(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4108164号
(P4108164)

(45)発行日　平成20年6月25日(2008.6.25)　(24)登録日　平成20年4月11日(2008.4.11)

(51)Int.Cl.			F I		
B05D	7/24	(2006.01)	B05D	7/24	302Y
B05D	1/18	(2006.01)	B05D	1/18	
C08J	7/06	(2006.01)	C08J	7/06	

請求項の数 9　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平9-317230
(22)出願日　平成9年11月18日(1997.11.18)
(65)公開番号　特開平11-147074
(43)公開日　平成11年6月2日(1999.6.2)
審査請求日　平成12年1月24日(2000.1.24)
審判番号　不服2004-21993(P2004-21993/J1)
審判請求日　平成16年10月25日(2004.10.25)

(73)特許権者　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　110000040
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(72)発明者　小川　一文
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　大竹　忠
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　野村　幸生
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化学吸着単分子膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

沸点が１００～２５０℃のシリコーン系非水系の有機溶媒と、$SiCl_3$基を有するシラン系界面活性剤とを含有する化学吸着液を、表面にＯＨ基を有する基板に乾燥雰囲気中で塗布する工程、

前記有機溶媒を乾燥雰囲気中で蒸発させて濃縮させつつ、前記吸着液中のシラン系界面活性剤が有するＣｌと前記基板表面のＯＨ基とを化学反応させて前記シラン系界面活性剤分子を前記基板表面に一端で結合固定する工程、

その後、有機溶媒を用い、前記基板表面に残った未反応のシラン系界面活性剤を乾燥雰囲気中で洗浄除去する工程、および

前記基板表面を水分にさらす工程、

を有する、化学吸着単分子膜の製造方法。

【請求項２】

沸点が１００～２５０℃のシリコーン系非水系の有機溶媒と、$SiCl_3$基を有するシラン系界面活性剤とを含有する化学吸着液を、表面にＯＨ基を有する基板に乾燥雰囲気中で塗布する工程、

前記有機溶媒を乾燥雰囲気中で蒸発させて濃縮させつつ、前記吸着液中のシラン系界面活性剤が有するＣｌと前記基板表面のＯＨ基とを化学反応させて前記シラン系界面活性剤分子を前記基板表面に一端で結合固定する工程、

その後、有機溶媒を用い、前記基板表面に残った未反応のシラン系界面活性剤を乾燥雰

囲気中で洗浄除去する工程、
さらに所望の方向に前記基板を立てて洗浄液を液切りし、液切り方向に前記固定された前記シラン系界面活性剤分子を配向させる工程、および
前記基板表面を水分にさらす工程、
を有する、化学吸着単分子膜の製造方法。
【請求項３】
乾燥雰囲気として相対湿度３０％以下の雰囲気を用いた請求項１、２のいずれか１項に記載の化学吸着単分子膜の製造方法。
【請求項４】
炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端または一部が、３フッ化炭素基（－CF_3）、メチル基（－CH_3）、ビニル基（－CH＝CH_2）、アリル基（－CH＝CH－）、アセチレン基（炭素－炭素の３重結合）、フェニル基（－C_6H_5）、アリール基（－C_6H_4－）、ハロゲン原子、アルコキシ基（－ＯＲ；Ｒはアルキル基を表す）、シアノ基（－ＣＮ）、カルボニル基（＝ＣＯ）、及びカルボキシ基（－ＣＯＯ－）から選ばれる少なくとも一つの有機基で置換されている請求項１～３のいずれか１項に記載の化学吸着単分子膜の製造方法。
【請求項５】
複数種のシラン系界面活性剤を混合して用いる請求項１～４のいずれか１項に記載の化学吸着単分子膜の製造方法。
【請求項６】
洗浄後、または液切り予備配向後、さらに偏光板を介して露光する工程を行う請求項１～５のいずれか１項に記載の化学吸着単分子膜の製造方法。
【請求項７】
化学吸着液を塗布する工程において、オフセット印刷、スクリーン印刷、またはロールコート法を用いた請求項１～６のいずれか１項に記載の化学吸着単分子膜の製造方法。
【請求項８】
化学吸着液を塗布する工程において、オフセット印刷、スクリーン印刷、またはロールコート法を行う際、化学吸着液の粘度を１～５００００ｃＳｔに制御した請求項７に記載の化学吸着単分子膜の製造方法。
【請求項９】
化学吸着液の粘度制御にシリコーンを添加した請求項８に記載の化学吸着単分子膜の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、化学吸着単分子膜の製造方法に関する。さらに詳しくは、フッ素系防汚性単分子膜、液晶用配向膜、偏光膜、位相差膜、分子素子用導電膜など、分子レベルで用いる薄膜材料である化学吸着単分子膜の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、化学吸着単分子膜の製造方法としては、化学吸着液に基材を浸漬し、前記化学吸着液中で基材表面と化学吸着液の接触界面において、すなわち溶媒中の化学吸着物質と基材表面間において所定の時間化学反応させる方法が一般的に用いられてきた。
【０００３】
例えば、あらかじめ直鎖状炭化水素基及びＳｉを含むシラン系界面活性剤（以下、化学吸着物質あるいは化学吸着化合物ともいう）を用い、１重量％程度の濃度で非水系の溶媒に溶かして化学吸着溶液を調整しておき、この化学吸着液に基材を浸漬し、前記化学吸着液中で所定の時間化学吸着反応させた後化学吸着液から基材を取り出し、表面に付着した余分の化学吸着液を非水系の有機溶媒で洗浄除去する方法が用いられたきた。
【０００４】

