로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염의 제조방법.

(상기 식[1]에서, A는 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알콕시기, 탄소수 6~15의 아릴옥시기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴옥시기, 또는 할로겐을 나타낸다. 상기 헤테로아릴옥시기 중 적어도 하나의 고리 구성 원자가 산소 원자, 유황 원자 또는 질소 원자이다. 식[2] 내지 식[6]에서, R은 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴기 또는 탄소수 4~15의 헤�테로아릴기를 나타내고, 치환기로서는 카르보닐기, 락톤, 히드록실기 중 어느 하나를 갖는다. 상기 헤�테로아릴기 중 적어도 하나의 고리 구성 원자가 산소 원자, 유황 원자 또는 질소 원자이다. 단, R로서, 그 구조 내에, 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 것은 제외한다. 식[3]에서, X'는 하이드록실기 또는 할로겐을 나타낸다. 식[2] 또는 식[6]에서, M⁺는 대(對) 카티온을 나타낸다. 상기 식[9] 및 식[12]에서, M⁺는 대 카티온을 나타낸다. 상기 식[10]에서, X'는 식[3]에서의 X'와 동일한 의미이다. 상기 식[10]~식[13]에서, R'는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴기 또는 탄소수 4~15의 헤�테로아릴기를 나타내며, 치환기로서는 카르보닐기, 락톤, 히드록실기, 또는

직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알케닐기 중 어느 하나를 갖는다. 상기 혜택로아릴기 중 적어도 하나의 고리 구성 원자가 산소 원자, 유황 원자 또는 질소 원자이다. 상기 식[13]에서, Q^+ 는 제3항에 있어서의 식[7] 및 식[8]에서의 Q^+ 와 동일한 의미이다.)

청구항 5

삭제

청구항 6

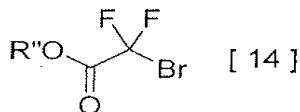
제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

환원제로서 사용되는 아트형의 하이드라이드 치체가 수소화 봉소나트륨 또는 수소화 알루미늄 리튬인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

브로모디플루오르아세트산 유도체가 식[14]



(상기 식[14]에서, R''는 탄소수 1~6의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기를 나타낸다.)

로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

제 7항에 기재된 브로모디플루오르아세트산 유도체가 브로모디플루오르아세트산에틸인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 2항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

제 3 공정의 술펜화제가 아2티온산 나트륨 또는 아2티온산 칼륨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 2항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

제 3 공정의 염기가 탄산수소나트륨 또는 탄산수소칼륨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 2항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

제 3 공정의 반응이 유기용매와 물과의 혼합용매 중에서 행하여지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 2항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

제 3 공정에서, 술펜화제의 카티온부와 염기의 카티온부가 동일한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 2항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

제 4 공정의 반응을, 천이금속촉매로서의 텅스텐산2나트륨의 존재 하에서 행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

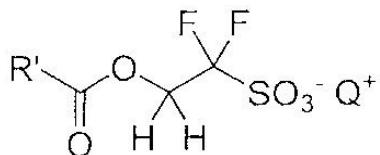
트리페닐술포늄1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술포네이트.

청구항 15

2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산나트륨.

청구항 16

하기 식으로 표현되는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염.



(식에서, R'은 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알케닐기를 나타내고, Q⁺는 제3항에 있어서의 식 [7] 및 식 [8]에서의 Q⁺와 동일한 의미이다.)

명세서

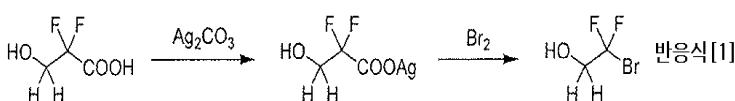
기술분야

[0001] 본 발명은 의약·농약의 중간체로서, 또 함불소 중합체 등의 기능성 재료의 제조원료 또는 합성 중간체로서 유용한, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 제조법에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 반도체소자 등의 제조공정에서의 미세 가공기술, 특히 포토리소그래피에 적합한 화학 증폭 레지스트재료로서 유용한 광산발생제를 제조하기 위한 중간체로서, 또는 연료전지 등에 사용되는 고체 전해질을 제조하기 위한 중간체로서 유용한 함불소 술폰산 염류의 제조방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 광산발생제로서 기능하는 함불소 술폰산염 오늄류의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 제조하는 방법은 거의 알려져 있지 않았다. 특히문현 1에, 2,2-디플루오르-3-하이드록시프로파온산은염과 브롬을 반응시키는 것에 의한 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 제조에 관한 기재가 있다(반응식[1]).

화학식 1

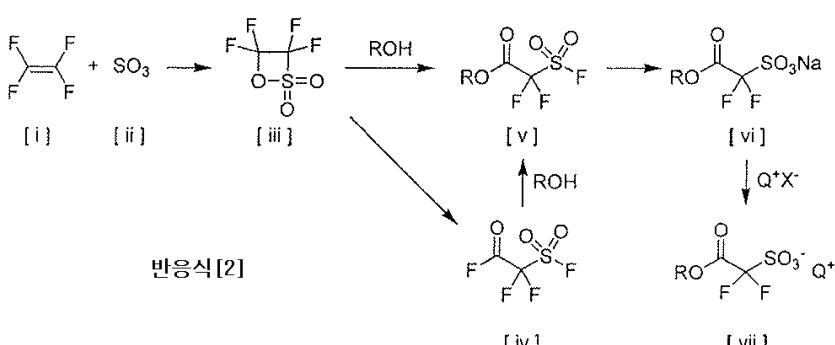


[0004] 또, 최근, 연료전지의 전해질로서 사용되는 고체 고분자 전해질이 활발하게 개발되고 있다. 그리고 그 대부분은 말단에 함불소 술폰산 유도체를 가지는 것으로, 비특허문현 1에는, 말단에 함불소 술폰산 리튬염을 가지는 아크릴레이트를 공중합시킨 고체 고분자 전해질이 보고되어 있다.

[0005] 또한, 최근 LSI의 고집적화와 고속도화에 따라, 패턴 룰의 미세화가 급속하게 진행되고 있다. 그 배경에는 노광 광원의 단파장화가 있고, 예를 들면 수은등의 i선(365 nm)으로부터 KrF 엑시머 레이저(248 nm)로의 단파장화에 의하여 64M 비트(가공 치수가 0.25 μm 이하)의 DRAM(다이내믹·랜덤·액세스·메모리)의 양산이 가능하게 되었다. 또한 집적도 256M 및 1G 이상의 DRAM 제조를 실시하기 위하여, ArF 엑시머 레이저(193 nm)를 사용한 리소그래피가 사용되고 있다.

- [0006] 이와 같은 노광 과정에 적합한 레지스트로서, 「화학 증폭형 레지스트재료」가 주목받고 있다. 이것은, 방사선의 조사(이하, 「노광」이라 한다.)에 의해 산을 형성하는 감방사선성 산발생제(이하, 「광산발생제」라고 한다)를 함유하고, 노광에 의해 발생한 산을 촉매로 하는 반응에 의하여, 노광부와 비노광부의 현상액에 대한 용해도를 변화시켜 패턴을 형성시키는 패턴 형성재료이다.
- [0007] 이와 같은 화학 증폭형 레지스트재료에 사용되는 광산발생제에 관해서도 여러가지 검토가 이루어져 왔다. 종래의 KrF 액시머 레이저광을 광원으로 한 화학 증폭형 레지스트재료에 사용되어 왔던 것과 같은 알칸 또는 아렌 술폰산을 발생하는 광산발생제를 상기한 ArF 화학 증폭형 레지스트재료의 성분으로서 사용한 경우에는, 수지의 산불안정기를 절단하기 위한 산강도가 충분하지 않아, 해상을 전혀 할 수 없는, 또는 저감도로 디바이스제조에 적합하지 않은 것을 알고 있다.
- [0008] 이 때문에, ArF 화학 증폭형 레지스트재료의 광산발생제로서는, 산강도가 높은 퍼플루오르알칸술폰산을 발생하는 것이 일반적으로 사용되고 있으나 퍼플루오르 옥탄술폰산, 또는 그 유도체는, 그 머리글자를 취하여 PFOS로서 알려져 있고, C-F 결합에 유래되는 안정성(비분해성)이나 소수성, 친유성에 유래되는 생태 농축성, 축적성이 문제로 되어 있다. 또한 탄소수 5 이상의 퍼플루오르알칸술폰산, 또는 그 유도체도 상기 문제가 제기되기 시작하고 있다.
- [0009] 이와 같은 PFOS에 관한 문제에 대처하기 위하여, 각 처에서 불소의 치환율을 내린 부분 불소치환 알칸술폰산의 개발이 행하여지고 있다. 예를 들면, 트리페닐술포늄 메톡시카르보닐디플루오르메탄술포네이트(특허문헌 2), (4-메틸페닐)디페닐술포닐 t-부톡시카르보닐디플루오르메탄술포네이트(특허문헌 3) 또는 트리페닐술포늄(아다만탄-1-일메틸)옥시카르보닐디플루오르메탄술포네이트(특허문헌 4) 등의 알콕시카르보닐플루오르메탄술폰산오늄염이 산발생제로서 개발되어 왔다.
- [0010] 한편, 상기한 알콕시카르보닐디플루오르메탄술폰산오늄염과는 에스테르결합이 반대로 된, 알킬카르보닐옥시알칸술폰산오늄염의 일종인, 트리페닐술포늄 1,1,3,3,3-펜타플루오르-2-벤조일옥시프로판-1-술포네이트 등도 개발되어 왔다(특허문헌 5).
- [0011] 본 출원인은, 동일한 알킬카르보닐옥시알칸술폰산오늄염이기는 하나, 특허문헌의 산발생제보다 불소의 수가 3개 적은, 즉 환경에 대한 악영향이 더욱 적다고 생각되는, 식 [8] 또는 [13]으로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르메탄술폰산오늄염을 찾아내고, 이 물질이, 최소한의 불소 원자수에 의해 강한 산성도를 가지는 산발생제로서 기능하고, 용제나 수지에 대한 상용성이 우수하며, 레지스트용 산발생제로서, 유용하다는 의견도 얻어, 이미 특허출원되어 있다(일本国 특원2007-143879호, 및 특원2007-143880호).
- [0012] 그런데, 상기한 알콕시카르보닐디플루오르메탄술폰산오늄염을 합성하는 방법으로서는, 종래 하기의 반응식[2]

화학식 2

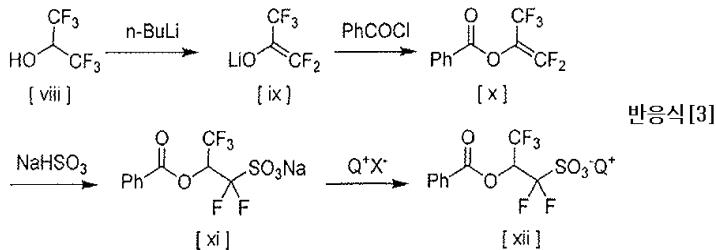


- [0013]
- [0014] 예 나타내는 바와 같은 반응경로가 알려져 있었다. 즉, 테트라플루오르에틸렌[i]과 3산화유황[ii]에 의한 3,3,4,4-테트라플루오르-[1,2]옥사티에탄2,2-디옥시드[iii]의 합성을 비롯하여, [iii]의 알콜(ROH)을 사용한 개환반응(開環反應)에 의한 [v]의 합성, 또는 [iii]의 개환 이성화에 의하여 산불화물[iv]을 경유하고, [iv]의 알콜(ROH)에 의한 에스테르화를 통한 [v]의 합성. 이어서 [v]를 염기성의 금속염(주로 수산화나트륨)에 의해 술폰산염(술폰산나트륨염)[vi]으로 변환하고, 이어서 술포늄염 등의 오늄염(Q⁺X⁻ : Q는 1가의 오늄카티온, X는 주로 할로겐)으로 오늄염 교환하여 목적의 산발생제인 알콕시카르보닐디플루오르알칸술폰산오늄염[vii]을 얻는다

는 경로이다(특허문현 2 및 특허문현 6).

- [0015] 한편, 특허문현 5로 나타낸 1,1,3,3,3-펜타플루오르-2-벤조일옥시프로판 1-술폰산오늄염을 합성하는 방법으로서는, 하기의 반응식[3]

화학식 3



- [0016]

[0017]에 나타내는 바와 같은 반응경로가 개시되어 있다.

[0018] 그러나, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염의 제조법은 지금까지 거의 알려져 있지 않고, 따라서, 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염의 제조방법도 지금까지 거의 알려져 있지 않았다.

[0019] [특허문현 1]

[0020] 미국 특허2,678,953호 명세서

[0021] [특허문현 2]

[0022] 일본국 특개2004-117959호 공보

[0023] [특허문현 3]

[0024] 일본국 특개2002-214774호 공보

[0025] [특허문현 4]

[0026] 일본국 특개2004-4561호 공보

[0027] [특허문현 5]

[0028] 일본국 특개2007-145797호 공보

[0029] [특허문현 6]

[0030] 미국 특허2,852,554호 명세서

[0031] [비특허문현 1]

[0032] Solid State Ionics, 1999년, 제123권, 233페이지~242페이지

발명의 내용

해결하려는 과제

[0033] 상기한 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 제조하는 방법에 관하여, 비특허문현 1에 개시된 방법은, 실험조건이나 수율 등의 상세가 불명하기 때문에, 어느 정도 유용한 방법인지 판연(判然)하지는 않으나, 어쨌든 출발원료로서 고가의 은염을 사용하기 때문에, 경제적인 관점에서 공업화하는 것은 용이하지 않다고 예상된다. 또, 은염의 원료가 되는 2,2-디플루오르-3-하이드록시프로파온산 자체도, 상업규모로 유통되고 있는 화합물이 아니라서, 시약 레벨이어도 입수가 아주 곤란하기 때문에, 공업화는 어렵다고 생각된다.

[0034] 이와 같이, 종래법에 의한 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 제조는 아주 곤란하여, 장래에 걸쳐 효율적이고 또한 실시할 수 있는 공업적인 제조방법의 확립이 요망되고 있었다.

[0035] 또, 알콕시카르보닐디플루오르메탄술폰산염을 제조하기 위한 상기 반응식[2]에 의한 방법은, 테트라플루오르에

틸렌[i]과 3산화유황[ii]으로 합성되는 3,3,4,4-테트라플루오르-[1,2]옥사티에탄2,2-디옥시드[iii]를 원료로 사용하고 있다. 주지와 같이, 테트라플루오르에틸렌[i]은 화학적인 반응성이 높고, 폭발의 위험성도 있기 때문에, 대량의 취급은 용이하지 않다. 또한, 3산화유황[ii]도 강력한 산화제이고, 가연성 물질이나 환원성 물질, 유기화합물과 심하게 반응하기 때문에, 대량의 취급에는 부담이 가해진다. 이와 같이 본 합성반응은, 대량의 사용이 곤란한 시약을 혼합하는 것으로, 안전을 충분히 배려할 필요가 있다. 따라서 공업적으로 난이도가 높은 반응이기 때문에, 필연적으로, 얻어지는 3,3,4,4-테트라플루오르-[1,2]옥사티에탄2,2-디옥시드[iii]는 아주 고가가 된다.

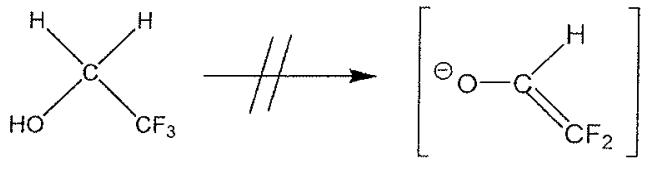
[0036] 또, 산불화물([iv]이나[v])의 변환반응으로 불화수소 또는 불화물염이 대량으로 부생(副生)한다는 문제를 가진다. 불화수소 또는 불화물염으로부터 유리되는 불소이온은 유리제의 반응기를 부식하여, 실투(失透)시킨다. 또 불화수소 자신은 물론이나, 불화물염이 산에 접촉한 경우, 강산인 불화수소가 발생하여, 철이나 스테인리스제 등의 금속제 반응기를 사용할 수 없는 등, 사용할 수 있는 반응기의 재질에 막대한 제한이 발생한다.

[0037] 이와 같이, 알콕시카르보닐디플루오르메탄술폰산염의 제조에는 몇가지 지장이 존재한다.

[0038] 한편, 상기 반응식[3]에 나타낸 바와 같이, 특허문헌 5에서는, 불소원자를 6개 가지는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오르-2-프로판올[vii]을 출발원료로 하여, 불소원자를 5개 가지는 1,1,3,3,3-펜타플루오르-2-벤조일옥시프로판-1-술폰산염[xi]을 구축한 후, 당해 술폰산염을 1,1,3,3,3-펜타플루오르-2-벤조일옥시프로판-1-술폰산오늄염[xii]으로 유도하고 있다. 당해 합성법에서는, [ix]로 나타내는 에노라이트를 중간 활성종으로서 경유하는 것이 특징이다. 에노라이트 이온은 일반적으로, 안정되게 존재하기 어려운 화학종이다. 그러나, 특허문헌 5의 화합물의 경우, C = C 2중 결합의 탄소에 결합하고 있는 CF₃기가 강력한 전자 구인성을 가지기 때문에, 이 에노라이트가 안정화되어, 결과로서 상기 반응이 가능하게 되어 있다.

[0039] 이것에 대하여, 본원 발명의 기질에서는, 이 「CF₃기」에 대응하는 부위는 「H」이며, 2중 결합부분에 대한 전자 구인성은 대폭으로 저하되어 있다. 이 결과, 대응하는 에노라이트 이온은 불안정해져, 인용문헌의 반응에 대응하는 반응을 행하는 것은 현저하게 곤란해진다(하기 식 참조).

화학식 4



[0040]

에노라이트 이온(불안정)

[0041] 사실, 현재까지, 2,2,2-트리플루오르에탄올을 출발원료로 하여, 2,2-디플루오르에텐-1-일지방산카르본산에스테르 또는 방향족카르본산에스테르를 얻는 방법은 알려져 있지 않다. 또한, 이를 전구체인 에노라이트염[CF₂=CHOM(M=Li, K, Na)]을 발생시켰다는 보고도 발견되지 않는다.