【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、従来の化学吸着単分子膜の作成方法では、１重量％程度の濃度で室温で行う場合、反応が飽和するまでおよそ２時間程度を必要とし極めて効率が悪かった。そこで、この反応時間を短縮する方法として、化学吸着液の濃度を上げる方法、あるいは化学吸着中の温度を上げる方法が試みられてきた。ところが、加熱する方法では、せいぜい５０～６０℃程度が限界であり、この程度の加熱では高々１０～２０％程度しか反応時間を短縮できなかった。また、それ以上加熱して化学吸着を行うと、吸着反応中溶媒が蒸発してしまったり、化学吸着された単分子膜の配向が悪くなるなどの問題があった。一方、濃度を上げる方法では、高価な化学吸着物質を無駄にすることになり効率が悪かった。また、作成された化学吸着液の安定性の面でも不都合であった。

【０００５】
本発明は、前記従来の問題を解決するため、厚みはナノメータレベルできわめて薄く、均一な化学吸着単分子膜を短時間、高能率に製造できる方法を提供することを目的とする。

【０００６】
【課題を解決するための手段】
前記目的を達成する本発明に係る化学吸着単分子膜の製造方法は、
沸点が１００～２５０℃のシリコーン系非水系の有機溶媒と、$SiCl_3$基を有するシラン系界面活性剤とを含有する化学吸着液を、表面にＯＨ基を有する基板に乾燥雰囲気中で塗布する工程、
前記有機溶媒を乾燥雰囲気中で蒸発させて濃縮させつつ、前記吸着液中のシラン系界面活性剤が有するＣｌと前記基板表面のＯＨ基とを化学反応させて前記シラン系界面活性剤分子を前記基板表面に一端で結合固定する工程、
その後、有機溶媒を用い、前記基板表面に残った未反応のシラン系界面活性剤を乾燥雰囲気中で洗浄除去する工程、および
前記基板表面を水分にさらす工程、
を有する。

【０００７】
洗浄除去する工程と、前記基板表面を水分にさらす工程との間に、さらに所望の方向に前記基板を立てて洗浄液を液切りし、液切り方向に前記固定された前記シラン系界面活性剤分子を配向させる工程を含んでも良い。

【０００８】
また、乾燥雰囲気として相対湿度３０％以下の雰囲気を用いると、白濁がないより完璧な化学吸着単分子膜を製造する上で都合がよい。

【０００９】
さらにまた、炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端または一部が、３フッ化炭素基（$-CF_3$）、メチル基（$-CH_3$）、ビニル基（$-CH=CH_2$）、アリル基（$-CH=CH-$）、アセチレン基（炭素－炭素の３重結合）、フェニル基（$-C_6H_5$）、アリール基（$-C_6H_4-$）、ハロゲン原子、アルコキシ基（－ＯＲ；Ｒはアルキル基を表す）、シアノ基（－ＣＮ）、カルボニル基（＝ＣＯ）、及びカルボキシ基（－ＣＯＯ－）から選ばれる少なくとも一つの有機基で置換されていると、いろいろな表面エネルギーをもつ化学吸着単分子膜を作成できて好都合である。

【００１０】
さらにまた、界面活性剤として複数種のシラン系界面活性剤を混合して用いると、表面が分子レベルで凸凹な単分子膜を製造でき、新たな機能を発現する上で都合がよい。

【００１１】
一方、化学吸着物質に感光性基を組み込み、吸着・洗浄後、または液切り予備配向後、さらに偏光板を介して露光する工程を行うと、化学吸着された分子は偏光方向に沿って配向され且つ重合されるので、分子が配向固定された化学吸着単分子膜を製造方法する上で都合がよい。