[0042] 이와 같이, 알킬카르보닐옥시알칸술폰산의 제조에 관해서는, 1,1,3,3,3-펜타플루오르-2-벤조일옥시프로판-1-술폰산염과 같은 불소원자의 수가 많은 것의 제조법은 알려져 있으나, 불소원자가 2개인, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염의 제조법은 지금까지 알려져 있지 않다.

[0043] 이상을 정리하면, 더욱 적은 불소 원자수로 충분한 산강도를 가지는 알칸술폰산염으로서, 불소원자가 2개인 디플루오르알칸술폰산염 골격이 바람직한 것이나, 알콕시카르보닐디플루오르메탄술폰산염의 종래의 제조법에는 지장이 있고, 특히 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염의 제조법은 지금까지 알려져 있지 않았다.

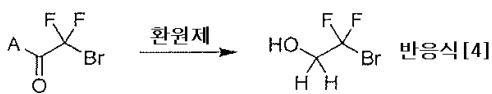
[0044] 따라서, 불소원자가 2개인 디플루오르알칸술폰산염 골격을, 저렴하고 용이하게 제조할 수 있는 공업적인 제조방법의 확립이 요망되고 있었다.

[0045] 상기한 바와 같이, 본 발명의 과제는, 먼저 시판의 원료로부터 저렴하고 용이하게, 의농약 중간체 등으로서 유용한 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 제조하는 방법을 줌과 동시에, 화학 증폭형 레지스트재료에 사용되는 광산발생제 등으로서 유용한, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염류를, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 원료로 하여 제조하는 방법을 주는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0046] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의검토를 거듭하였다. 본원발명은, 다음에 나타내는 바와 같은 [형태 1]~[형태 4]를 포함한다.
- [0047] [형태 1]
- [0048] 먼저, 본원 발명 전체에 공통되는 건화합물(鍵化合物)이 되는 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 합성방법에 대하여, 검토를 행하였다.
- [0049] 그 과정에서, 출발원료로서 공업적으로 저렴하고 용이하게 입수 가능한 브로모디플루오르아세트산 유도체, 즉 브로모디플루오르아세트산에스테르나 브로모디플루오르아세트산할라이드를 사용하는 것을 우선 발안(發案)하였다. 즉, 하기 반응식[4]

화학식 5



[0050] [1]

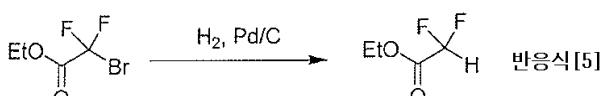
[0051] [상기 반응식[4]에서, A는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴옥시기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴옥시기, 또는 할로겐(불소, 염소, 브롬, 옥소)을 나타낸다.]

[0052] 예 나타내는 바와 같이, 브로모디플루오르아세트산에스테르 또는 브로모디플루오르산할라이드의 골격으로, 브로모디플루오르메틸기의 탄소-브롬결합은 환원하지 않고(탈브롬화는 방지), 카르보닐기만을 선택적으로 환원하는 방법이다.

[0053] 일반적으로, 이와 같은 브로모디플루오르메틸기와 카르보닐기의 양쪽을 가지는 화합물에 있어서, 브로모디플루오르메틸기의 탄소-브롬결합은 환원하지 않고(탈브롬화는 방지), 카르보닐기만을 선택적으로 환원하는 것은 곤란하다.

[0054] 본 발명자들은, 실제로, 초기의 검토에서, 활성탄 담지 팔라듐 촉매를 사용한 수소첨가반응을 실시한 바, 결과로서 얻어진 것은, 목적으로 하는 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올이 아니라, 오로지 디플루오르아세트산에틸이었다(하기 반응식[5], 비교예 1 참조).

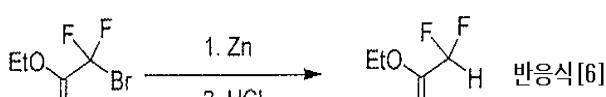
화학식 6



[0055]

[0056] 이어서, 동일한 원료에 대하여, 환원제로서 활성아연을 사용하여 본 바, 이 경우도, 결과로서 얻어진 것은, 목적으로 하는 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올이 아니라, 오로지 디플루오르아세트산에틸이었다(하기 반응식[6], 비교예 2 참조).

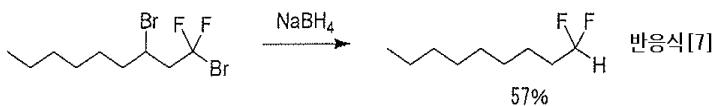
화학식 7



[0057]

- [0058] 또한, 카르보닐기를 선택적으로 환원하는 환원제로서, 아트형의 하이드라이드 착체의 일종인 수소화 봉소나트륨(NaBH_4)이 잘 알려져 있다. 예를 들면, Journal of Organic Chemistry 1991년, 제56권, 4322페이지~4325페이지에는, 수소화 봉소 나트륨(NaBH_4)을 사용하여 1,3-디브로모-1,1-디플루오르알кан류를 환원하여, 1,1-디플루오르알кан류를 얻는다는 보고가 이루어져 있다. 하기 반응식[7]에 당해 문현 중의 반응예를 나타낸다.

화학식 8

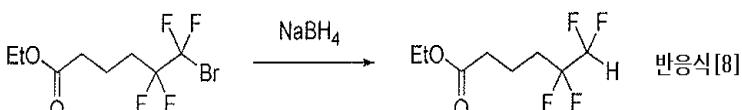


[0059]

- [0060] 이와 같이 수소화 봉소나트륨(NaBH_4)은, 브로모디플루오르메틸기에 작용하여, 환원적으로 탈브롬반응을 일으키는 것이 알려져 있었다.

- [0061] 또한, 본 발명자들은 브로모디플루오르메틸기와 카르보닐기의 양쪽을 가지는 화합물인, 6-브로모-5,5,6,6-테트라플루오르헥산산에틸에, 수소화봉소나트륨(NaBH_4)을 작용시킨 바, 이 경우도, 브로모디플루오르메틸기로부터 환원적으로 탈브롬한 화합물이 얻어졌다(하기 반응식[8], 비교예 3참조).

화학식 9



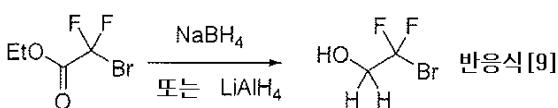
[0062]

- [0063] 이 상의 결과로부터, 수소화 봉소나트륨(NaBH_4)이 아무리 우수한 카르보닐 선택적인 환원제일지라도, 브로모디플루오르아세트산 유도체의 카르보닐 선택적인 환원에 사용하는 것은 곤란하다고 예상되었다.

- [0064] 그러나, 본 발명자들은, 식[1]로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체에 대하여, 아트형 하이드라이드 착체를 환원제로 하여 환원을 행하면, 예상을 뒤집고, 목적으로 하는 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올이 특이적으로 거의 100%의 선택율로 얻어지는 것을 찾아내었다.

- [0065] 예를 들면, 브로모디플루오르아세트산에스테르에 대하여, 아트형의 하이드라이드 착체인 수소화 봉소나트륨(NaBH_4)을 환원제로 하여 환원을 행하면, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올이 거의 100%의 선택율로 얻어진다. 더욱, 놀랄만한 것은, 수소화 봉소나트륨(NaBH_4)보다 환원 능력이 높다고 하는, 아트형의 하이드라이드 착체의 일종인 수소화 알루미늄리튬(LiAlH_4)을 사용한 경우에도, 수소화 봉소나트륨(NaBH_4)의 경우와 마찬가지로, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올이 특이적으로 거의 100%의 선택율로 얻어지는 것이 분명해졌다(하기 반응식[9], 실시예 1, 2 참조).

화학식 10



[0066]

- [0067] 또한 브로모디플루오르아세트산 할라이드류에 관해서도, 아트형의 하이드라이드 착체인 수소화 봉소나트륨(NaBH_4)을 환원제로서 사용하여, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올이 얻어지는 것을 분명하게 하였다(실시예 3 참조).

- [0068] 이와 같이, 본 발명자들은, 유기중간체로서 유용한, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 신규이고, 대량 규모의

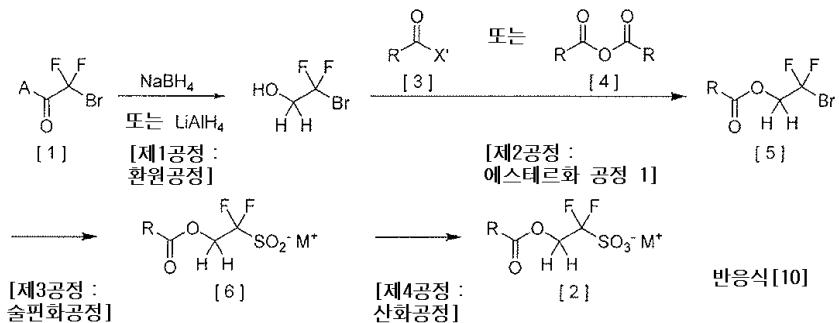
제조에 적합한 제조법을 찾아내었다.

- [0069] 이어서, 본 발명자들은, 상기한 방법으로 제조한 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 출발원료로 하여, 각종 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염류를 합성하는 검토를 예의 행하였다(형태 2~4).

- [0070] [형태 2]

- [0071] 먼저, 하기 반응식[9]에 나타내는 바와 같이, 상기 [형태 1]의 방법(이것을 「제 1 공정」이라고도 한다)으로 얻은 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을, 제 2 공정 ~ 제 4 공정까지의 반응으로 차례로 가함으로써, 식 [2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술존산염이 얻어진다는 식견에 도달하였다(반응식[10]).

화학식 11



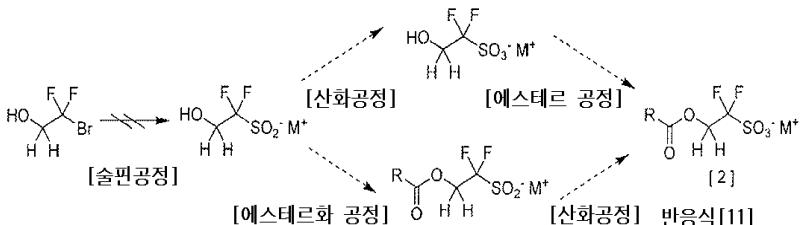
- [0072]

- [0073] [상기 반응식[10]에서, A는 반응식[4]에서의 A와 동일한 의미이다. R은 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴기를 나타낸다. 단, R로서, 그 구조 내에 아릴기나 헤테로아릴기와 같은 공역 불포화 부위를 가지는 방향환 이외의, 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 것은 제외한다. X'는 하이드록실기 또는 할로겐을 나타낸다. M⁺는 대(對)카티온을 나타낸다.]

- [0074] 즉, 상기한 환원공정(제 1 공정)에 의해 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 제조하고, 이어서 당해 화합물을, 식[3]으로 나타내는 산류 및 산할라이드류, 또는 식[4]로 나타내는 산무수물과 반응시켜, 식[5]로 나타내는 카르본산 브로모디플루오르에틸에스테르를 얻고(제 2 공정 : 에스테르화공정 1), 이어서 이 카르본산 브로모디플루오르에틸에스테르를 염기와, 술핀화제의 존재 하에서 반응시켜, 식[6]으로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염으로 변환(제 3 공정 : 술핀화공정)하고, 또한 이 술핀산염을 산화제와 반응시킴으로써(제 4 공정 : 산화공정), 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염이 얻어지는 것을 알았다.

- [0075] 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 얻기 위해서는, 상기한 공정을 순서대로 진행시켜 가는 것이 아주 중요하다. 하기 반응식[11]

화학식 12



- [0076]

- [0077] [상기 반응식[11]에서, R 및 M⁺은 반응식[10]에서의 R 및 M⁺과 동일한 의미이다.]로 나타낸 바와 같이, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 먼저 술핀화하고 나서 산화하여, 에스테르화하는 방법이나, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 먼저 술핀화하고 나서 에스테르화하고, 제일 마지막으로 산화하는 방법도 상정할 수 있으나, 2-브로모

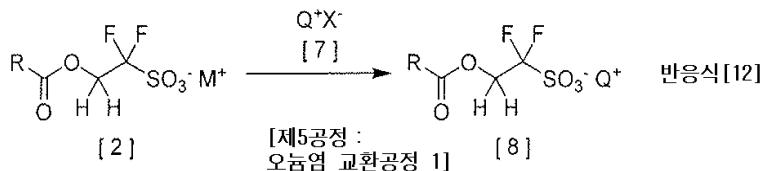
-2,2-디플루오르에탄올의 술선판화가 곤란하기 때문에, 채용할 수 없는 것이 판명되었다(비교예 4).

- [0078] 이와 같이, 본 발명자들은, 레지스트용 광산발생제 제조 중간체로서, 또는 연료전지용 고체 고분자 전해질 제조 중간체로서 유용한, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염의 신규이고, 대량 규모의 제조에 적합한 제조법을 찾아내었다.

- [0079] [형태 3]

- [0080] 상기, [형태 2]의 방법에 의하여 합성한, 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을, 계속해서 「오늄염 교환공정 1(제 5 공정)」에 가함으로써, 식[8]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염을 얻을 수 있는 것을 찾아내었다(하기 반응식[12] 참조).

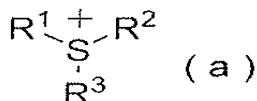
화학식 13



- [0081]

- [0082] [상기 반응식[12]에서, R 및 M^+ 은 반응식[10]에서의 R 및 M^+ 과 동일한 의미이다. X^- 는 1가의 아니온을 나타낸다. Q^+ 는 하기 식 (a) 또는 하기 식 (b)로 나타내는 술포늄카티온, 또는 하기 식 (c)로 나타내는 요드늄카티온을 나타낸다.]

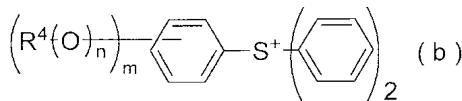
화학식 14



- [0083]

- [0084] 상기 식(a)에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 독립으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄형상 또는 분기형상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R^1 , R^2 및 R^3 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식에서의 유황원자와 함께 고리를 형성하여도 된다.

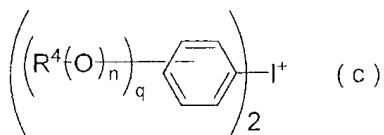
화학식 15



- [0085]

- [0086] 상기 식(b)에서, R^4 는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. m 은 1~5의 정수, n 은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

화학식 16



[0087]

[0088] 상기 식(c)에서, R^4 는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. q 는 0(영)~5의 정수, n 은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

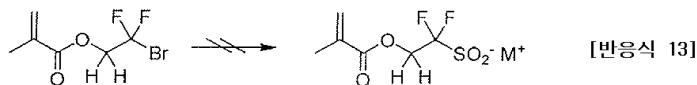
[0089] 즉, 이 [형태3]의 방법에 의하여, 화학 증폭형 레지스트재료에 사용되는 광산발생제로서 유용한, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염을 합성할 수 있게 되었다.

[0090] [형태 4]

[0091] 상기한 바와 같이, [형태 3]에 의해 합성할 수 있는 화합물의 관능기(R)의 종류에는 제한이 있다. 즉, [형태 3]으로 합성할 수 있는 화합물의 관능기(R)는 「치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴기를 나타낸다」이고, R로서, 그 구조 내에, 아릴기나 헤테로아릴기와 같은 공역 불포화 부위를 가지는 방향환 이외의, 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 것은 제외된다. 이것은, 제 3 공정(술핀화공정)에 기인한다. 즉, R로서, 그 구조 내에 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 것을, 당해 제 3 공정(술핀화공정)의 원료로 하면, 비공역 불포화 부위가 부반응을 일으켜, 목적으로 하는 술핀화물을 얻는 것은 곤란한 것을, 발명자들은 알았다.

[0092] 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 R로서는, 직쇄, 분기쇄 또는 고리형상의 알케닐기를 예시할 수 있다. 이와 같은 알케닐기로서는, 구체적으로, 비닐기, 알릴기, 1-메틸에테닐기, 1-메틸알릴기, 2-메틸알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 2-펜테닐기, 4-펜테닐기, 2-헥세닐기, 5-헥세닐기, 시클로프로페닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 5-노르보넨-1-일기 등을 들 수 있다(하기 반응식[13] 및 반응식[14] ; 비교예[5] 및 비교예[6]).

화학식 17



[0093]



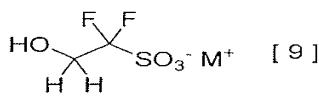
[0094]

이와 같은 상황을 감안하여, 본 발명자들은, 상기 [형태2]에서 얻어진 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰염을 출발물질로 하는 신규합성 루트를 찾아내고, 당해 루트를 채용함으로써, 상기 문제를 해결할 수 있다는 식견에 도달하였다.

[0095]

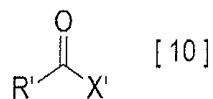
즉, 먼저, 상기 [형태2]에서 얻어진 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 비누화 반응(염기성 물질 존재 하의 가수분해반응)에 가(제 5'공정 : 비누화 공정)하여, 식[9]

화학식 18



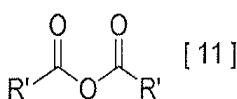
[0097] 로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 얻고, 이어서, 식[10]

화학식 19



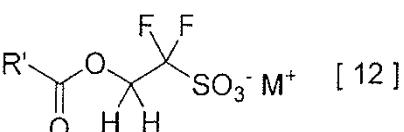
[0099] 또는 식[11]

화학식 20



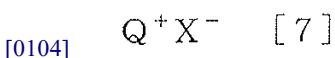
[0101] 로 나타내는 카르본산 유도체와 반응시켜(제 6 공정 : 에스테르화공정 2), 식[12]

화학식 21



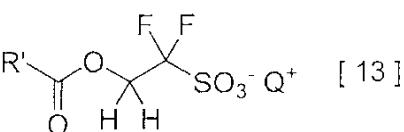
[0103] 로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 얻고, 또한 식[7]로 나타내는 1가의 오늄염

화학식 22



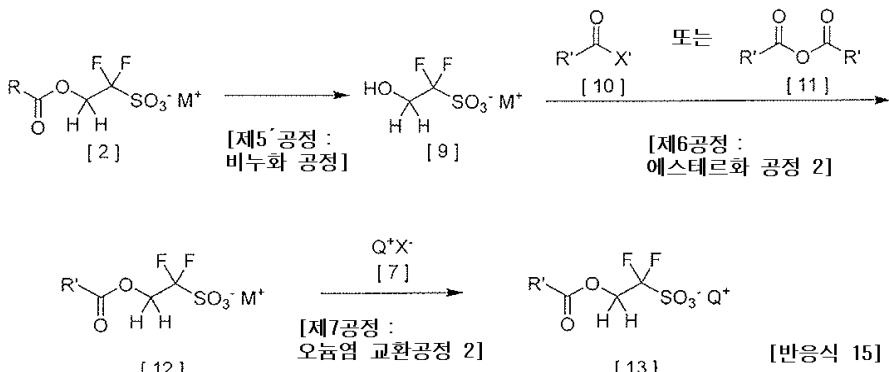
[0105] 를 사용하여 오늄염 교환함으로써(제 7 공정 : 오늄염 교환공정 2), 레지스트용 광산발생제 등으로서 유용한, 식[13]

화학식 23



- [0107] 으로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염이 얻어지는 것을 찾아내었다(하기, 반응식 [15]를 참조).

화학식 24



[0108]

- [0109] (상기 반응식[15]에서, 식[9] 및 식[12]에서의 M^+ 는 대(對) 카티온을 나타낸다. 식[10]에서의 X' 는, 식[3]에서의 X' 와 동일한 의미이다. 식[10]~식[13]에서의 R' 는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴기를 나타낸다.)

- [0110] 여기서, 식[13]으로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염의 치환기(R')로서는, 「그 구조 내에 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)을 가지는 것」도 포함되는 점이 중요하다. 즉, 이 [제5 형태]는, 화학 증폭형 레지스트재료에 사용되는 광산발생제로서 유용한, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염 중, 치환기(R')로서, 그 구조 내에 비공역 불포화 부위를 가지는 것에 대하여 특히 유용하다.

- [0111] 특히, 치환기의 말단에 비공역 불포화 부위를 가지는 것, 즉 2-(ω -알케닐카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염은, 예를 들면, 국제특허2006/121096 A1호 공보에 개시되어 있는 중합성 함불소 술폰산오늄염과 마찬가지로, 다른 모노머와 공중합시킴으로써, 레지스트수지 중에 고정시킬 수 있고, 「레지스트수지 담지형 광산발생제」로서 사용하는 것이 가능하다. 이와 같은 「레지스트수지 담지형 광산발생제」는, 고해상도 등의 높은 성능이기 때문에, 최근 주목받고 있는 새로운 타입의 광산발생제이다. 그와 같은 의미에서도, 치환기의 말단에 비공역 불포화 부위를 가지는 2-(ω -알케닐카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염은 아주 유용하다.

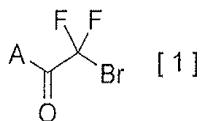
- [0112] 이상과 같이, [형태 1]~[형태 4]를 구분하여 사용함으로써, 의약 중간체로서 유용한 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올, 및 레지스트재료에 사용되는 산발생제의 중간체, 또는 연료전지용 전해질 중간체로서 유용한, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염류, 또한 광산발생제로서 유용한 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염류를, 폭넓은 치환기의 화합물에 대하여, 제조할 수 있게 되어, 본 발명의 완성에 이르렀다.

- [0113] 또, 발명자들은, 이들 반응과정을 찾아내는 과정에서, 신규 화합물을 찾아내었다(트리페닐술포늄 1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술포네이트 및, 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산나트륨).

- [0114] 본 발명의 반응에서는, 필요한 원료는 어느 것이나 저렴하고, 각 단계 모두 조작은 간편하며, 조작상의 부담도 적게 실시할 수 있기 때문에, 목적으로 하는 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올 및 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염류를 공업적 규모로 제조하는 데에 있어서, 종래의 수단보다 훨씬 유리하다.

- [0115] 본 발명에 의하면, 식[1]

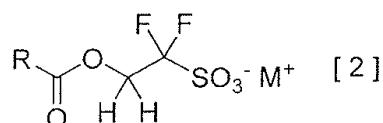
화학식 25



[0117] (상기 식[1]에서, A는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴옥시기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴옥시기, 또는 할로겐을 나타낸다.)로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체를, 환원제로서의 아트형의 하이드라이드 착체에 의해 환원하는 것을 포함하는, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 제조방법(제 1 방법)이 제공된다.

[0118] 또한, 본 발명에 의하면, 하기의 4공정을 포함하는, 식[2]

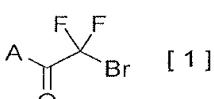
화학식 26



[0120]로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술존산염의 제조방법(제 2 방법)이 제공된다.

[0121] 제 1 공정(환원공정) : 식[1]

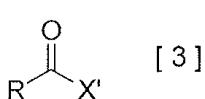
화학식 27



[0123]로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체를, 환원제로서의 아트형의 하이드라이드 착체에 의해 환원하고, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 얻는 공정.

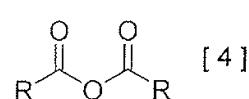
[0124] 제 2 공정(에스테르화공정 1) : 제 1 공정(환원공정)에서 얻어진 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 식[3]

화학식 28



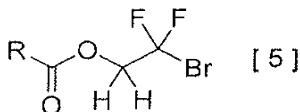
[0126] 또는 식[4]

화학식 29



[0128] 로 나타내는 카르본산 유도체와 반응시켜, 식[5]

화학식 30

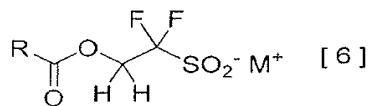


[0129]

으로 나타내는 카르본산 브로모디플루오르에틸에스테르를 얻는 공정.

[0131] 제 3 공정(술핀화공정) : 제 2 공정(에스테르화공정 1)에서 얻어진, 식[5]로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 염기와, 술핀화제의 존재 하에서 반응시켜, 식[6]

화학식 31



[0132]

로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정.

[0134] 제 4 공정(산화공정) : 제 3 공정(술핀화공정)에서 얻어진, 식[6]으로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 산화제와 반응시켜, 식[2]로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정.

[0135] (상기 식[1]에서, A는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알콕시기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴옥시기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴옥시기, 또는 할로겐을 나타낸다. 식[2] 내지 식[6]에서, R은 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴기를 나타낸다. 단, R로서, 그 구조 내에, 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 것은 제외한다. 식[3]에서, X'는 하이드록실기 또는 할로겐을 나타낸다. 식[2] 또는 식[6]에서, M⁺는 대 카티온을 나타낸다.)

[0136] 또한, 본 발명에 의하면, 제 2 방법으로 얻어진 식[2]로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산염을, 식[7]로 나타내는 1가의 오늄염

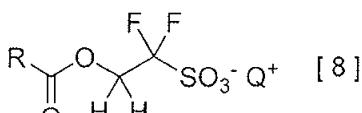
화학식 32



[0137]

에 의해 오늄염 교환(제 5 공정 : 오늄염 교환공정 1)에 가하는 것을 포함하는, 식[8]

화학식 33

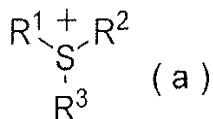


[0139]

으로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술핀산오늄염의 제조방법(제 3 방법)이 제공된다.

- [0141] (상기 식[7]에서, X^- 는 1가의 아니온을 나타낸다. 상기 식[8]에서, R은 식[2]~식[6]에서의 R과 동일한 의미이다. 상기 식[7] 및 식[8]에서 Q⁺는 하기 식 (a) 또는 하기 식 (b)로 나타내는 술포늄카티온, 또는 하기 식 (c)로 나타내는 요드늄카티온을 나타낸다.

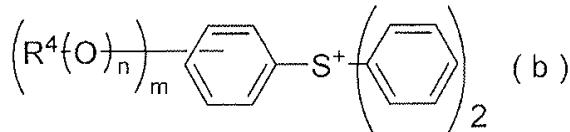
화학식 34



[0142]

- [0143] 상기 식(a)에서, R¹, R² 및 R³은 서로 독립으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄형상 또는 분기형상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R¹, R² 및 R³ 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식에서의 유황원자와 함께 고리를 형성하여도 된다.

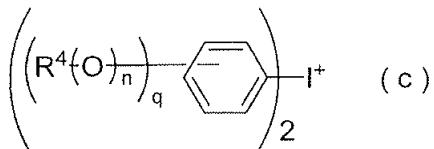
화학식 35



[0144]

- [0145] 상기 식(b)에서, R⁴는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. m은 1~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

화학식 36



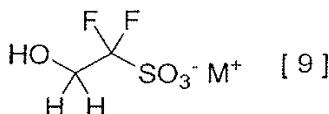
[0146]

- [0147] 상기 식(c)에서, R⁴는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. q는 0(영)~5의 정수, n은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

[0148]

- 또한, 본 발명에 의하면, 제 2 방법으로 얻어진 식[2]로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술 폰산염을 비누화(제 5'공정 : 비누화 공정)하고, 식[9]

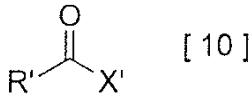
화학식 37



[0149]

- [0150] 로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 얻고, 이어서, 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 식[10]

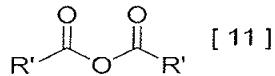
화학식 38



[0151]

- [0152] 또는 식 [11]

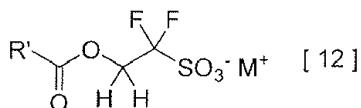
화학식 39



[0153]

- [0154] 로 나타내는 카르본산 유도체와 반응시켜(제 6 공정 : 에스테르화공정 2), 식[12]

화학식 40



[0155]

- [0156] 으로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 얻고, 또한 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 식[7]로 나타내는 1가의 오늄염

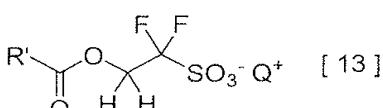
화학식 41



[0157]

- [0158] 에 의해 오늄염 교환(제 7 공정 : 오늄염 교환공정 2)에 가하는 것을 포함하는, 식[13]

화학식 42



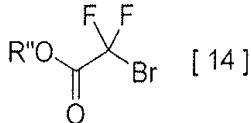
[0159]

- [0160] 로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염의 제조방법(제 4 방법)이 제공된다.

- [0161] (상기 식[9] 및 식[12]에서, M^+ 는 대 카티온을 나타낸다. 상기 식[10]에서, X' 는 식[3]에서의 X' 와 동일한 의미이다. 상기 식[10]~식[13]에서, R' 는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알케닐기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴기 또는 탄소수 4~15의 헤テ로아릴기를 나타낸다. 상기 식[13]에서, Q는 식[7] 및 식[8]에서의 Q와 동일한 의미이다.)

- [0162] 제 1 또는 제 2 방법의 환원공정에서, 환원제로서 사용되는 아트형의 하이드라이드 착체는, 수소화 봉소계 하이드라이드 착체 또는 수소화 알루미늄계 하이드라이드 착체이어도 된다.
- [0163] 또한, 제 1 또는 제 2 방법의 환원공정에서, 환원제로서 사용되는 아트형의 하이드라이드 착체는, 수소화 봉소나트륨 또는 수소화 알루미늄리튬이어도 된다.
- [0164] 또한, 제 1 또는 제 2 방법의 환원공정에서, 브로모디플루오르아세트산 유도체는 식[14]

화학식 43



[0165]

- [0166] (상기 식[14]에서, R"는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~6의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기를 나타낸다.)
- [0167] 로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체이어도 된다.
- [0168] 또한, 본 발명에 의하면, 식[13]으로 나타내는 2-(알킬카르보닐옥시)-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염에 대응하고, 신규 화합물인 트리페닐술포늄1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술포네이트가 제공된다.
- [0169] 또한, 본 발명에 따르면, 식[9]로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염에 대응하고, 신규 화합물인 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산나트륨이 제공된다.

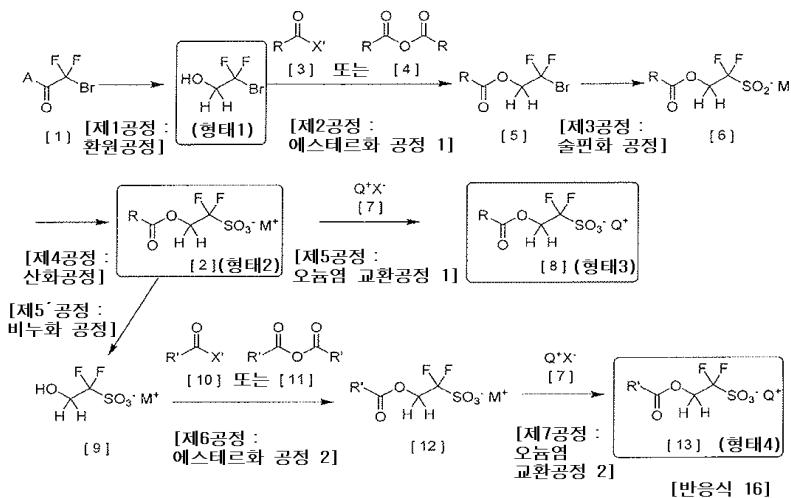
발명의 효과

- [0170] 본 발명에 의하면, 저렴하게 입수할 수 있는 브로모디플루오르아세트산 유도체로부터, 불과 1 공정으로 간편하게, 또한 양호한 수율로, 의약·농약의 중간체로서, 또 함불소 중합체 등의 기능성 재료의 제조원료 또는 합성 중간체로서 유용한, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 공업적 규모로 제조할 수 있다는 효과를 가진다. 또, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 원료에 사용하여, 반도체소자 등의 제조공정에서의 미세가공기술, 특히 포토리소그래피에 적합한 화학 증폭 레지스트재료로서 유용한, 광산발생제를 제조하기 위한 중간체로서, 또는 연료전지 등에 사용되는 고체 전해질을 제조하기 위한 중간체로서 유용한 함불소 술폰산염류를 간편하고, 수율좋게, 공업적 규모로 제조할 수 있다는 효과를 가진다. 또한, 본 발명에 의하면, 광산발생제로서 기능하는 함불소 술폰산염 오늄류를 간편하고, 수율좋게, 공업적 규모로 제조할 수 있다는 효과를 가진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0171] 이하, 본 발명에 관하여, 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 하기 반응식[16]

화학식 44



[0172]

[0173] 예 나타내는 바와 같이, 식[1]로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체를, 아트형의 하이드라이드 치체를 환원제로서 사용하여 환원하여, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올(본 발명의 형태 1의 목적물)을 제조하는 공정(제 1 공정 : 환원공정), 얻어진 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 에스테르화하여, 식[5]로 나타내는 카르본산 브로모디플루오르에틸에스테르를 얻는 공정(제 2 공정 : 에스테르화공정 1), 얻어진 식[5]로 나타내는 카르본산 브로모디플루오르에틸에스테르를 술핀화제의 존재 하에서 반응시켜, 식[6]으로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정(제 3 공정 : 술핀화공정), 얻어진 식[6]으로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 산화제와 반응시켜, 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정(제 4 공정 : 산화공정), 얻어진 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 오늄염을 사용하여 오늄염 교환하고, 식[8]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염(본 발명의 형태 3의 목적물)을 얻는 공정(제 5 공정 : 오늄염 교환공정 1)의 5개의 공정을 포함한다. 이 공정을 거침으로써, 식[8]에서의 R로서, 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지지 않은, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산오늄염을 얻을 수 있다.

[0174] 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 것에 관해서는, 제 4 공정에서 얻어진 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 비누화하여, 식[9]로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정(제 5'공정 : 비누화 공정), 얻어진 식[9]로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 에스테르화하여, 식[12]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 제조하는 공정([제 6 공정] : 에스테르화공정 2), 또한 식[7]로 나타내는 1가의 오늄염을 사용하여 오늄염 교환(제 7 공정 : 오늄염 교환공정 2)하는 공정의 3개의 공정을 거침으로써 얻을 수 있다. 이와 같이 하여, 식[13]에서의 R'로서, 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산오늄염도, 식[1]로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체로부터 7개의 공정을 경유하여 얻을 수 있다.

[0175] 이하, 각 공정에 관하여 상세하게 설명한다. 먼저, 본 발명의 제 1 공정에 대하여 설명한다. 제 1 공정은, 식[1]로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체를, 아트형의 하이드라이드 치체를 환원제로서 사용하여 환원하여, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 제조하는 공정(환원공정)이다.

[0176] 본 발명의 출발원료인, 식[1]로 나타내는 브로모디플루오르아세트산 유도체란, 브로모디플루오르아세트산에스테르 또는 브로모디플루오르아세트산할라이드이다. 브로모디플루오르아세트산에스테르로서는 구체적으로, 브로모디플루오르아세트산메틸, 브로모디플루오르아세트산에틸, 브로모디플루오르아세트산 n-프로필, 브로모디플루오르아세트산 i-프로필, 브로모디플루오르아세트산 n-부틸, 브로모디플루오르아세트산 s-부틸, 브로모디플루오르아세트산 i-부틸, 브로모디플루오르아세트산 t-부틸, 브로모디플루오르아세트산 n-펜틸, 브로모디플루오르아세트산 n-헥실, 브로모디플루오르아세트산시클로헥실, 브로모디플루오르아세트산페닐, 브로모디플루오르아세트산 벤질 등을 들 수 있다. 브로모디플루오르아세트산할라이드로서는, 브로모디플루오르아세트산플로라이드, 브로모디플루오르아세트산염화물, 브로모디플루오르아세트산브롬화물, 브로모디플루오르아세트산요드를 들 수 있다.

이 중에서도 입수가 용이하기 때문에 브로모디플루오르아세트산메틸, 브로모디플루오르아세트산에틸, 브로모디플루오르아세트산 n-프로필, 브로모디플루오르아세트산 i-프로필, 브로모디플루오르아세트산플로라이드, 브로모디플루오르아세트산염화물, 브로모디플루오르아세트산브롬화물이 바람직하고, 브로모디플루오르아세트산에틸, 브로모디플루오르아세트산플로라이드, 브로모디플루오르아세트산염화물이 더욱 바람직하다. 취급의 용이함(산합라이드의 휘발성, 악취)도 감안하면, 브로모디플루오르아세트산에틸이 가장 바람직하다.