【００１４】

また、化学吸着液を塗布する工程において、オフセット印刷、スクリーン印刷、またはロールコート法を用いると、必要以上に化学吸着液を使用しないのでより効率よく被膜を形成できる。

【００１５】

また、化学吸着液を塗布する工程において、オフセット印刷、スクリーン印刷、またはロールコート法を行う際、化学吸着液の粘度を１～５００００ｃＳｔに制御しておくと、塗布後の溶媒蒸発時間を短くでき、且つ液垂れを防ぐことができて都合がよい。さらにまた、化学吸着液の粘度制御にシリコーンを用いると、分子量の調節のみで粘度を制御できて都合がよい。

【００１８】

【実施例】

以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

（実施例１）

表面に透明電極の形成されたガラス基板１（表面に水酸基を多数含む）を準備し、あらかじめよく洗浄脱脂した。一方、末端に被膜の表面エネルギーを小さくする官能基（－CF_3等）を一つ組み込んだ直鎖状炭化水素基及びＳｉを含むシラン系界面活性剤（以下、化学吸着物質あるいは化学吸着化合物ともいう）、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$を用い、１重量％の濃度で非水系の溶媒に溶かして化学吸着溶液を調製しておいた。このとき、非水系溶媒（水を含まない溶媒）としては、良く脱水したヘキサメチルシリコーン（ｂｐ．１００℃、これ以外に、沸点が２５０℃程度までの非水系有機溶媒なら、多少蒸発時間が長くはなるが実用上、何ら問題なく使用可能であった。）を用いた。このようにして調製された溶液を吸着溶液２とし、乾燥雰囲気中（相対湿度３０％以下）で、この吸着溶液２の中に前記基板１を１分間程度浸漬（コーター等で塗布しても良い）した（図１）。その後、液から引き上げて、同雰囲気中でシリコーン溶媒を蒸発させ、基板表面の化学吸着物質濃度が１００％になるまで濃縮し、その後さらに１０分間反応させた。すなわち、前記化学吸着物質のみからなる被膜を前記基板表面に５μｍ膜厚程度に形成し化学吸着剤と基板表面の反応を加速させた。その後、さらに同様の乾燥雰囲気中で良く脱水した水を含まない非水系の溶媒であるクロロホルム３を用いて洗浄した後洗浄液より引き上げて液切りし、次いで水分を含む空気中に暴露した（図２）。５は洗浄液からの引き上げ方向を示す。

【００１９】

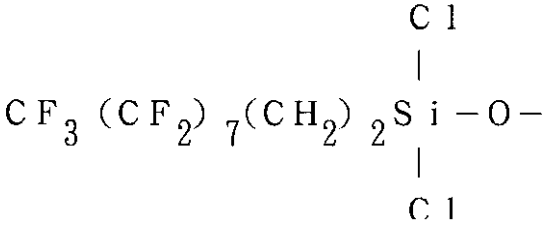
以上の処理により、前記クロロシラン系界面活性剤が反応してなる化学吸着単分子膜４が基板表面の水酸基が含まれていた部分にシロキサンの共有結合を介して化学結合した状態で約１ｎｍの膜厚で形成された。なお、このとき化学吸着膜の臨界表面エネルギーは、ジスマンプロットを用いて測定すると約１０ｍＮ／ｍであった。また、水に対する接触角度は１２０度程度有り、防汚性に優れた化学吸着単分子膜が得られた。

【００２０】

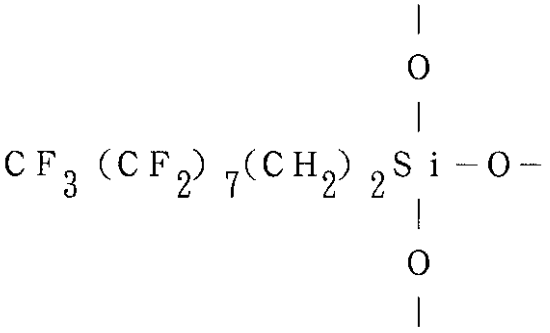
ちなみに、基板表面と界面活性剤との反応においては、はじめに下記式（化１）の結合が生成され、さらに、溶媒洗浄後一般空気中に取り出すと、空気中の水分と反応して式（化２）の結合が生成されたものと考えられた。なお、このとき吸着された分子の炭素鎖はＦＴＩＲで分析すると液切り方向（洗浄液からの引き上げ方向５と反対の方向）にある程度傾斜して配向していた（図３）。

【００２１】

【化１】



【００２２】
【化２】



【００２３】
さらにまた、対剥離強度も碁盤目試験で確認したが全く剥離しなかった。
前記の一連の化学吸着単分子膜形成工程において、溶媒蒸発後には前記クロロシラン系界面活性剤が１００％に濃縮された状態で基板表面に塗布されたことになり、その状態でクロロシラン系界面活性剤のＳｉＣｌ基と前記基板表面の水酸基とで脱塩酸反応が生じるので、通常１～２時間必要とする吸着時間が、１１分間と極めて短時間に短縮できた。
【００２４】
（実施例２）
表面に透明電極の形成されたガラス基板（表面に水酸基を多数含む）を準備し、あらかじめよく洗浄脱脂した。一方、末端に被膜の表面エネルギーを制御する官能基を一つ組み込んだ直鎖状炭化水素基及びＳｉを含むシラン系界面活性剤（以下、化学吸着物質あるいは化学吸着化合物ともいう）、$CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$と感光基を組み込んだシラン系界面活性剤、$C_6H_5CH=CHCOC_6H_4O(CH_2)_6SiCl_3$（モル比で１：１に混合して用いた）を用い、１重量％の濃度で非水系の溶媒に溶かして化学吸着溶液を調整しておいた。このとき、非水系溶媒（水を含まない溶媒）としては、良く脱水したオクタメチルシリコーン（ｂｐ．１００℃、これ以外に、沸点が２５０℃程度までの非水系有機溶媒なら、多少蒸発時間が長くはなるが実用上、何ら問題なく使用可能であった。）を用いた。このようにして調製された溶液を吸着溶液とし、乾燥雰囲気中（相対湿度３０％以下）で、この吸着溶液２の中に前記基板を１分間程度浸漬（塗布しても良い）した。
【００２５】
その後、液から引き上げて、同雰囲気中でシリコーン溶媒を蒸発させ、基板表面の化学吸着物質濃度が１００％になるまで濃縮し、その後さらに５分間反応させた。すなわち、前記化学吸着物質のみからなる被膜を前記基板表面に形成し化学吸着剤と基板表面の反応を加速させた。その後、さらに同様の乾燥雰囲気中で良く脱水した水を含まない非水系の溶媒であるｎ－ヘキサンを用いて洗浄した後、基板を所望の方向に立てた状態で洗浄液より引き上げて液切りした後、水分を含む空気中に暴露した。
【００２６】
以上の処理により、前記混合クロロシラン系界面活性剤が反応してなる化学吸着単分子膜４’が基板表面の水酸基が含まれていた部分にシロキサンの共有結合を介して化学結合し

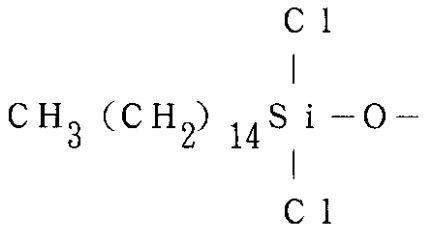
た状態で結合され、結合された分子が引き上げ方向５と反対方向、すなわち液切り方向に沿って配向して約１．７ｎｍの膜厚で形成された。なお、このとき化学吸着膜の臨界表面エネルギーは約２８ｍＮ／ｍであった。

【００２７】

そこで、この状態の基板２枚を用い、化学吸着膜が向かい合うように組み合わせて、配向方向がアンチパラレルになるようにセットし２０ミクロンギヤップの液晶セルを組み立て、ネマチック液晶（ＺＬＩ４７９２；メルク社製）を注入して配向状態を確認すると、注入した液晶分子が洗浄液の液切り方向に向かって、基板に対して約プレチルト角４°で配向していた。ちなみに、基板表面と界面活性剤との反応においては、はじめに下記式（化３および４）の結合がほぼ１：１の比で生成され、さらに、溶媒洗浄後一般空気中に取り出すと、空気中の水分と反応して式（化５及び６）の結合が生成されたものと考えられた。なお、このとき吸着された分子の炭素鎖はＦＴＩＲで分析すると液切り方向にある程度傾斜して配向していた（図４）。