[0177] 제 1 공정에서 환원제로서 사용되는 아트형의 하이드라이드 치체는, 수소화붕소계로서, 수소화붕소나트륨(NaBH_4), 수소화붕소리튬(LiBH_4), 시아노수소화붕소나트륨(NaBH_3CN), 수소화붕소아연($\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$), 트리-sec-부틸수소화붕소칼륨(K-셀렉트라이드), 트리-sec-부틸수소화붕소리튬(L-셀렉트라이드) 등 공지의 것을 사용할 수 있다. 수소화알루미늄계로서는, 수소화알루미늄리튬(LiAlH_4), 리튬트리-t-부톡시알루미노하이드라이드($\text{LiAlH}(\text{Ot-C}_4\text{H}_9)_3$), 리튬트리메톡시알루미노하이드라이드($\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$), 디이소부틸알루미늄하이드라이드($(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$), 나트륨수소화비스(메톡시에톡시)알루미늄($\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$) 등 공지의 것을 사용할 수 있다. 이들 중, 경제성, 취급의 용이함, 입수의 용이함 등의 관점에서, 수소화붕소나트륨(NaBH_4), 수소화알루미늄리튬(LiAlH_4), 리튬트리-t-부톡시알루미노하이브리($\text{LiAlH}(\text{Ot-C}_4\text{H}_9)_3$), 디이소부틸알루미늄하이드라이드($(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$), 나트륨수소화비스(메톡시에톡시)알루미늄($\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$)이 바람직하고, 수소화붕소나트륨(NaBH_4)과 수소화알루미늄리튬(LiAlH_4)이 특히 바람직하다.

[0178] 환원제의 사용량은, 브로모디플루오르아세트산 유도체 1 몰에 대하여, 다음의 [식1]로 나타내는 몰수 이상 사용하는 것이 바람직하다.

[0179] 환원제의 필요 몰수 = 2/환원제의 분자 중에 포함되는 활성 수소수 [식1]

[0180] 즉, 수소화붕소나트륨(NaBH_4)이나 수소화알루미늄리튬(LiAlH_4)의 경우에는 0.5 몰 이상이고, 리튬트리-t-부톡시알루미노하이드라이드($\text{LiAlH}(\text{Ot-C}_4\text{H}_9)_3$), 디이소 부틸알루미늄하이드라이드($(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$)의 경우에는 2.0 몰 이상이며, 나트륨수소화비스(메톡시에톡시)알루미늄($\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$)의 경우에는 1.0 몰 이상이다. 이들 환원제는, 통상, 필요 몰수의 0.8배 내지 5배 사용되나, 1배 내지 3배 사용하는 것이 바람직하다. 물론 더 이상 사용하는 것도 가능하나, 조건에 따라서는 부반응, 즉 브로모디플루오르메틸기의 탄소-브롬결합의 환원 등이 생길 가능성성이 있어 바람직하지 않다.

[0181] 이들 환원제는 단독으로 사용하여도 되나, 2종류 이상의 환원제를 공존시켜도 된다. 그러나, 상기한 아트형의 하이드라이드 치체 이외를 공존시키는 것은 바람직하지 않다. 특히 브롬-탄소결합을 환원하여, 탈브롬을 일으키는 것이 지금까지 보고되어 있는 환원제를 공존시키는 것은 바람직하지 않다. 구체적으로는 활성아연, 금속나트륨 등이 예시된다. 또 하이드라이드형의 환원제이기는 하여도 「아트형」의 하이드라이드 치체에 해당하지 않는 나트륨하이드라이드(NaH), 리튬하이드라이드(LiH)도, 환원제로서 지나치게 강력하기 때문에 바람직하지 않다. 이들, 「아트형의 하이드라이드 치체」에 해당하지 않는 환원제는, 계 내에 전혀 공존시키지 않는 것이 특히 바람직하나, 가령 불순물로서 공존하는 경우, 상기한 「아트형의 하이드라이드 치체」 1 몰에 대하여, 0.1 몰 미만인 것이 바람직하고, 0.05 몰 미만인 것이 특히 바람직하다.

[0182] 본 공정에서는 통상 용매를 사용한다. 용매로서는, 예를 들면 물, DMF, N,N-디메틸су포시드(DMSO)나, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 등의 알콜류, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 부틸메틸에테르, 디이소프로필에테르 등의 에테르류, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄 등의 알칸류, 벤젠, 틀루엔, 크릴렌 등의 방향족 화합물을 예시할 수 있으나 이들에 한정되지 않는다. 또, 이들 용매는 1종 또는 2종 이상을 조합시켜 사용할 수도 있다.

[0183] 바람직하게 사용되는 용매는, 사용하는 환원제와 반응기질에 따라 다르다. 예를 들면, 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 사용하는 경우, 반응기질이 수용성인 경우에는 물을 사용할 수 있으나, 수용성이 아닌 경우에는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 등의 알콜류, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 부틸메틸에테르, 디이소프로필에테르 등의 에테르류가 바람직하고, 메탄올, 테트라하이드로푸란, 디이소프로필에테르가 특히 바람직하다. 수소화알루미늄리튬(LiAlH_4)을 사용하는 경우에는 알콜류는 바람직하지 않고, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 부틸메틸에테르, 디이소프로필에테르 등의 에테르류가 바람직하다. 그 중에서도 테트라하이드로푸란, 디이소프로필에테르가 특히 바람직하다.

[0184] 상기 반응은 공기 중에서도 행하여지나, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 중에서 행하는 것이 바람직하다. 본 공정에서, 통상 반응온도는 $-100\sim200^{\circ}\text{C}$ 이고, 바람직하게는 $-78\sim100^{\circ}\text{C}$ 이며, 더욱 바람직하게는 $0\sim70^{\circ}\text{C}$ 이다. 또, 반응시간은 5분~24시간 정도이나, 가스크로마토그래피(GC)나 핵자기공명장치(NMR) 등의 분석기기를 사용하고, 원료인 브로모디플루오르아세트산 유도체가 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.

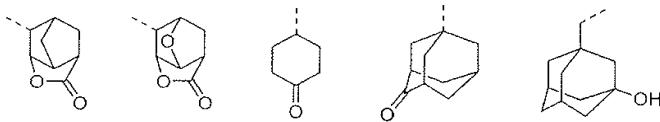
[0185] 반응 종료 후, 추출, 증류 등의 통상의 수단에 의하여 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 얻을 수 있다. 또, 필요에 따라 컬럼크로마토그래피, 정밀 증류 등에 의해 정제할 수도 있다.

[0186] 다음에, 본 발명의 제 2 공정에 대하여 설명한다. 제 2 공정은, 제 1 공정에서 얻어진 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 식[3] 또는 식[4]로 나타내는 카르본산 유도체와 반응시켜, 에스테르화하여, 식[5]로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 얻는 공정(에스테르화 공정 1)이다.

[0187] 식[3] 또는 식[4]에서, R은 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6~15의 아릴기 또는 탄소수 4~15의 헤테로아릴기를 나타낸다. 단, R로서, 그 구조 내에 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 것은 제외한다. 또, 식[3]에서, X'는 하이드록실기 또는 할로겐(불소, 염소, 브롬, 옥소)을 나타낸다.

[0188] 여기서 식[3] 또는 식[4]에서의 R을 더욱 구체적으로 나타내면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 비시클로[2.2.1]헵텐-2-일기, 1-아다만탄메틸기, 2-아다만탄메틸기, 폐닐기, 4-메톡시페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-비페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 10-안트라닐기, 2-플라닐기 등을 들 수 있고, 치환기로서 카르보닐기, 락톤, 하이드록실기를 포함하는 것의 예로서는 하기의 것을 들 수 있다.

화학식 45



[0189] (점선은 결합위치를 나타낸다.)

[0190] 식[3]으로 나타내는 카르본산류 및 카르본산할라이드류, 또는 식[4]로 나타내는 카르본산 무수물류와, 제 1 공정에서 얻어진 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 반응시키고, 식[5]로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 제조하는 구체적인 방법으로서는, 지금까지 공지로 되어 있는 에스테르화법의 어느 것이나 채용할 수 있고, 특별히 제한은 없다.

[0191] 에스테르화방법으로서는, 식[3]으로 나타내는 카르본산($\text{X}'=\text{OH}$)과, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 산촉매의 존재 하에서 탈수 축합시키는 방법(피셔·에테르합성반응)이나, 식[3]으로 나타내는 카르본산할라이드류($\text{X}'=\text{Cl}$, Br , I , F) 또는 식[4]로 나타내는 카르본산 무수물류와, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 반응시키는 방법 등을 예시할 수 있다.

[0192] 식[3]으로 나타내는 카르본산($\text{X}'=\text{OH}$)을 사용하는 경우, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올에 대하여 작용시키는, 식[3]으로 나타내는 카르본산의 사용량은, 특별히 제한하는 것은 아니나, 통상, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올 1몰에 대하여, 0.1~5 몰이고, 바람직하게는, 0.2~3 몰이며, 더욱 바람직하게는, 0.5~2 몰이다. 카르본산의 사용량으로서, 0.8~1.5 몰인 것은, 특히 바람직하다.

[0193] 반응은, 통상, 디클로로에탄, 틀루엔, 에틸벤젠, 모노클로로벤젠, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드 등의 비프로톤성 용매가 사용된다. 이를 용매는 단독으로 사용하여도 되고, 또는, 2종류 이상을 병용하여도 지장이 없다.

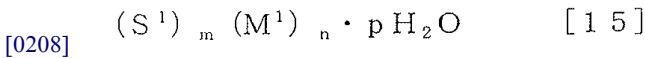
[0194] 반응 온도는 특별히 제한은 없고, 통상, $0\sim200^{\circ}\text{C}$ 의 범위이며, 바람직하게는, $20\sim180^{\circ}\text{C}$ 이고, 더욱 바람직하게는, $50\sim150^{\circ}\text{C}$ 이다. 반응은 교반하면서 행하는 것이 바람직하다.

[0195] 반응시간은 반응 온도에도 의존하나, 통상, 수 분~100시간이며, 바람직하게는, 30분~50시간이고, 더욱 바람직하게는, 1~20시간이나, 가스 크로마토그래피(GC)나 핵자기공명장치(NMR) 등의 분석기기를 사용하고, 원료인 2-

브로모-2,2-디플루오르에탄올이 소비된 시점은 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.

- [0196] 본 반응에서는, 통상은 산촉매로서 p-톨루엔술폰산 등의 유기산, 및/또는, 황산 등의 무기산을 첨가한다. 또는 탈수제로서 1,1'-카르보닐디아미다졸, N,N'-디시클로헥실카르보디아이미드 등을 첨가하여도 된다. 이와 같은 산 촉매의 사용량으로서는, 특별히 제한은 없으나, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올 1몰에 대하여, 0.0001~10 몰이고, 바람직하게는, 0.001~5 몰이며, 더욱 바람직하게는, 0.01~1.5 몰이다.
- [0197] 산촉매를 사용한 에스테르화 반응은, 딘스탁(Dean-Stark)장치를 사용하는 등으로 하여, 탈수하면서 실시하면, 반응시간이 단축화되는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [0198] 반응 종료 후, 추출, 중류, 재결정 등의 통상의 수단에 의하여 식[5]로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 얻을 수 있다. 또, 필요에 따라 컬럼크로마토그래피, 재결정 등에 의해 정제할 수도 있다.
- [0199] 한편, 식[3]으로 나타내는 카르본산할라이드류(X'=Cl, Br, I, F) 또는 식[4]로 나타내는 카르본산 무수물류를 사용하는 경우, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올에 대하여 작용시키는, 식[3]으로 나타내는 카르본산 할라이드류 또는 식[4]로 나타내는 카르본산 무수물류의 사용량은, 특별히 제한하는 것은 아니나, 통상, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올 1 몰에 대하여, 0.1~5 몰이고, 바람직하게는, 0.2~3 몰이며, 더욱 바람직하게는, 0.5~2 몰이다. 카르본산 할라이드류 또는 카르본산 무수물류의 사용량으로서, 0.8~1.5 몰인 것은 특히 바람직하다.
- [0200] 반응은, 무용매로 행하여도 되고, 또는 반응에 대하여 불활성인 용매 중에서 행하여도 된다. 이와 같은 용매로서는, 반응 불활성인 용매이면 특별히 한정하는 것은 아니고, 예를 들면, 물, 유기용매 또는 이들 혼합계에서 행하여도 된다. 당해 유기용매로서는, n-헥산, 벤젠 또는 톨루엔 등의 탄화수소계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매, 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라하이드로포란 또는 디옥산 등의 에테르계 용매, 디클로로메탄, 클로로포름, 4염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 올소크롬벤젠 등의 할로겐계용매, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸이미다졸리디논, 디메틸су록시드, 술포란 등의 극성 용매 등이 예시된다. 이를 용매는 단독으로 사용하여도 되고, 또는 2종류 이상을 병용하여도 지장이 없다.
- [0201] 반응 온도는 특별히 제한은 없고, 통상, -78~150°C의 범위이며, 바람직하게는, -20~120°C이고, 더욱 바람직하게는, 0~100°C이다.
- [0202] 반응시간은 반응 온도에도 의존하나, 통상, 수 분~100시간이고, 바람직하게는, 30분~50시간이며, 더욱 바람직하게는, 1~20시간이나, 가스 크로마토그래피 (GC)나 핵자기공명장치(NMR) 등의 분석기기를 사용하고, 원료인 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올이 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.
- [0203] 식[3]으로 나타내는 카르본산 할라이드류를 사용하는 경우에는, 무촉매 하, 부생하는 할로겐화수소(예를 들면, 염화수소 등)를, 반응계 밖으로 제거하면서 행하여도 되고, 또는 탈할로겐화수소제(수산제)를 사용하여 행하여도 되고, 식[4]로 나타내는 카르본산 무수물류를 사용하는 경우에는, 부생하는 산을 포착하기 위한 수산제를 사용하여 행하여도 된다.
- [0204] 당해 수산제로서는, 예를 들면, 트리에틸아민, 피리딘, 피콜린, 디메틸아닐린, 디에틸아닐린, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔(DBU) 등의 유기염기, 또는, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 산화마그네슘 등의 무기염기 등이 예시된다. 이와 같은 수산제의 사용량으로서는, 특별히 제한은 없으나, 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올 1 몰에 대하여, 0.05~10 몰이며, 바람직하게는, 0.1~5 몰이고, 더욱 바람직하게는, 0.5~3 몰이다.
- [0205] 반응 종료 후, 추출, 중류, 재결정 등의 통상의 수단에 의하여 식[5]로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 얻을 수 있다. 또, 필요에 따라 컬럼 크로마토그래피, 재결정 등에 의해 정제할 수도 있다.
- [0206] 다음에, 본 발명의 제 3 공정에 대하여 설명한다. 제 3 공정은, 제 2 공정에서 얻어진 식[5]로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르를 술핀화제의 존재 하에서 반응시켜, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염을 얻는 공정(술핀화공정)이다.
- [0207] 본 공정에서 사용되는 술핀화제는, 식[15]

화학식 46



[0209] (상기 식[15]에서, S^1 은 S_2O_4 , $HOCH_2SO_2$, SO_4 또는 HSO_4 를 나타내고, m 및 n 은 정수를 나타내고, p 는 0(영) 또는 정수를 나타낸다. M^1 은 Li , Na , K 또는 NH_4 를 나타낸다.)

[0210] 로 나타내는 것을 사용할 수 있으나, 구체적으로는 아2티온산리튬, 아2티온산나트륨, 아2티온산칼륨, 아2티온산암모늄, 하이드록시메탄술핀산리튬, 하이드록시메탄술핀산나트륨, 하이드록시메탄술핀산칼륨, 하이드록시메탄술핀산암모늄, 아황산리튬, 아황산나트륨, 아황산칼륨, 아황산암모늄, 아황산수소리튬, 아황산수소나트륨, 아황산수소칼륨, 아황산수소암모늄 등이 예시된다. 이 중에서 아2티온산나트륨, 아2티온산칼륨이 바람직하고, 아2티온산나트륨이 특히 바람직하다.

[0211] 슬핀화제의 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르[5]에 대한 몰비는, 통상, 0.5~10, 바람직하게는 0.9~5.0이고, 특히 바람직하게는 1.0~2.0이다.

[0212] 본 반응은 공기 중에서도 실시할 수 있으나, 공기 중의 수분에 의해 슬핀화제가 분해되는 경우가 있다. 따라서 질소나 아르곤분위기에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0213] 본 반응은, 염기를 첨가하지 않아도 진행되는 경우가 있으나, 첨가함으로써 반응을 촉진시킬 수 있기 때문에, 통상 첨가한다. 첨가되는 염기로서는, 예를 들면, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소리튬, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨이다.

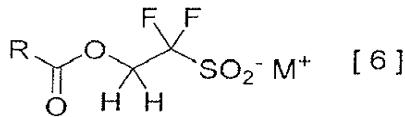
[0214] 이 반응은, 바람직하게는 유기용매와 물과의 혼합용매 중에서 행하여진다. 상기 유기용매로서는, 예를 들면, 저급 알콜류, 테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸су 폭시드 등의, 물과의 상용성(相溶性)이 좋은 용매가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸су 폭시드 등이며, 특히 바람직하게는 아세토니트릴이다.

[0215] 유기용매의 사용 비율은, 유기용매와 물과의 합계 100 중량부에 대하여, 통상, 5 중량부 이상, 바람직하게는 10 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 20~90 중량부이다.

[0216] 반응 온도는, 통상, 40~200°C, 바람직하게는 60~100°C이고, 반응시간은, 통상, 0.5~120시간, 바람직하게는 2~72시간이나, 박층 크로마토그래피(TLC)나 핵자기공명장치(NMR) 등의 분석기기를 사용하고, 원료인 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르[5]가 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다. 반응시간을 소비하여도 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르[5]가 소비되지 않은 경우에는, 반응액을 2층 분리하여, 물층을 폐기한 후에, 다시 물, 슬핀화제 그리고 염기를 첨가하여, 반응을 재개시킬 수 있다. 또한, 반응 온도가 유기용매 또는 물의 비점보다 높은 경우는, 오토클레이브 등의 내압 용기를 사용한다.