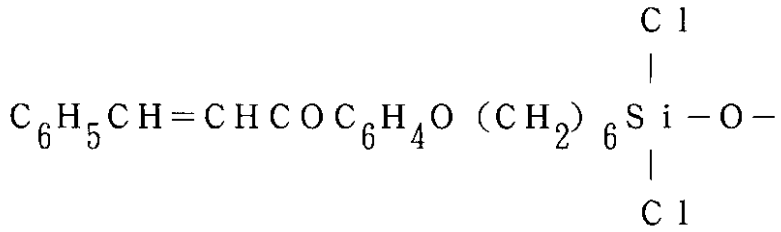
【００２８】

【化３】



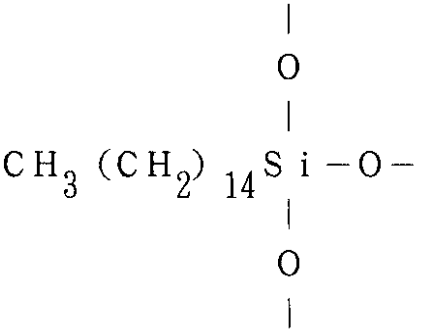
【００２９】

【化４】



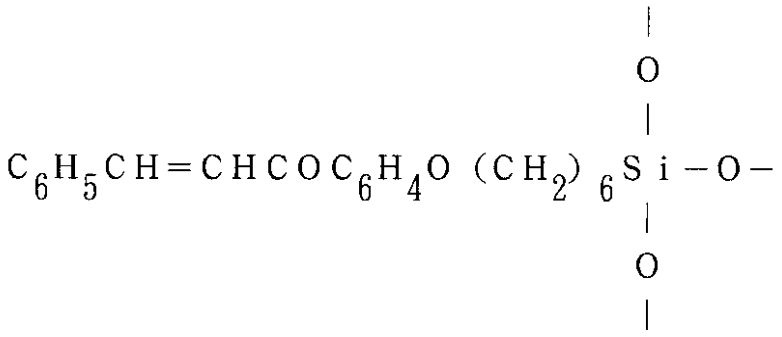
【００３０】

【化５】

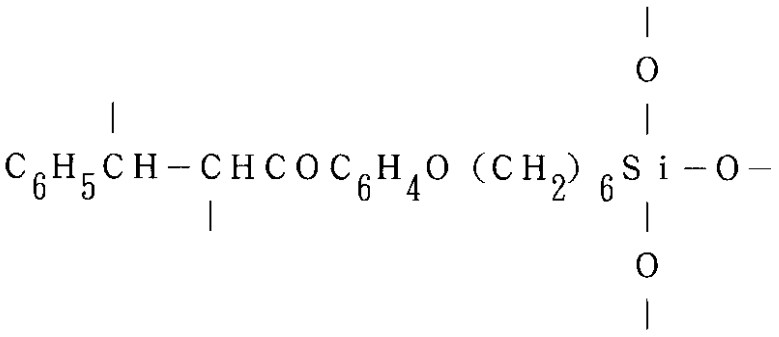


【００３１】

【化６】



【００３２】
前記の一連の化学吸着単分子膜形成工程において、溶媒蒸発後には前記クロロシラン系界面活性剤が１００％に濃縮された状態で基板表面に塗布されたことになり、その状態でクロロシラン系界面活性剤のＳｉＣｌ基と前記基板表面の水酸基とで脱塩酸反応が生じるので、通常１～２時間必要とする吸着時間が、６分間と極めて短時間に短縮できた。
【００３３】
次に、この状態の基板を２個用意し、さらにそれぞれの引き上げ方向と直行する方向から３度ずらせて、即ち引き上げ方向と８７度で交差する方向に偏光方向１３が向くように偏光板６（ＨＮＰ′Ｂ：ポラロイド社製）を基板に重ねてセットし、５００Ｗの超高圧水銀灯の３６５ｎｍ（ｉ線）の光７（偏光膜透過後３．６ｍＷ／ｃｍ^2）を用いて４００ｍＪ照射した（図５）。照射後の偏光板６を除いた化学吸着単分子膜を図６に示す。図６中、８は膜分子の再配向方向を示す。
以上の処理により、ＦＴＩＲ分析によると化学吸着単分子膜内の化５で示される分子は変化しないが、化６示される感光性基（$C_6H_5CH=CHCOC_6H_4-$）は、３６５ｎｍ（ｉ線）の光に感光性を示すので、光重合して化７に示したような構造となった。図５～６中、９は透明電極を表わす。また膜分子の構造を図７に示す。図７中、４”は再配向された感光性基が重合された化学吸着単分子膜を示す。
【００３４】
【化７】



【００３５】
さらに、この状態の基板２枚を用い、図７の化学吸着膜４”が向かい合うように組み合わせて、配向方向がアンチパラレルになるようにセットし２０ミクロンギヤップの液晶セルを組み立て、ネマチック液晶（ＺＬＩ４７９２；メルク社製）を注入して配向状態を確認すると、注入した液晶分子が偏光方向に沿って、基板に対して約プレチルト角４°で配向していた。
【００３６】
ちなみに、前記化学吸着単分子膜４’中の直鎖状炭素鎖の配向方向をＦＴＩＲを用いて分析すると臨界表面エネルギーとチルト角は変わらなかったが配向方向８は偏光方向１３と

ほぼ平行方向に変化し、しかも配向ばらつきも、引き上げによる液切り予備配向時より改善されていた。

【００３７】

なお、このとき照射部の吸着分子の配向方向を一方向に揃えるためには、液切り方向と完全に９０°で交差するのではなく、多少、好ましくは数度以上ずらせる必要がある。もし万一、完全に９０°に交差させれば、個々の分子が２方向に向いてしまう場合がある。なお、洗浄液液切り方向と平行になるように偏光方向１３を合わせると、さらに配向規制力の優れた単分子膜が得られた。

【００３８】

また、基板表面で選択的に配向方向を変えたい場合には、あらかじめ引き上げ液切りを行った後、偏光板にパターン状のマスクを重ねて２００～５００ｍＪのエネルギーで３６５ｎｍの波長の紫外線を照射すると、照射された部分のみ配向方向が変化し同一面内の配向膜内でパターン状に配向方向の異なる部分、すなわち、引き上げ液切り方向５と偏光方向１３にそれぞれ沿って液晶が配向する部分を複数箇所設けることができた。

【００３９】

なお、乾燥雰囲気として相対湿度３５％以上の雰囲気を用いた場合には、洗浄しても基板表面に白く被膜が残り簡単には除去できなかった。

また、界面活性剤として直鎖状炭素鎖またはシロキサン結合鎖とクロロシリル基を含むシラン系の界面活性剤を用いたが、アルコキシシラン基またはイソシアネートシラン基を含む界面活性剤も反応速度はやや遅くなるが、利用できた。

【００４０】

さらにまた、界面活性剤として臨界表面エネルギーの異なる複数種のシリコン系界面活性剤、例えば炭素鎖またはシロキサン結合鎖の末端または一部が、３フッ化炭素基（－CF_3）、メチル基（－CH_3）、ビニル基（－CH＝CH_2）、アリル基（－CH＝CH－）、アセチレン基（炭素－炭素の３重結合）、フェニル基（－C_6H_5）、アリール基（－C_6H_4－）、ハロゲン原子、アルコキシ基（－ＯＲ；Ｒはアルキル基を表し、炭素数１～３の範囲が好ましい。）、シアノ基（－ＣＮ）、アミノ基（－NH_2）、水酸基（－ＯＨ）、カルボニル基（＝ＣＯ）、カルボキシ基（－ＣＯＯ－）及びカルボキシル基（－ＣＯＯＨ）から選ばれる少なくとも一つの有機基で置換されている界面活性剤を用いると臨界表面エネルギーを１０～５５ｄｙｎ／ｃｍの範囲で極めて簡単に制御できた。

【００４１】

また、非水系の有機溶媒として、アルキル基、ふっ化炭素基または塩化炭素基またはシロキサン基を含む溶媒を用いると未反応の界面活性剤を効率よく除去できた。

【００４２】

このとき、$CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$と$C_6H_5CH=CHCOC_6H_4O(CH_2)_6SiCl_3$の組成を１：０～０：１（好ましくは５０：１～１：５０）で変えると、臨界表面エネルギーは２４ｍＮ／ｍから３５ｍＮ／ｍに変化し、それぞれプレチルト角は８６°から3°の範囲で任意に制御できた。さらに、$CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$の代わりに化学吸着化合物としてフッ素を含む界面活性剤、例えば、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$を添加して行くと臨界表面エネルギーは１４ｍＮ／ｍまで小さくできた。２０重量％添加の場合は、液晶のプレチルト角はほぼ９０度であったが、電圧を印加して駆動してみると、きわめて均一な配向変化を示した。

【００４３】

なお、膜を基板表面に選択的に形成したい場合には、オフセット印刷、スクリーン印刷、またはロールコート法を用いて所望のパターンで基板表面１に吸着液２を塗布する方法が利用できた。

【００４４】

以上のように、実施例１では、炭素鎖長が－$(CH_2)_{14}$－のシラン系界面活性剤と－$(CH_2)_6$－で感光性基を有するシラン系界面活性剤とを混合して用いたが、炭素鎖長の長さが異なる（例えば、－$(CH_2)_n$－；ｎは１から２５の範囲の整数）界面活性剤を混合

して用いても、配向方向は偏光方向で制御でき、プレチルト角度は単分子膜の臨界表面エネルギーで同様に制御できた。また炭化水素鎖の代わりにシロキサン結合鎖（－（ＳｉＯ）$_n$－；ｎは１から１５の範囲の整数）を組み込んでも同様の配向制御が可能であった。