[0217] 그런데, 슬핀화제의 카티온부와 무기염기의 카티온부가 같은 경우(예를 들면, 「슬핀화제로서 아2티온산나트륨, 무기염기로서 탄산나트륨을 사용하는 경우」나 「슬핀화제로서 아황산칼륨, 무기염기로서 탄산수소칼륨을 사용하는 경우」 등)에는, 식[6]

화학식 47



[0219] 로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산을 단일의 생성물로서 얻을 수 있다. 이 경우는 반응액을 농축 등으로 처리한 후, 재결정 등의 방법으로 더욱 정제하는 것도 가능하다.

[0220] 슬핀화제의 카티온부와 무기염기의 카티온부가 다른 경우에는, 염밀하게는 단일의 생성물로는 되지 않고, 식

[6]에서, 술핀화제 유래의 카티온과 무기염기 유래의 카티온의 혼합물이 된다. 카티온의 비율은 사용하는 술핀화제와 무기염기의 비나, 반응조건에 따라 다르다. 이와 같은 혼합물의 경우는 일반적으로 재결정 등에 의한 정제는 곤란해진다. 이와 같은 카티온 혼합물 그대로 다음 공정에 제공하는 것은 가능하나, 분석이나 정제 등이 곤란해지기 때문에, 염기로서 무기염기를 사용하는 경우에는, 술핀화제의 카티온부와 무기염기의 카티온부가 동일한 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0221] 다음에, 본 발명의 제 4 공정에 대하여 설명한다. 제 4 공정은, 제 3 공정에서 얻어진 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염류[6]을 산화제와 반응시켜, 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 얻는 공정(산화공정)이다.

[0222] 본 공정에서 사용되는 산화제로서는, 과산화수소 외에, 메타클로로파벤조산, t-부틸하이드로페옥시드, 퍼옥시황산칼륨, 과망간산칼륨, 과붕산나트륨, 메타옥소산나트륨, 크롬산, 2크롬산나트륨, 할로겐, 요드벤젠디염화물, 요드벤젠티아세테이트, 산화オス뮴(VIII), 산화루테늄(VIII), 차아염소산나트륨, 아염소산나트륨, 산소가스, 오존가스 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 과산화수소, 메타클로로파벤조산, t-부틸하이드로페옥시드 등이다.

[0223] 산화제의 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염류에 대한 몰비는, 통상, 0.9~10.0, 바람직하게는 1.0~2.0이다. 원료의 술핀산염류가 조체(粗體)이고, 정확한 몰량을 알 수 없는 경우에는, 술핀화 전의 식[5]로 나타내는 카르본산브로모디플루오르에틸에스테르의 몰량에 대하여 산화제를 가하면 된다.

[0224] 또, 상기 산화제와 함께 천이금속촉매를 병용할 수도 있다. 상기 천이금속촉매로서는, 예를 들면, 텅스텐산2나트륨, 염화철(III), 염화루테늄(III), 산화셀렌(IV) 등을 들 수 있고, 바람직하게는 텅스텐산2나트륨이다.

[0225] 천이금속촉매의 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염류에 대한 몰비는, 통상, 0.0001~1.0, 바람직하게는 0.001~0.5, 더욱 바람직하게는 0.001~0.1이다.

[0226] 또한, 상기 산화제 및 천이금속촉매에 더하여, 반응액의 pH 조정의 목적으로, 완충제를 사용할 수도 있다. 상기 완충제로서는, 예를 들면, 인산수소2나트륨, 인산2수소나트륨, 인산수소2칼륨, 인산2수소칼륨 등을 들 수 있다. 완충제의 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염류에 대한 몰비는, 통상, 0.01~2.0, 바람직하게는 0.03~1.0, 더욱 바람직하게는 0.05~0.5이다.

[0227] 이 반응은, 통상, 반응용매 중에서 행하여진다. 상기 반응용매로서는, 물이나, 예를 들면, 저급 알콜류, 테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸су록시드, 아세트산, 트리플루오르아세트산 등의 유기용매가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 물, 메탄올, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸су록시드 등이며, 특히 바람직하게는 물, 메탄올이다.

[0228] 또 필요에 따라, 유기용매와 물을 병용할 수도 있고, 그 경우의 유기용매의 사용비율은, 유기용매와 물과의 합계 100 중량부에 대하여, 통상, 5 중량부 이상, 바람직하게는 10 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 20~90 중량부이다. 반응용매의 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염류 1 중량부에 대한 사용량은, 통상, 1~100 중량부, 바람직하게는 2~100 중량부, 더욱 바람직하게는 5~50 중량부이다.

[0229] 반응 온도는, 통상, 0~100°C, 바람직하게는 5~60°C, 더욱 바람직하게는 5~40°C이고, 반응시간은, 통상, 0.1~72시간, 바람직하게는 0.5~24시간이며, 더욱 바람직하게는 0.5~12시간이나, 박층 크로마토그래피(TLC)나 핵자기공명장치(NMR) 등의 분석기기를 사용하고, 원료인 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산염류가 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.

[0230] 또한, 반응액을 그대로 농축하는 정도의 처리로 다음 공정에 제공할 수도 있고, 경우에 따라서는 재결정 등으로 정제하는 것도 가능하다.

[0231] 이어서, 본 발명의 제 5 공정에 대하여 설명한다. 제 5 공정은, 제 4 공정에서 얻어진 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을, 식[7]

화학식 48

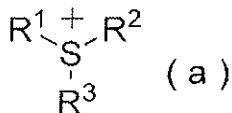
[0232] $Q^+ X^- [7]$

[0233] 로 나타내는 1가의 오늄염을 사용하여 오늄염 교환하고, 식[8]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르

에탄술폰산오늄염을 얻는 공정(오늄염 교환공정1)이다.

- [0234] 식[7]에 포함되는 오늄카티온(Q^+)에 대해서는, 하기 식(a) 또는 하기 식(b)로 나타내는 술포늄카티온, 또는 하기 식(c)로 나타내는 요드늄카티온을 나타낸다.

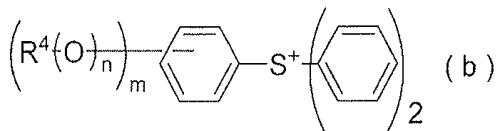
화학식 49



[0235]

- [0236] 상기 식(a)에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 서로 독립으로 치환 또는 비치환의 탄소수 1~10의 직쇄형상 또는 분기형상의 알킬기, 알케닐기 또는 옥소알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~18의 아릴기, 아랄킬기 또는 아릴옥소알킬기를 나타내거나, 또는 R^1 , R^2 및 R^3 중의 어느 2개 이상이 서로 결합하여 식에서의 유황원자와 함께 고리를 형성하여도 된다.

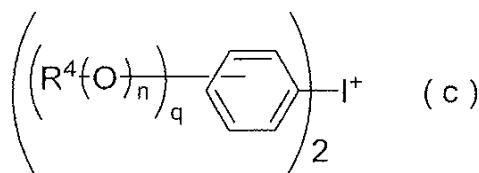
화학식 50



[0237]

- [0238] 상기 식(b)에서, R^4 는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. m 은 1~5의 정수, n 은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

화학식 51



[0239]

- [0240] 상기 식(c)에서, R^4 는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~20의 직쇄형상, 분기형상 또는 고리형상의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 6~14의 아릴기를 나타낸다. q 는 0(영)~5의 정수, n 은 0(영) 또는 1을 나타낸다.

- [0241] 이하에 식(a) 및 식(b)로 나타내는 술포늄카티온, 식(c)로 나타내는 요드늄카티온에 대하여 상세하게 설명한다.

- [0242] 식(a)로 나타내는 술포늄카티온)에서의 R^1 , R^2 및 R^3 으로서는 구체적으로 이하의 것을 들 수 있다. 알킬기로서, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, 2-에틸헥실기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 4-메틸시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, n-옥틸기, n-데실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 비시클로[2.2.1]헵텐-2-일기, 1-아다만탄메틸기, 2-아다만탄메틸기 등을 들 수 있다. 알케닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다. 옥소알킬기로서는, 2-옥소시클로펜틸기, 2-옥소시클로헥실기, 2-옥소프로필기, 2-옥소에틸기, 2-시클로펜틸-2-옥소에틸기, 2-시클로헥실-2-옥소에틸기, 2-(4-메

틸시클로헥실)-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기, 티에닐기 등이나 p-메톡시페닐기, m-메톡시페닐기, o-메톡시페닐기, p-에톡시페닐기, p-tert-부톡시페닐기, m-tert-부톡시페닐기 등의 알콕시페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 에틸페닐기 등의 알킬페닐기, 메틸나프틸기, 에틸나프틸기 등의 알킬나프틸기, 디에틸나프틸기 등의 디알킬나프틸기, 디메톡시나프틸기, 디에톡시나프틸기 등의 디알콕시나프틸기 등을 들 수 있다. 아랄킬기로서는, 벤질기, 1-페닐에틸기, 2-페닐에틸기 등을 들 수 있다. 아릴옥소알킬기로서는, 2-페닐-2-옥소에틸기, 2-(1-나프틸)-2-옥소에틸기, 2-(2-나프틸)-2-옥소에틸기 등의 2-아릴-2-옥소에틸기 등을 들 수 있다. 또, R¹, R² 및 R³ 중 어느 2개 이상이 서로 결합하여 유황원자를 거쳐 고리형상 구조를 형성하는 경우에는, 1,4-부틸렌, 3-옥사-1,5-펜틸렌 등을 들 수 있다. 또한 치환기로서 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기 등의 중합 가능한 치환기를 가지는 아릴기를 들 수 있고, 구체적으로는 4-(아크릴로일옥시)페닐기, 4-(메타크릴로일옥시)페닐기, 4-비닐옥시페닐기, 4-비닐페닐기 등을 들 수 있다.

[0243] 더욱 구체적으로 식(a)로 나타내는 술포늄카티온을 나타내면, 트리페닐술포늄, (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, (3-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(3-tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(3-tert-부틸페닐)술포늄, (3,4-디tert-부틸페닐)디페닐술포늄, 비스(3,4-디tert-부틸페닐)페닐술포늄, 트리스(3,4-디tert-부틸페닐)술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(4-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시페닐)술포늄, (3-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3-tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3-tert-부톡시페닐)술포늄, (3,4-디tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 비스(3,4-디tert-부톡시페닐)페닐술포늄, 트리스(3,4-디tert-부톡시페닐)술포늄, 디페닐(4-티오페녹시페닐)술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부톡시페닐)비스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 트리스(4-디메틸아미노페닐)술포늄, 2-나프틸디페닐술포늄, 디메틸(2-나프틸)술포늄, (4-하이드록시페닐)디메틸술포늄, (4-메톡시페닐)디메틸술포늄, 트리메틸술포늄, (2-옥소시클로헥실)시클로헥실메틸술포늄, 트리나프틸술포늄, 트리벤질술포늄, 디페닐메틸술포늄, 디메틸페닐술포늄, 2-옥소-2-페닐에틸티아시클로펜타늄, 디페닐2-티에닐술포늄, 4-n-부톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄, 2-n-부톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄, 4-메톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄, 2-메톡시나프틸-1-티아시클로펜타늄 등을 들 수 있다. 더욱 바람직하게는 트리페닐술포늄, (4-tert-부틸페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄 등을 들 수 있다.

[0244] 또한, 4-(메타크릴로일옥시)페닐디페닐술포늄, 4-(아크릴로일옥시)페닐디페닐술포늄, 4-(메타크릴로일옥시)페닐디메틸술포늄, 4-(아크릴일옥시)페닐디메틸술포늄 등을 들 수 있다. 이를 중합 가능한 술포늄 카티온에 관해서는, 일본국 특개평4-230645호 공보, 특개2005-84365호 공보 등을 참고로 할 수 있다.

식(b)로 나타내는 술포늄카티온

[0246] 식 (b)에서의 R⁴-(0)_n-기의 치환기 위치는 특별히 한정되는 것은 아니나, 페닐기의 4위 또는 3위가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 4위이다. 여기서 n은 0(영) 또는 1이다. R⁴로서는, 구체적으로, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, sec-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, iso-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, n-옥틸기, n-데실기, n-도데실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 비시클로[2.2.1]헵텐-2-일기, 페닐기, 4-메톡시페닐기, 4-tert-부틸페닐기, 4-비페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 10-안트라닐기, 2-푸라닐기, 또한 n = 1인 경우에, 아크릴로일기, 메타크로일기, 비닐기, 알릴기를 들 수 있다.

[0247] 구체적인 술포늄 카티온로서는, (4-메틸페닐)디페닐술포늄, (4-에틸페닐)디페닐술포늄, (4-시클로헥실페닐)디페닐술포늄, (4-n-헥실페닐)디페닐술포늄, (4-n-옥틸)페닐디페닐술포늄, (4-메톡시페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부ток시페닐)디페닐술포늄, (4-시클로헥실옥시페닐)디페닐술포늄, (4-트리플루오르메틸페닐)디페닐술포늄, (4-트리플루오르메틸옥시페닐)디페닐술포늄, (4-tert-부톡시카르보닐메틸옥시페닐)디페닐술포늄 등을 들 수 있다.

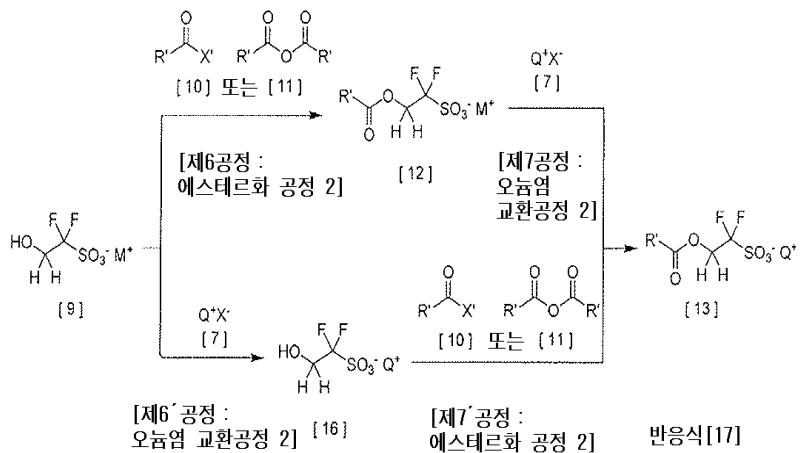
식(c)로 나타내는 요드늄 카티온

[0249] 식(c)에서의 R⁴-(0)_n-기의 치환기 위치는 특별히 한정되는 것은 아니나, 페닐기의 4위 또는 3위가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 4위이다. 여기서 n은 0(영) 또는 1이다. R⁴의 구체예는 상기한 식(b)에서의 R⁴와 동일한 것을 다시 들 수 있다.

- [0250] 구체적인 요드늄 카티온으로서는, 디페닐요드늄, 비스(4-메틸페닐)요드늄, 비스(4-에틸페닐)요드늄, 비스(4-*tert*-부틸페닐)요드늄, 비스(4-(1,1-디메틸프로필)페닐)요드늄, (4-메톡시페닐)페닐요드늄, (4-*tert*-부톡시페닐)페닐요드늄, 4-(아크릴로일옥시)페닐페닐요드늄, 4-(메타크릴로일옥시)페닐페닐요드늄 등을 들 수 있으나, 그 중에서도 비스(4-*tert*-부틸페닐)요드늄이 바람직하게 사용된다.
- [0251] 이어서, 식[7]에서의 X⁻의 1가의 아니온으로서는, 예를 들면, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, 지방족술폰산아니온, 방향족술폰산아니온, 트리플루오르메탄술폰산아니온, 플루오르술폰산아니온, 지방족 카르본산아니온, 방향족카르본산아니온, 플루오르카르본산아니온, 트리플루오르아세트산아니온 등을 들 수 있고, 바람직하게는, Cl⁻, Br⁻, HSO₄⁻, BF₄⁻, 지방족술폰산이온 등이며, 더욱 바람직하게는, Cl⁻, Br⁻, HSO₄⁻이다.
- [0252] 식[7]로 나타내는 1가의 오늄염의, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염[2](또는 [22])에 대한 몰비는, 통상, 0.5~10.0, 바람직하게는 0.8~2.0이며, 더욱 바람직하게는 0.9~1.2이다.
- [0253] 이 반응은, 통상, 반응용매 중에서 행하여진다. 상기 반응용매로서는, 물이나, 예를 들면, 저급 알콜류, 테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸су록시드 등의 유기용매가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 물, 메탄올, N,N-디메틸아세트아미드, 아세토니트릴, 디메틸су록시드 등이며, 특히 바람직하게는 물이다.
- [0254] 또 필요에 따라, 물과 유기용매를 병용할 수 있고, 이 경우의 유기용매의 사용비율은, 물과 유기용매와의 합계 100 중량부에 대하여, 통상, 5 중량부 이상, 바람직하게는 10 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 20~90 중량부이다. 반응용매의 사용량은, 대(對) 이온 교환 전구체 1 중량부에 대하여, 통상, 1~100, 바람직하게는 2~100 중량부, 더욱 바람직하게는 5~50 중량부이다.
- [0255] 반응온도는, 통상, 0~80°C, 바람직하게는 5~30°C이며, 반응시간은, 통상, 10분~16시간, 바람직하게는 30분~6시간이나, 박층 크로마토그래피(TLC)나 핵자기공명장치(NMR) 등의 분석기기를 사용하고, 원료인 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염[2](또는 [22])가 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.
- [0256] 이와 같이 하여 얻어진 식[8]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염은, 필요에 따라, 유기용제로 세정하거나, 추출하여 정제할 수 도 있다. 상기 유기용제로서는, 예를 들면, 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸 등의 에스테르류 ; 디에틸에테르 등의 에테르류 : 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로겐화 알킬류 등이며, 물과 혼합하지 않는 유기용제가 바람직하다.
- [0257] 이상 설명하여 온 방법으로, 아실기의 치환기로서, 그 구조 내에 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지지 않은, 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염을 얻을 수 있다. 본 화합물은, 화학 종족 형 레지스트재료에 사용되는 광산발생제로서 공급할 수 있다. 아실기의 치환기로서, 그 구조 내에 비공역 불포화 부위(2중 결합 또는 3중 결합)를 가지는 것에 관해서는, 이상의 공정으로 제조하는 것은 곤란하기 때문에, 이하의 공정을 더욱 실시할 필요가 있다.
- [0258] 이어서, 본 발명의 제 5' 공정에 대하여 설명한다. 제 5' 공정은, 제 4 공정에서 얻어진 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 비누화(염기성 물질 존재 하에서의 가수분해)하여, 식[9]로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 얻는 공정(비누화 공정)이다.
- [0259] 식[2]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 비누화 하는 방법으로서는, 지금까지 공지로 되어 있는 비누화법의 어느 것이나 채용할 수 있고, 특별히 제한은 없으나, 하기의 방법을 예시할 수 있다.
- [0260] 일반적으로 비누화 반응은 염기촉매의 존재 하에서 실시되나, 염기로서는, 1종 이상의 알칼리금속의 수산화물, 중탄산염, 탄산염이나 암모니아, 아민화합물이 포함된다. 알칼리금속화합물에서는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등이 예시된다. 아민화합물에서는, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 프로필아민, 디프로필아민, 트리프로필아민, 부틸아민, 디부틸아민, 트리부틸아민, 시클로헥실아민, 벤질아민, 모르포린, 피롤, 피롤리딘, 피리딘, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N,N-디메틸아미노에탄올, N,N-디에틸아미노에탄올, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 1,2-프로필렌디아민, 디프로필렌트리아민, 트리프로필렌트리아민이나 이들 4급 수산화암모늄염 등을 나타낸다.