【００４５】

なお、上記実施例２では、露光に用いる光として超高圧水銀灯のｉ線である３６５ｎｍの光を用いたが、膜物質の光の吸収度合いに応じて４３６ｎｍ、４０５ｎｍ、２５４ｎｍやＫｒＦエキシマレーザーで得られる２４８ｎｍの光を用いることも可能である。特に、２４８ｎｍや２５４ｎｍの光は大部分の物質に吸収され易いためエネルギー配向効率が高い。

【００４６】

（実施例３）

実施例１に於て、炭素鎖やシロキサン結合鎖を含む界面活性剤分子の化学吸着を行う工程の前に、ドライ雰囲気中（相対湿度３０％以下）でクロロシリル基を複数個含む化合物を溶かして作製した吸着溶液を作り、基板表面に塗布し乾燥した。すると、吸着溶媒が蒸発しクロロシリル基を複数個含む化合物は濃縮され、ついにはクロロシリル基を複数個含む化合物の皮膜が形成された。このとき、基板表面に含まれた水酸基とクロロシリル基を複数個含む化合物のクロロシリル基が急速に脱塩酸反応する。その後、さらに水分をほとんど含まない非水系の有機溶媒で洗浄し、空気中に取り出すと、基板表面に残ったクロロシリル基が空気中の水分と反応して、表面にＳｉＯＨ結合、すなわち水酸基を多数含む無機シロキサンから成る化学吸着単分子膜が形成された。

【００４７】

たとえば、クロル基を複数個含むシリル化合物として$Cl_3SiOSiCl_3$を用い脱水したトルエンに１重量％溶かして吸着液を作製し、乾燥雰囲気中で基板を１分程度浸漬し、さらに引き上げて同雰囲気中で５分間程度かけて乾燥しトルエンを蒸発させてからさらに５分反応させた後よく脱水したクロロホルムで洗浄すると、基材表面には－ＯＨ基が多少とも含まれているので、界面で脱塩酸反応が生じ図８に示したような単分子膜状の被膜１１が、－ＳｉＯ－結合を介して基板表面に形成された。その後さらに空気中に取り出し、空気中の水分と反応させると図９に示したような表面に水酸基（－ＯＨ）を多数含む単分子膜状のシロキサン被膜１２が－ＳｉＯ－結合を介して基板表面に形成された。

【００４８】

前記の一連の化学吸着単分子膜形成工程において、溶媒蒸発後には前記クロル基を複数個含むシリル化合物が１００％に濃縮された状態で基板表面に塗布されたことになり、その状態でクロロシラン系界面活性剤のＳｉＣｌ基と前記基板表面の水酸基とで脱塩酸反応が生じるので、通常１～２時間必要とする化学吸着時間が、１１分間と極めて短時間に短縮できた。

【００４９】

なお、このときできたシロキサン単分子膜１２は基板とは－ＳｉＯ－の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが無い。また、得られた単分子膜は表面にＳｉＯＨ結合を数多く持つ。特に－ＯＨ基は、当初の約２～３倍程度の数が生成された。この状態での処理部は、極めて親水性が高かった。

【００５０】

そこで、この状態で、実施例１と同様の界面活性剤を用い化学吸着工程を行うと、図１の４と同様、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$界面活性剤が反応してなる炭素鎖を含む化学吸着単分子膜が前記シロキサン単分子膜１２を介してシロキサンの共有結合で化学結合した状態で約１．８ｎｍの膜厚で形成された。このとき、界面活性剤の吸着前の基材表面の吸着サイト（この場合はＯＨ基）は、実施例１に比べて約２～３倍程度と多いため、実施例１の場合に比べより吸着分子密度を大きくできた。また、処理部は極めて撥油性が高かった。

【００５１】

なお、クロル基を複数個含むシリル化合物として、前記$Cl_3SiOSiCl_3$以外にＣｌ

－（$SiCl_2O$）$_n$－$SiCl_3$（ｎは整数。ただし０，１～３が扱いよかった。）が利用できた。

【００５２】

（参考例１）

実施例２に於て、化学吸着物質として$CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$の代わりに、$ClSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2Cl$を１：０～０：１の間で混合して用いた場合、臨界表面エネルギーは混合比に応じて３７ｍＮ／ｍから２３ｍＮ／ｍの範囲で制御できた。

【００５３】

（実施例４）

実施例２に於て、化学吸着物質として$CH_3(CH_2)_{14}SiCl_3$の代わりに、$CH_3CH_2C^*HCH_3CH_2OCO(CH_2)_{10}SiCl_3$（ただし、$C^*$は不整炭素）を１：０～１：２０の間で混合して用い同様の配向膜を作製した。この場合には、臨界表面エネルギーは混合比に応じて３１ｍＮ／ｍから４１ｍＮ／ｍの範囲で制御できた。