- [0261] 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염[2]에 대한 염기의 몰비는, 통상, 0.01~10.0, 바람직하게는 0.1~5.0이며, 더욱 바람직하게는 0.5~2.0이다.
- [0262] 이 반응은, 통상, 물의 존재 하에서 행하여진다. 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염[2]에 대한 물의 몰비는, 통상, 1 이상이며, 상한은 없으나, 너무 다량의 물을 사용하면 효율이 나빠지기 때문에, 100 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 이하이다.
- [0263] 또 필요에 따라, 물과 유기용매를 병용할 수 있다. 병용하는 유기용매에 특별히 제한은 없으나, 식[9]로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 물층으로부터 추출할 수 있는 유기용매, 예를 들면, 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸 등의 에스테르류 ; 디에틸에테르 등의 에테르류 : 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로겐화 알킬류 등의, 물과 혼합하지 않는 유기용제가 바람직하다.
- [0264] 이 경우의 유기용매의 사용비율은, 물과 유기용매의 합계 100 중량부에 대하여, 통상, 5 중량부 이상, 바람직하게는 10 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 20~90 중량부이다.
- [0265] 반응온도는, 통상, 0~100°C, 바람직하게는 5~80°C이며, 반응시간은, 통상, 10분~16시간, 바람직하게는 30분~6시간이나, 박층 크로마토그래피(TLC)나 핵자기공명장치(NMR) 등의 분석기기를 사용하고, 원료인 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염[2]가 소비된 시점을 반응의 종점으로 하는 것이 바람직하다.
- [0266] 이와 같이 하여 얻어진 식[9]로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염은, 필요에 따라, 유기용제로 추출하거나, 재결정으로 정제할 수도 있다.
- [0267] 다음에, 본 발명의 제 6 공정에 대하여 설명한다. 제 6 공정은, 제 5' 공정에서 얻어진 식[9]로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을, 식[10] 또는 식[11]로 나타내는 카르본산 유도체와 반응시켜, 에스테르화하고, 식[12]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 제조하는 공정([제 6 공정] : 에스테르화 공정 2)이다.
- [0268] 식[10] 또는 식[11]에서, R'는 상기한 R과 동일한 것을 다시 들 수 있다. 또한 R과는 달리, R'의 치환기로서는 칙쇄, 분기쇄 또는 고리형상의 알케닐기를 포함하고 있어도 된다. 이와 같은 알케닐기로서는, 구체적으로, 비닐기, 알릴기, 1-메틸에테닐기, 1-메틸알릴기, 2-메틸알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 2-펜테닐기, 4-펜테닐기, 2-헥세닐기, 5-헥세닐기, 시클로프로페닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 5-노르보넨-1-일기 등을 들 수 있다.
- [0269] 또, 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염[9]는, n-헥산, 벤젠 또는 툴루엔 등의 탄화수소계의 비극성 용매에는 거의 용해되지 않기 때문에, 본 공정에서 사용되는 용매로서는 바람직하지 않고, 물이나, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 메틸 이소부틸케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산에틸 또는 아세트산부틸 등의 에스테르계 용매, 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라하이드로푸란 또는 디옥산 등의 에테르계 용매, 디클로로메탄, 클로로포름, 4염화탄소, 1,2-디클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 올소크롬벤젠 등의 할로겐계 용매, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸이미다졸리디논, 디메틸су 폴시드, 술포란 등의 극성 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0270] 이상과 같이, 제 2 공정에서의, 식[3]으로 나타내는 카르본산류 및 카르본산할라이드류 대신 식[10]으로 나타내는 카르본산류 및 카르본산할라이드류를 사용하고, 식[4]로 나타내는 카르본산 무수물류 대신 식[11]로 나타내는 카르본산 무수물류를 사용하고, 또한 사용하는 용매에 약간 제한을 가하는 이외는 제 2 공정과 거의 동일한 방법을 사용하여, 식[9]로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염으로부터 식[12]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 제조할 수 있다.
- [0271] 반응 종료 후, 추출, 용매농축 등의 통상의 수단에 의하여 식[12]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 얻을 수 있다. 또, 필요에 따라 컬럼크로마토그래피, 재결정 등에 의해 정제할 수도 있다.
- [0272] 다음에, 본 발명의 제 7 공정에 대하여 설명한다. 제 7 공정은, 제 6 공정에서 얻어진 식[12]로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을, 식[7]로 나타내는 1가의 오늄염을 사용하여 오늄염 교환하고, 식[13]으로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염을 얻는 공정(오늄염 교환공정 2)이다. 본 공정은, 상기한 제 5 공정(오늄염 교환공정 1)과 동일하게 실시할 수 있다.
- [0273] 그런데, 본 발명의 제 6 공정과 제 7 공정의 순서는 반대로 하는 것도 가능하다(반응식[17]).

화학식 52



[0275] 즉, 식[9]로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산염을 식[7]로 나타내는 1가의 오늄염을 사용하여 오늄염 교환하고, 식[16]으로 나타내는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염을 얻고(제 6' 공정 : 오늄염 교환공정 2), 다시 이것을 에스테르화하여, 식[13]으로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염을 제조하는(제 7' 공정 : 에스테르화 공정 2) 방법이다.

[0276] 그러나, 이 방법에서는, 제 6' 공정(오늄염 교환공정 2)에서 대과잉(大過剩)의 오늄염을 사용하지 않으면 안되고, 또한 제 7' 공정의 다음에 얻어진 식[13]으로 나타내는 2-알킬카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산오늄염의 정제가 곤란한 등의 지장이 있었다(비교 예 7).

[0277] 따라서, 상기한 바와 같이, 본 발명의 제 6 공정과 제 7 공정을 이 순서대로 실시하는 것이 적합한 방법이다.

[0278] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명은 이들에 의해 한정되지 않는다.

[0279] [실시예 1]

[0280] [2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 제조](제 1 공정 : 환원공정)

[0281] 온도계, 콘덴서, 적하 로트를 구비한 유리 플라스크에 수소화붕소나트륨 186 g(4.91 mol), 메탄올 425 g(13.2 mol) 및 디이소프로필에테르 3 L를 투입하여 교반하였다. 그 후, 빙욕(冰浴)으로 에틸브로모디플루오르아세테이트 1000 g(4.92 mol)의 디이소프로필에테르(1L)용액을 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 1시간 교반을 계속하고, 가스크로마토그래피로 반응 중료를 확인하였다. 반응액에 2N 염산을 2.5 L 가하고, 유기층과 물층을 분리 후, 물층을 디이소프로필에테르 500 mL로 추출하였다. 계속해서, 유기층을 포화탄산수소나트륨 500 mL, 포화식염수 500 mL로 세정하였다. 무수황산나트륨으로 건조 후, 용매 중류 제거하고, 정밀 중류로 무색 투명 액체로서 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올 430 g(수율 54%, 순도 99%)이 얻어졌다.

[0282] [실시예 2]

[0283] [2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 제조](제 1 공정 : 환원공정)

[0284] 온도계, 콘덴서, 적하 로트를 구비한 유리 플라스크에, 에틸브로모디플루오르아세테이트 6 g(29.6 mmol)과 탈수한 디글립 25 g을 투입하여 교반하고, 이어서 수소화알루미늄리튬(LiAlH₄) 1.5 g(39.5 mmol)을 투입하였다. 60 °C까지 가온하고, 12시간 교반한 후, 실온까지 냉각하고, 디이소프로필에테르와 염산(1M)을 가하여 추출하였다. 2층 분리 후, 유기층을 포화중조수, 포화식염수, 물로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 여과 후, 감압 하에서 용매를 중류 제거하고, 목적으로 하는 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 3.8 g(수율 80%, 순도 95%)을 얻었다.

[0285] [실시예 3]

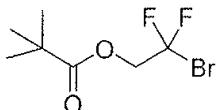
[0286] [2-브로모-2,2-디플루오르에탄올의 제조](제 1 공정 : 환원공정)

[0287] 온도계, 콘덴서, 적하 로트를 구비한 유리 플라스크에, 에틸브로모디플루오르아세트산염화물 27 g(140 mmol)과 테트라하이드로푸란 200 g을 투입하여 교반하고, 이어서 수소화붕소나트륨(NaBH₄) 5.0 g(132 mol)을 투입하였다. 60°C까지 가온하고, 16시간 교반한 후, 실온까지 냉각하고, 디이소프로필에테르와 염산(1M)을 가하여 추출하였다. 2층 분리 후, 유기층을 포화중조수, 포화식염수, 물로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조하였다. 여과 후, 감압 하에서 용매를 증류 제거하고 목적으로 하는 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올을 19.2 g(수율 85%, 순도 96%)을 얻었다.

[0288] [실시예 4-1]

[0289] [피발산2-브로모-2,2-디플루오르에틸의 제조](제 2 공정 : 에스테르공정 1)

화학식 53



[0290]

[0291] 온도계, 콘덴서, 적하 로트를 구비한 유리 플라스크에 염화피발로일 271 g(2.24 mol), 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올 360 g(2.23 mol) 및 디이소프로필에테르 1.5 L를 투입하고 교반하였다. 그 후, 냉육으로 트리에틸아민 318 g(3.14 mol)을 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 1시간 교반을 계속하고, 가스크로마토그래피로 반응종료를 확인하였다. 반응액에 물 300 mL를 가하여 반응액을 완전 용해 후, 2N 염산을 500 mL 가하였다. 유기층과 물층을 분리 후, 물층을 디이소프로필에테르 500 mL로 추출하였다. 계속해서, 유기층을 포화식염수 500 mL로 세정하고, 무수황산나트륨으로 건조하였다. 그 후, 용매 증류 제거로 담황색 액체로서 피발산2-브로모-2,2-디플루오르에틸 485 g(수율 82%, 순도 93%)이 얻어졌다.

[0292] [피발산2-브로모-2,2-디플루오르에틸의 물성]

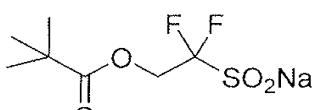
[0293] ¹HNMR(측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 테트라메틸실란); δ = 4.52(t, 2H), 1.19(s, 9H).

[0294] ¹⁹FNMR(측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); δ = -56.6 (t, 2F).

[0295] [실시예 4-2]

[0296] [1,1-디플루오르-2-(피발로일옥시)에탄술핀산나트륨의 제조](제 3 공정 : 술핀화 공정)

화학식 54



[0297]

[0298] 온도계, 콘덴서를 구비한 유리 플라스크에 순도 81%의 2-브로모-2,2-디플루오르에틸피발로에이트 376 g(1.24 mol), 탄산수소나트륨 154 g(1.83 mol), 아2티온산 나트륨 319 g(1.83 mol), 아세토니트릴 1.2 L 및 물 1.2 L를 투입하여 70°C에서 4시간 교반하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 물층을 버리고, 새롭게 탄산수소나트륨 154 g(1.83 mol), 아2티온산나트륨 319 g(1.83 mol) 및 물 1.2 L를 투입하여 70°C에서 4시간 교반하였다. 이 조작 후 2회 반복하고, ¹⁹FNMR로 반응 종료를 확인하였다. 2층의 반응액으로부터 유기층을 분리하고, 농축 및 건조를 행하여 백색 고체로서 1,1-디플루오르-2-(피발로일옥시)에탄술핀산나트륨 290 g(수율 60%, 순도 65%)이 얻어졌다.

[0299] [1,1-디플루오르-2-(피발로일옥시)에탄술핀산나트륨의 물성]

[0300] ¹HNMR(측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 테트라메틸실란); δ = 4.41(t, 2H), 1.14(s, 9H).

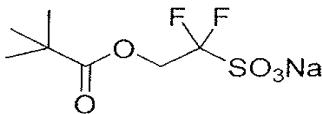
[0301] $^{19}\text{FNMR}$ (측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄): $\delta = -120.2(\text{t}, 2\text{F})$.

[0302] [실시예 4-3]

[0303] [1,1-디플루오르-2-(페발로일옥시)에탄술핀산나트륨의 제조]

[0304] (제 4 공정 : 산화공정)

화학식 55



[0305]

[0306] 온도계, 콘덴서, 적하 로트를 구비한 유리 플라스크에 순도 65%의 1,1-디플루오르-2-(페발로일옥시)에탄-1-술핀산나트륨 290 g(0.74 mol), 텅스텐산(IV)나트륨 2수화물을 촉매량 및 물 600 mL를 투입하여 교반하였다. 그 후, 냉온으로 30% 과산화수소수 170 g(1.5 mol)을 적하하였다. 적하 종료 후, 실온에서 1시간 교반을 계속하고, $^{19}\text{FNMR}$ 으로 반응 종료를 확인하였다. 반응액을 농축 후, 디이소프로필에테르 500 mL로 세정하였다. 계속해서 여과하고, 얻어진 고체를 건조 후, 백색 고체로서 1,1-디플루오르-2-(페발로일옥시)에탄술핀산나트륨 278 g(수율 91%, 순도 65%)이 얻어졌다.

[0307] [1,1-디플루오르-2-(페발로일옥시)에탄술핀산나트륨의 물성]

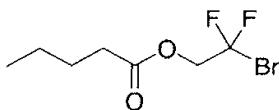
[0308] $^1\text{HNMR}$ (측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 테트라메틸실란); $\delta = 4.52(\text{t}, 2\text{H}), 1.15(\text{s}, 9\text{H})$.

[0309] $^{19}\text{FNMR}$ (측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); $\delta = -113.8(\text{t}, 2\text{F})$.

[0310] [실시예 5-1]

[0311] [길초산2-브로모-2,2-디플루오르에틸의 제조](제 2 공정 : 에스테르화 공정 1)

화학식 56



[0312]

[0313] 200 mL의 반응기에, 질소 하에서 길초산염화물 6.0 g(50.0 mol)과 THF(탈수) 90 mL를 가하여, 냉온하였다. 거기에 2-브로모-2,2-디플루오르에탄을 11.3 g(순도 93%, 65.3 mmol/1.31당량)을 가하고, 트리에틸아민 7.1 g(70.0 mmol/1.4 당량)을 적하하였다. 적하 후, 실온에서 18시간 교반하였다. 그 후, 물 35 mL를 가하고, 디이소프로필에테르 100 mL로 2회 추출을 행하였다. 얻어진 유기층을 다시 희염산, 중조수, 식염수로 세정하고, 황산나트륨으로 수분을 제거하고, 여과를 행한 후, 이소프로필에테르를 중류 제거하여, 목적으로 하는 길초산(2-브로모-2,2-디플루오르)에틸을 9.9 g 얻었다. 이 때 순도는 89%, 수율은 72% 이었다.

[0314] [길초산(2-브로모-2,2-디플루오르)에틸의 물성]

[0315] $^1\text{HNMR}$ (측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 테트라메틸실란); $\delta = 4.53(\text{t}, J=11.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2), 2.36(\text{t}, J=7.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2), 1.59(\text{quintet}, J=7.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2), 1.31(\text{sextet}, J=7.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2), 0.86(\text{t}, J=7.6 \text{ Hz}, 3\text{H}; \text{CH}_3)$.

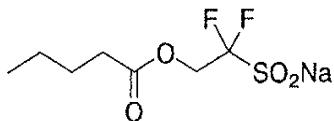
[0316] $^{19}\text{FNMR}$ (측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 트리클로로포름메탄); $\delta = -56.74(\text{t}, J=11.6 \text{ Hz}, 2\text{F}; \text{CF}_2)$.

[0317] [실시예 5-2]

[0318] [1,1-디플루오르-2-(발레릴옥시)에탄술핀산나트륨의 제조]

[0319] (제 3 공정 : 술핀화 공정)

화학식 57



[0320]

[0321] 200 mL의 용기에, 질소 하에서 길초산(2-브로모-2,2-디플루오르)에틸 9.7 g(순도 89%, 35.4 mmol), 아세토니트릴 40 g, 탄산수소나트륨 5.9 g(70.7 mmol/2.0당량), 아디티온산나트륨 8.7 g(50.1 mmol/1.5 당량), 물 40 g을 가하고, 60도에서 1.5시간, 80도에서 16시간 교반하였다. 또한 탄산수소나트륨 5.9 g(70.7 mmol), 아디티온산나트륨 8.7 g(50.1 mmol)을 가하고, 80도에서 94시간 교반하였다. 반응액을 아세토니트릴 40 mL로 6회 추출하고, 얻어진 유기층을 용매 중류 제거하였다. 또한 디이소프로필에테르 200 mL로 세정하고, 여과를 행하여, 고체를 건조함으로써 원하는 2-발레릴옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산나트륨 6.74 g을 얻었다. 이 때 순도는 28%, 수율은 21% 이었다.

[0322] [2-발레릴옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산나트륨의 물성]

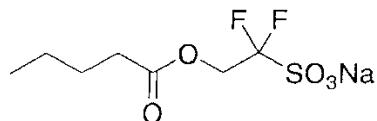
[0323] ^1H NMR(측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 테트라메틸실란); $\delta = 4.42(\text{t}, J=16.4 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2)$, $2.34(\text{t}, J=7.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2)$, $1.50(\text{quintet}, J=7.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2)$, $1.28(\text{sextet}, J=7.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2)$, $0.85(\text{t}, J=7.6 \text{ Hz}, 3\text{H}; \text{CH}_3)$.

[0324] ^{19}F NMR(측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); $\delta = -119.95(\text{t}, J=16.4 \text{ Hz}, 2\text{F}; \text{CF}_2)$.

[0325] [실시 예 5-3]

[0326] [1,1-디플루오르-2-(발레릴옥시)에탄술핀산나트륨의 제조](제 4 공정 : 산화공정)

화학식 58



[0327]

[0328] 100 mL의 반응기에, 2-발레릴옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산나트륨 6.6 g(순도 28%, 7.3 mmol), 물 60 mL, 텅스텐산2나트륨2수화물 0.0047 g(0.014 mmol/0.0019 당량), 30% 과산화수소수 1.9 g(16.4 mmol/2.25 당량)을 가하고, 실온에서 1.5시간 교반하였다. 반응액을 감압 하에서 가온하여 휘발성분을 중류 제거하고, 건조시켜, 목적으로 하는 2-발레릴옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산나트륨 6.6 g을 얻었다. 이 때 순도는 26%, 수율은 88% 이었다.

[0329] [2-발레릴옥시-1,1-디플루오로에탄술핀산나트륨의 물성]

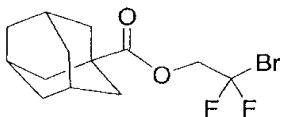
[0330] ^1H NMR(측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 테트라메틸실란); $\delta = 4.52(\text{t}, J=15.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2)$, $2.34(\text{t}, J=7.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2)$, $1.51(\text{quintet}, J=7.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2)$, $1.28(\text{sextet}, J=7.6 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2)$, $0.85(\text{t}, J=7.6 \text{ Hz}, 3\text{H}; \text{CH}_3)$.

[0331] ^{19}F NMR(측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); $\delta = -113.70 (\text{t}, J=15.6 \text{ Hz}, 2\text{F}; \text{CF}_2)$.

[0332] [실시 예 6-1]

[0333] [1-아다만탄카르본산2'-브로모-2',2'-디플루오르에틸의 제조](제 2 공정 : 에스테르화 공정 1)

화학식 59



[0334]

[0335] 300 mL의 반응기에, 질소 하에서 1-아다만탄카르보닐염화물 14.2 g(71.3 mmol)과 THF(탈수) 120 mL를 가하여, 냉육하였다. 거기에 2-브로모-2,2-디플루오르에탄을 16.1 g(순도 92%, 91.8 mmol/1.29 당량)을 가하고, 트리에틸아민 10.1g(99.8 mmol/1.4 당량)을 적하하였다. 적하 후, 60도에서 23시간 교반하였다. 그 후, 물 50 mL를 가하고, 디이소프로필에테르 150 mL로 2회 추출을 행하였다. 얻어진 유기층을 다시 희염산, 중조수, 식염수로 세정하고, 황산나트륨으로 수분을 제거, 여과를 행한 후, 이소프로필에테르를 증류 제거하고, 목적으로 하는 1-아다만탄카르본산2'-브로모-2',2'-디플루오르에틸을 23.2 g 얻었다. 이 때 순도는 85%, 수율은 86% 이었다.

[0336] [1-아다만탄카르본산2'-브로모-2',2'-디플루오르에틸의 물성]

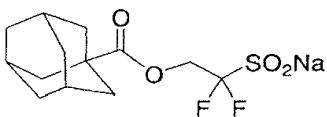
[0337] ^1H NMR(측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 테트라메틸실란); δ = 4.51 (t, J =11.6 Hz, 2H; CH_2), 1.97(m, 3H; 1-Ad), 1.87(m, 6H; 1-Ad), 1.66(m, 6H; 1-Ad).

[0338] ^{19}F NMR(측정용매 : 중클로로포름, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); δ = -56.46(t, J =11.6 Hz, 2F; CF_2).

[0339] [설시 예 6-2]

[0340] [2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산나트륨의 제조](제 3 공정 : 술핀화공정)

화학식 60



[0341]

[0342] 300 mL의 용기에, 질소 하에서 1-아다만탄카르본산2'-브로모-2',2'-디플루오르에틸 22.8 g(순도 85%, 60.0 mmol), 아세토니트릴 80 g, 탄산수소나트륨 10.1 g(120.0 mmol/2.0 당량), 아디티온산나트륨 15.7 g(90.0 mmol/1.5 당량), 물 80 g을 가하고, 70도에서 66시간 교반하였다. 또한 탄산수소나트륨 6.7 g(80.0 mmol), 아디티온산나트륨 10.5 g(60.0 mmol)을 가하고, 80도에서 24시간 교반하였다. 반응액을 아세토니트릴 30 mL로 1회 추출하고, 얻어진 유기층을 용매 증류 제거하였다. 또한 디이소프로필에테르 400 mL로 세정하고, 여과를 행하여, 고체를 건조함으로써 원하는 2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산나트륨 12.0 g을 얻었다. 이 때 순도는 65% 이었다. 또, 세정액을 용매 증류 제거함으로써 1-아다만탄카르본산(2'-브로모-2',2'-디플루오르)에틸 11.3 g을 회수하였다. 이 때 순도는 71% 이었다.

[0343] 200 mL의 용기에, 질소 하에서 회수한 1-아다만탄카르본산(2'-브로모-2',2'-디플루오르)에틸 11.1 g(순도 71%, 24.4 mmol), 아세토니트릴 40 g, 탄산수소나트륨 4.1 g(48.8 mmol/2.0 당량), 아디티온산나트륨 6.4 g(36.6 mmol/1.5 당량), 물 40 g을 가하고, 80도에서 18시간 교반하였다. 또한 탄산수소나트륨 1.9 g(22.4 mmol), 아디티온산나트륨 2.9 g(16.8 mmol)을 가하고 80도에서 22시간 교반하였다. 반응액을 아세토니트릴 30 mL로 1회 추출하고, 얻어진 유기층을 용매 증류 제거하였다. 또한 디이소프로필에테르 250 mL로 세정하고, 여과를 행하여, 고체를 건조 함으로써 원하는 2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산나트륨 6.9 g을 얻었다. 이 때 순도는 61% 이었다.

[0344] [2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산나트륨의 물성]

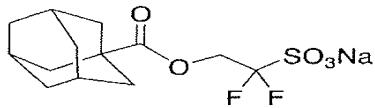
[0345] ^1H NMR(측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 테트라메틸실란); δ = 4.42(t, J =16.4 Hz, 2H; CH_2), 1.93(m, 3H; 1-Ad), 1.80(m, 6H; 1-Ad), 1.63(m, 6H; 1-Ad).

[0346] $^{19}\text{FNMR}$ (측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); $\delta = -120.23(\text{t}, J=16.4 \text{ Hz}, 2\text{F}; \text{CF}_2)$.

[0347] [실시 예 6-3]

[0348] [2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산나트륨의 제조](제 4 공정 : 산화공정)

화학식 61



[0349]

[0350] 300 mL의 반응기에, 2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술핀산 나트륨 18.6 g(순도 64%, 36.0 mmol), 물 120 mL, 텅스텐산2나트륨2수화물 0.0154 g(0.047 mmol/0.0013 당량), 30% 과산화수소수 6.1 g(53.9 mmol/1.5당량)을 가하고, 실온에서 2시간 교반하였다. 반응액을 감압 하에서 가온하여 휘발성분을 증류 제거하고, 건조시켜 목적으로 하는 2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르 에탄술폰산나트륨 18.6 g을 얻었다. 이 때 순도는 65%, 수율은 97% 이었다.

[0351] [2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산나트륨의 물성]

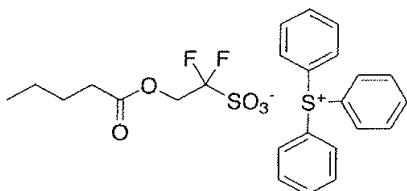
[0352] $^1\text{HNMR}$ (측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 테트라메틸실란); $\delta = 4.51(\text{t}, J=15.3 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2)$, 1.96(m, 3H; 1-Ad), 1.82(m, 6H; 1-Ad), 1.65(m, 6H; 1-Ad).

[0353] $^{19}\text{FNMR}$ (측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); $\delta = -113.94(\text{t}, J= 16.4 \text{ Hz}, 2\text{F}; \text{CF}_2)$.

[0354] [실시 예 7]

[0355] [트리페닐술포늄1,1-디플루오르-2-(발레릴옥시)에탄술포네이트의 제조](제 5 공정 : 오隳염 교환 공정 1)

화학식 62



[0356]

[0357] 100 mL의 반응기에, 실시예 5-3에서 얻어진 1,1-디플루오르-2-(발레릴옥시)에탄술폰산나트륨 3.0 g(순도 26%, 2.9 mmol), 물 30 g을 가하고, 트리페닐술포늄염화물의 수용액[트리페닐술포늄염화물 17.8 g(5.2 mmol/1.8 당량) 및 물 16.2 g]을 실온에서 적하하고, 실온에서 1.5시간 교반하였다. 그 후, 클로로포름 30 mL를 가하여 추출을 행하고, 얻어진 유기층을 물로 2회 세정하여, 용매 증류 제거함으로써 목적으로 하는 트리페닐술포늄 1,1-디플루오르-2-(발레릴옥시)에탄술포네이트 0.96 g을 얻었다.

[0358] 이 때 순도는 98%, 수율은 64% 이었다.

[0359] [트리페닐술포늄 1,1-디플루오르-2-(발레릴옥시)에탄술포네이트의 물성]

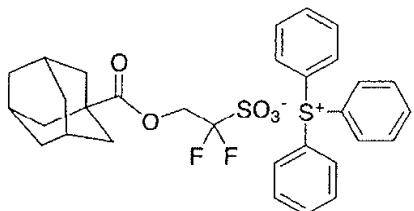
[0360] $^1\text{HNMR}$ (측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 테트라메틸실란); $\delta = 7.92\text{--}7.70(\text{m}, 15\text{H}, \text{Ph}_3\text{S}^+)$, 4.52(t, $J=15.6 \text{ Hz}$, 2H: CH_2), 2.36(t, $J=7.2 \text{ Hz}$, 2H: CH_2), 1.49 (quintet, $J=7.2 \text{ Hz}$, 2H: CH_2), 1.28(sextet, $J=7.2 \text{ Hz}$, 2H: CH_2), 0.85(t, $J=7.2 \text{ Hz}$, 3H: CH_3).

[0361] $^{19}\text{FNMR}$ (측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); $\delta = -113.72(\text{t}, J=15.6 \text{ Hz}, 2\text{F}; \text{CF}_2)$.

[0362] [실시예 8]

[0363] [트리페닐솔포늄2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄솔포네이트의 제조](제 5 공정 : 오늄염 교환 공정 1)

화학식 63



[0364]

[0365] 200 mL의 반응기에, 실시예 6-3에서 얻어진 2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄솔폰산나트륨 9.5 g(순도 65%, 17.8 mmol), 물 85 g을 가하고, 트리페닐솔포늄염화물의 수용액[트리페닐솔포늄염화물 5.6 g(19.6 mmol/1.1 당량) 및 물 61.7 g]을 실온에서 적하하였다. 그 후, 실온에서 1.5시간 교반하고, 여과를 행하여, 고체를 건조시킴으로써 목적으로 하는 트리페닐솔포늄2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄솔포네이트 9.8 g을 얻었다. 이 때 순도는 98%, 수율은 92% 이었다.

[0366] [트리페닐솔포늄2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄솔포네이트의 물성]

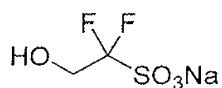
[0367] $^1\text{HNMR}$ (측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 테트라메틸실란); $\delta = 7.91\text{--}7.72(\text{m}, 15\text{H}, \text{Ph}_3\text{S}^+)$, 4.51($\text{t}, J=15.3 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2$), 1.96($\text{m}, 3\text{H}; 1\text{-Ad}$), 1.82($\text{m}, 6\text{H}; 1\text{-Ad}$), 1.65($\text{m}, 6\text{H}; 1\text{-Ad}$).

[0368] $^{19}\text{FNMR}$ (측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); $\delta = -113.97(\text{t}, J=15.3 \text{ Hz}, 2\text{F}; \text{CF}_2)$.

[0369] [실시예 9-1]

[0370] [2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄솔폰산나트륨의 제조](제 5'공정 : 비누화 공정)

화학식 64



[0371]

[0372] 2 L의 반응기에, 실시예 4-3과 동일한 방법으로 얻어진 1,1-디플루오르-2-(페발로일옥시)에탄솔폰산나트륨 180.0 g(순도 57%, 0.38 mol), 물 500 mL, 48% 수산화나트륨수용액 95.8 g(1.15 mol/3 당량)을 가하고, 실온에서 1.5시간 교반하였다. 그 후, 37% 염산수용액 151.0 g(1.53 mol/4 당량)을 가하고 실온에서 1시간 교반하여, 디이소프로필에테르 250 mL로 2회 세정하고, 얻어진 물층을 용매 증류 제거함으로써 목적으로 하는 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄솔폰산나트륨 183.7 g을 얻었다. 이 때 순도는 38%, 수율은 99% 이었다.

[0373] [2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄솔폰산나트륨의 물성]

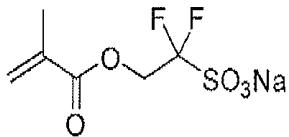
[0374] $^1\text{HNMR}$ (측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 테트라메틸실란); $\delta = 3.80(\text{t}, J=16.0 \text{ Hz}, 2\text{H}; \text{CH}_2)$.

[0375] $^{19}\text{FNMR}$ (측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); $\delta = -115.34(\text{t}, J=16.0 \text{ Hz}, 2\text{F}; \text{CF}_2)$.

[0376] [실시예 9-2]

[0377] [1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술폰산나트륨의 제조](제 6 공정 : 에스테르화 공정 2)

화학식 65



[0378]

[0379] 10 L의 반응기에, 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산나트륨 562.0 g(순도 39%, 1.19 mol), 아세토니트릴 3 kg, 논플렉스 MBP 40 mg, 메타크릴산무수물 367.0 g(2.38 mol/2.0 당량)을 순서대로 가하여 빙욕하고, 거기에 트리에틸아민 361.0 g(3.57 mol/3.0 당량)을 적하하였다. 적하 후, 실온에서 5시간 교반하였다. 그 후, 물 1.6 L를 가하고, 아세토니트릴을 중류 제거하였다. 얻어진 물층을 이소프로필에테르 0.5 L로 2회 세정하여, 목적으로 하는 1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술폰산나트륨 288.0 g(10 wt% 수용액)을 얻었다. 이 때 수율은 96% 이었다.

[0380] [1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술폰산나트륨의 물성]

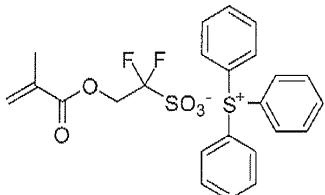
[0381] ^1H NMR(측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 테트라메틸실란); δ = 5.91(s, 1H), 5.52(s, 1H), 4.61(t, J =16.0 Hz, 2H; CH_2), 1.81(s, 3H).

[0382] ^{19}F NMR(측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); δ = -113.68(t, J =16.0 Hz, 2F; CF_2).

[0383] [실시예 9-3]

[0384] [트리페닐술포늄 1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술포네이트의 제조](제 7 공정 : 오듐염 교환공정 2)

화학식 66



[0385]

[0386] 5 L의 반응기에, 실시예 9-2에서 얻어진 1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술폰산나트륨 288.0 g(10 wt% 수용액), 클로로포름 0.8 kg, 논플렉스 MBP 40 mg을 가하였다. 거기에 트리페닐술포늄염화물의 수용액[트리페닐술포늄염화물 409 g(1.37 mol/1.2 당량) 및 물 800 g]을 실온에서 적하하고, 실온에서 1.5 시간 교반하였다. 그 후, 물층과 클로로포름층을 분리하고, 얻어진 클로로포름층을 2N HCl로 1회, 물로 6회 세정하여, 클로로포름을 중류 제거하였다. 거기에 메틸에틸케톤 1.1 kg, 헥산 0.3 kg을 가하여, 여과하고, 메틸에틸케톤/헥산 혼합용액을 조제하였다. 별도로, 헥산 2 L를 가한 5 L 반응기를 준비하여, 교반 중 실온에서 여기에 조정한 메틸에틸케톤/헥산 혼합용액을 적하하였다. 적하 후 실온에서 1시간 교반하고, 석출한 고체를 여과하고 건조하여, 목적으로 하는 트리페닐술포늄 1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술포네이트 562 g를 얻었다. 이 때 순도는 98%, 수율은 98% 이었다.

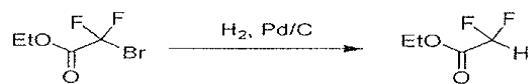
[0387] [트리페닐술포늄 1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술포네이트의 물성]

[0388] ^1H NMR(측정용매 : 중 DMSO, 기준물질 : 테트라메틸실란); δ = 7.92-7.65(m, 15H, Ph_3S^+), 6.19(s, 1H), 5.57(s, 1H), 4.81(t, J =16.0 Hz, 2H; CH_2), 1.92(s, 3H).

[0389] ^{19}F NMR(측정용매 : 중 DMSO, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); $\delta = -114.49(\text{t}, J=16.0 \text{ Hz}, 2\text{F}; \text{CF}_2)$.

[0390] [비]교예 1]

화학식 67

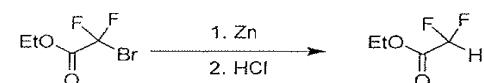


[0391]

[0392] 30 mL의 스테인리스제 오토클레이브에, 2-브로모-2,2-디플루오르아세트산에틸 2.35 g(11.6 mmol), 메탄올 12 mL 및 활성탄 담지 팔라듐촉매(금속 담지량 5%, 수분량 46%) 100 mg을 투입하고, 1 MPa의 수소압 하, 40°C에서 2시간 반응시켰다. 가스크로마토그래피를 사용하여 반응액을 분석한 바, 미반응의 2-브로모-2,2-디플루오르아세트산에틸이 32%, 2,2-디플루오르아세트산에틸이 66% 검출되었다. 목적으로 하는 2-브로모-2,2-디플루오르에탄은 불과 2% 이하 밖에 생성되어 있지 않았다.

[0393] [비]교예 2]

화학식 68

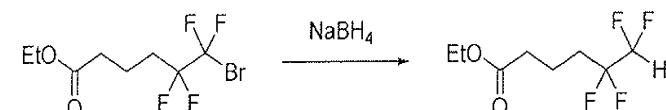


[0394]

[0395] 질소분위기 하, 2-브로모-2,2-디플루오르아세트산에틸 9.0 g(44.3 mmol)과 테트라하이드로푸란 50 mL로 이루어지는 용액에, 활성아연 6.0 g(88.5 mmol)과 테트라하이드로푸란 50 mL로 이루어지는 혼탁액을 실온에서 천천히 적하하였다. 이어서 50°C에서 1시간 가열한 후, 0°C까지 냉각하고, 1 M의 염산을 가한 후, 디이소프로필에테르로 추출하였다. 얻어진 유기층을, 포화중조수, 포화식염수, 물로 세정한 후, 황산마그네슘으로 건조하였다. 이 유기층을, 가스크로마토그래피를 사용하여 분석한 바, 2,2-디플루오르아세트산에틸이 주생성물로서 약 90% 검출되었다. 목적으로 하는 2-브로모-2,2-디플루오르에탄은 거의 생성되어 있지 않았다.

[0396] [비]교예 3]

화학식 69



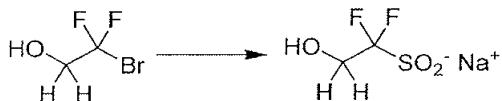
[0397]

[0398] 질소 분위기 하에서, 6-브로모-5,5,6,6-테트라플루오르헥산산에틸 1 g(3.39 mmol)을 테트라하이드로푸란 10 mL 및 메탄올 1 mL에 용해하고, 수소화붕소나트륨 129 mg(3.39 mmol)을 첨가한 후, 실온에서 1시간 교반하였다. 반응액에 황산수용액을 첨가하고, 아세트산에틸로 추출 후, 용매 농축한 바, 5,5,6,6-테트라플루오르헥산산에틸이 50%의 수율로 얻어졌다. 6-브로모-5,5,6,6-테트라플루오르헥산-1-올의 생성은 확인되지 않았다.

[0399] [비]교예 4]

화학식 70

[0400]



[0401] 2-브로모-2,2-디플루오르에탄올 8.92 g(55.4 mmol), 아세토니트릴 12 g, 물22 g으로 이루어지는 용액에, 탄산수소나트륨 5.43 g(64.6 mmol)과 아2티온산나트륨9.69 g(55.6 mmol)을 첨가하였다. 이 2종 분리한 용액을 60°C에서 12시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 후, 용매(유기층 및 물층)를 감압 하에서 중류 제거하고, 건조하여, 7.0 g의 백색 고체를 얻었다. 이 고체를 핵자기공명장치(NMR)로 분석한 바, 목적으로 하는 1,1-디플루오르-2-하이드록시에탄술핀산나트륨의 함량은 약 8%이고, 이것을 기초로 한 환산 수율은 6% 이었다.

[0402]

[비교예 5]

화학식 71

[0403]



[0404]

온도계, 콘덴서를 구비한 유리 플라스크에 2-브로모-2,2-디플루오르에틸(2-메틸아크릴레이트) 5 g(21.8 mmol), 아세토니트릴 40 g 및 물 40 g을 투입한 후 교반을 개시하고, 이어서 탄산수소나트륨 2.2 g(26.2 mmol), 아2티온산나트륨 5.7 g(32.7 mmol)을 첨가하였다. 그 후 60°C에서 2시간 교반하였다. 반응액의 유기층을 핵자기공명장치(NMR)를 사용하여 분석한 바, 목적으로 하는 1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술핀산나트륨은 검출되지 않고, 오로지 메타아크릴 부위가 분해된 부생성물만 검출되었다.

[0405]

[비교예 6]

화학식 72

[0406]



[0407]

온도계, 콘덴서를 구비한 유리 플라스크에 5-노르보르네-2-카르본산-2-브로모-2,2-디플루오르에틸에스테르 6.13 g(21.8 mmol), 아세토니트릴 40 g 및 물 40 g을 투입한 후 교반을 개시하고, 이어서 탄산수소나트륨 2.2 g(26.2 mmol), 아2티온산나트륨 5.7 g(32.7 mmol)을 첨가하였다. 그 후 65°C에서 1시간 교반하였다. 반응액의 유기층을 핵자기공명장치(NMR)를 사용하여 분석한 바, 목적으로 하는 술핀산염은 검출되지 않고, 오로지 2중 결합이 소실된 부위를 가지는 부생성물만 검출되었다.

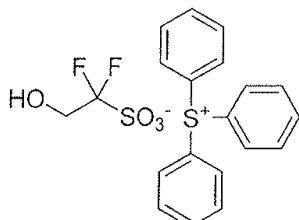
[0408]

[비교예 7-1]

[0409]

[트리페닐술포늄2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술포네이트의 제조](제 6'공정 : 오늄염 교환공정 2)

화학식 73



[0410]

[0411] 2 L의 반응기에, 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산나트륨 183.7 g(순도 38%, 0.38 mol), 물 300 mL, 클로로포름 450 mL, 트리페닐су�포늄염화물의 수용액[트리페닐су�포늄염화물 142.8 g(0.49 mol/1.25 당량) 및 물 150 mL]을 가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 반응액을 핵자기공명장치(NMR)를 사용하여 분석한 바, 대략 절반의 원료, 2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술폰산나트륨이 잔존하고 있었다. 그래서, 다시 트리페닐су�포늄염화물의 수용액[트리페닐су�포늄염화물 142.8 g(0.49 mol/1.25 당량) 및 물 150 mL]을 가하고, 실온에서 0.5시간 교반한 (트리페닐су�포늄염화물은 합계로 285.7 g(0.96 mol/2.5 당량) 사용. 반응시간은 합계 1.5시간). 반응액을 핵자기공명장치(NMR)를 사용하여 분석한 바, 원료는 소실되어 있었다. 그 후 분액하고, 얻어진 물층을 클로로포름 100 mL로 3회 추출하고, 얻어진 유기층을 용매 중류 제거함으로써 목적으로 하는 트리페닐су�포늄2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술포네이트 328.2 g을 얻었다. 이 때 순도는 48%, 수율은 97% 이었다.

[0412] 이와 같이, 오늄염 교환을 완결시키기 위해서는 2 당량 이상의, $\text{Q}^+ \text{X}^-$ (식[7])로 나타내는 1가의 오늄염을 사용하지 않으면 안된다.

[0413] [트리페닐су�포늄2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술포네이트의 물성]

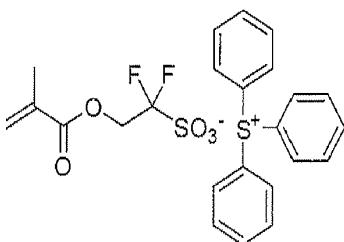
[0414] ^1H NMR(측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 테트라메틸실란); $\delta = 7.92\text{--}7.65(\text{m}, 15\text{H}, \text{Ph}_3\text{S}^+)$, 3.81(t, $J=16.0$ Hz, 2H; CH_2).

[0415] ^{19}F NMR(측정용매 : 중DMSO, 기준물질 : 트리클로로플루오르메탄); $\delta = -115.47(\text{t}, J=16.0$ Hz, 2F; CF_2).

[0416] [비교예 7-2]

[0417] [트리페닐су�포늄1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술포네이트의 제조](제 7'공정 : 에스테르화 공정 2)

화학식 74



[0418]

[0419] 2 L의 반응기에, 트리페닐су�포늄2-하이드록시-1,1-디플루오르에탄술포네이트 300.7 g(순도 48%, 0.34 mol), 아세토니트릴 700 mL, 메타크릴산무수물 104.8 g(0.68 mol/2 당량), 4-디메틸아미노페리딘 8.3 g(0.07 mol/0.2 당량), 트리에틸아민 34.4 g(0.34 mol/1 당량), 논플렉스 MBP 60 mg(0.18 mmol)을 가하고, 50도에서 2시간 교반하였다. 그 후, 용매 중류 제거하여 클로로포름 500 mL를 가하여 클로로포름 용액으로 하고, 희염산, 물로 세정하여 용매 중류 제거하였다. 얻어진 유기물을 디이소프로필에테르 300 mL로 3회 세정하고, 논플렉스 MBP 60 mg(0.18 mmol), 메틸에틸케톤 300 mL를 가하고, 잔류한 디이소프로필에테르를 중류 제거함으로써 목적으로

하는 트리페닐술포늄1,1-디플루오르-2-(2-메타크릴로일옥시)-에탄술포네이트를 점성의 액체로서 129.5 g 얻었다. 이것은 결정화시키는 것이 곤란하여, 더 이상의 정제가 불가능하였다. 그래서 메틸에틸케톤으로 희석하고, 29.4 wt% 메틸에틸케톤용액 440.5 g으로 하였다. 이 때 순도는 98%, 수율은 77% 이었다.

[0420] 이와 같이, 이 방법으로는 목적물을 결정화시킬 수 없어, 더 한층의 순도의 향상이 곤란하다.

[0421] [시험예 1] 트리페닐술포늄2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술포네이트의 광산발생기능

[0422] 실시예 8에서 합성한 2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산나트륨의 아세토니트릴 용액을 농도 0.05 mol/L로 조제하고, 광로길이 1 cm의 석영광학셀에 넣고, 크세논 램프로부터 분광한 광(290 nm)을 조사하여, 산발생의 약티노메트리를 행하였다. 산발생량은, 테트라브로모페놀블루의 610 nm에서의 흡수로 관찰하였다. 트리옥살라트철산 칼륨으로 광량을 측정하여, 양자 수율을 구한 바, 0.21이고, 높은 산발생 기능을 나타내었다.

[0423] [시험예 2] 트리페닐술포늄2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술포네이트의 용해성

[0424] 실시예 8에서 합성한 2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술폰산나트륨 1.0 g을 청량하여, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트 100 g에 첨가하여 교반한 바, 완전히 용해하였다.

[0425] [응용예 1]

[0426] 실시예 7에 기재된 트리페닐술포늄1,1-디플루오르-2-(발레릴옥시)-에탄술포네이트를 2중량부, 폴리하이드록시스티렌의 수산기를 1-에톡시에틸기 15 몰%, tert-부톡시카르보닐기 15 몰%로 보호한 중량 평균 분자량 15,000의 중합체 100 중량부, 이소프로판올아민 0.2 중량부를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 600 중량부에 용해하여 레지스트를 조제하였다.

[0427] [응용예 2]

[0428] 실시예 8에 기재된 트리페닐술포늄2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술포네이트를 2 중량부, 폴리하이드록시스티렌의 수산기를 1-에톡시에틸기35 몰%로 보호한 중량 평균 분자량 15,000의 중합체 100 중량부, 이소프로판올아민0.2 중량부를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 600 중량부에 용해하여 레지스트를 조제하였다.

[0429] [응용예 3]

[0430] 실시예 8에 기재된 트리페닐술포늄2-(1'-아다만탄)카르보닐옥시-1,1-디플루오르에탄술포네이트를 5 중량부, 메틸아다만탄메타크릴레이트 45 몰%/하이드록시아다만탄메타크릴레이트 25 몰% γ 브릴로락톤메타크릴레이트 30 mol의 3원 공중합체(중량 평균 분자량 12800) 100 중량부, 트리에탄올아민 0.1 중량부를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 800 중량부에 용해하여 레지스트를 조제하였다.

[0431] [시험예 3]

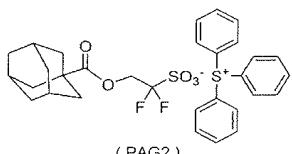
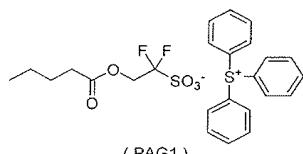
[0432] 응용예 1, 2, 3의 레지스트를 0.2 μm 의 멤브란 필터로 여과하여, 감방사선성수지조성물 용액을 조제하였다. 이어서 조성물 용액을 실리콘웨이퍼 상에 회전수1500 rpm으로 회전 도포한 후 핫플레이트 위에서 100°C에서 90초간 견조하여, 막 두께가 320 nm인 레지스트막을 형성하였다. 얻어진 피막은 균일하고 양호하였다.

[0433] 이 레지스트피막에, 고압 수은등에 의한 자외선을 사용하여 노광을 행하였다. 노광 후, 핫플레이트 상에서 110 °C에서 90초간 가열을 행하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄하이드록시드의 수용액에 60초간 침지현상을 행하여, 30초간 순수로 린스하였다.

[0434] 그 결과, 응용예 1, 2, 3 모두 직사각형인 포지형의 에지러프니스가 적은 양호한 패턴이 얻어졌다.

[0435] 하기 식으로 나타내는 술포늄염(PAG1 및 2)에 대하여, 레지스트로 하였을 때의 상용성과 해상성의 평가를 행하였다.

화학식 75



[0436]

[0437] [시험예 4~11]

[0438] PAG의 상용성과 레지스트의 해상성의 평가

[0439] 상기 식으로 나타내는 솔포늄염(PAG1 또는 2)을 산발생제로 하여, 하기 식으로 나타내는 폴리머(수지 1~4)를 베이스수지로서 사용하여 레지스트재료를 조합하고, 다시 각 조성물을 0.2 μm 의 멤브란 필터로 여과함으로써, 레지스트액을 각각 조제하였다.

[0440] 이어서, 전 레지스트용액을 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코트하여 막 두께 250 나노미터의 레지스트막을 얻었다. 110°C에서 프리베이크를 행한 후, 포토마스크를 거쳐 248 nm 자외선에서의 노광을 행한 후, 120°C에서 포스트 익스포저 베이크를 행하였다. 그 후, 2.38 중량% 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액을 사용하여, 23°C에서 1분간 현상하였다. 각 레지스트의 조성 및 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

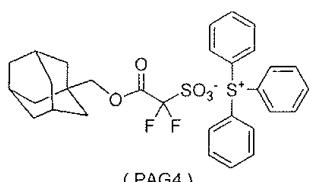
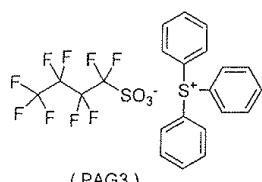
시험예	수지 (중량부)	산 발생제 (중량부)	용제 (중량부)	상용성	폐탄 형상
4	수지 1 (40)	PAG1 (1.0)	PGMEA (400)	양호	깨끗한 직사각형
5	수지 1 (40)	PAG2 (1.0)	PGMEA (400)	양호	깨끗한 직사각형
6	수지 2 (40)	PAG1 (1.0)	PGMEA (400)	양호	깨끗한 직사각형
7	수지 2 (40)	PAG2 (1.0)	PGMEA (400)	양호	깨끗한 직사각형
8	수지 3 (40)	PAG1 (1.0)	PGMEA (400)	양호	깨끗한 직사각형
9	수지 3 (40)	PAG2 (1.0)	PGMEA (400)	양호	깨끗한 직사각형
10	수지 4 (40)	PAG1 (1.0)	PGMEA (400)	양호	깨끗한 직사각형
11	수지 4 (40)	PAG2 (1.0)	PGMEA (400)	양호	깨끗한 직사각형

[0441]

[비교예 8~15]

[0443] 비교를 위해, 하기 식으로 나타내는 솔포늄염(PAG3 및 4)에 대하여, 레지스트로 하였을 때의 PAG의 상용성과 레지스트의 해상성의 평가를 표 2에 나타낸다.

화학식 76



[0444]

표 2

비교예	수지 (중량부)	산 발생제 (중량부)	용제 (중량부)	상용성	폐단 형상
8	수지 1 (40)	PAG 3 (1.0)	PGMEA (400)	양호	약간 머리가 부푼 형상
9	수지 1 (40)	PAG 4 (1.0)	PGMEA (400)	양호	약간 변형된 직사각형
10	수지 2 (40)	PAG 3 (1.0)	PGMEA (400)	약간 어려움	약간 머리가 부푼 형상
11	수지 2 (40)	PAG 4 (1.0)	PGMEA (400)	양호	깨끗한 직사각형 (시험에 7보다 뒤떨어짐)
12	수지 3 (40)	PAG 3 (1.0)	PGMEA (400)	약간 어려움	약간 머리가 부푼 형상
13	수지 3 (40)	PAG 4 (1.0)	PGMEA (400)	양호	깨끗한 직사각형 (시험에 9보다 뒤떨어짐)
14	수지 4 (40)	PAG 3 (1.0)	PGMEA (400)	약간 어려움	약간 머리가 부푼 형상
15	수지 4 (40)	PAG 4 (1.0)	PGMEA (400)	양호	약간 변형된 직사각형 (시험에 11보다 뒤떨어짐)

[0445]

[0446] 표 1 및 표 2의 결과로부터, 본 발명의 산발생제가 종래품에 비하여, 높은 해상도를 발현하는 것이 확인되었다.

【심사관 직권보정사항】**【직권보정 1】****【보정항목】** 청구범위**【보정세부항목】** 청구항 4**【변경전】**

Q+는 식[7] 및 식[8]에서의 Q+와 동일한 의미이다.

【변경후】

Q+는 제3항에 있어서의 식 [7] 및 식 [8]에서의 Q+와 동일한 의미이다.