【００５４】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明によれば、厚みはナノメータレベルできわめて薄く、膜厚均一性に優れた化学吸着単分子膜を極めて短時間で、高効率に形成できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明の実施例１における単分子膜作製に用いる化学吸着工程を説明するための断面概念図。

【図２】　同、単分子膜作製の洗浄工程を説明するための断面概念図。

【図３】　同、溶媒洗浄後のフッ素系単分子膜内の分子配向状態を説明するために断面を分子レベルまで拡大した概念図。

【図４】　本発明の実施例２における感光性基を組み込んだ単分子膜内の分子配向状態を説明するために断面を分子レベルまで拡大した概念図。

【図５】　同、光露光により吸着された分子を再配向させるために用いた露光工程の概念図。

【図６】　同、光配向後の単分子膜内の分子配向状態を説明するための概念図。

【図７】　同、光配向後の化学吸着単分子膜の分子配向状態を説明するために断面を分子レベルまで拡大した概念図。

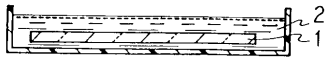
【図８】　本発明の実施例３におけるクロロシラン単分子膜の形成された状態（空気中の水分との反応前）を説明するために分子レベルまで拡大した断面概念図。

【図９】　本発明の実施例３におけるシロキサン単分子膜の形成された状態を説明するために分子レベルまで拡大した断面概念図。

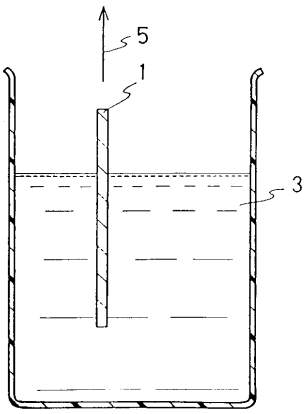
【符号の説明】

１　基板
２　化学吸着液
３　洗浄用非水系溶媒
４　フッ素系化学吸着単分子膜
４’　１次配向された感光性基を有する化学吸着単分子膜
４”　再配向された感光性基が重合された化学吸着単分子膜
５　洗浄液からの引き上げ方向
６　偏光板
７　照射光
８　再配向方向
９　透明電極
１１　単分子膜状のクロロシラン被膜
１２　単分子膜状のシロキサン被膜
１３　偏光方向

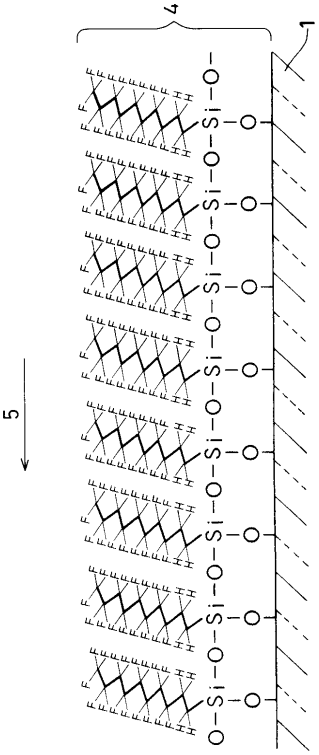
【図１】



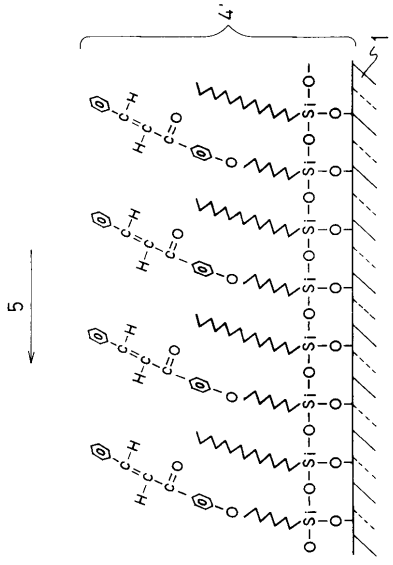
【図２】



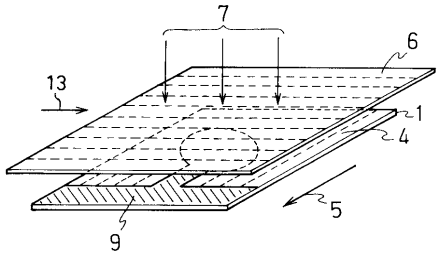
【図３】



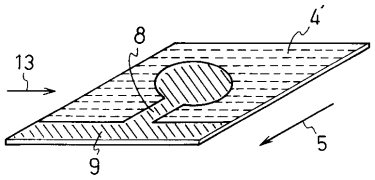
【図４】



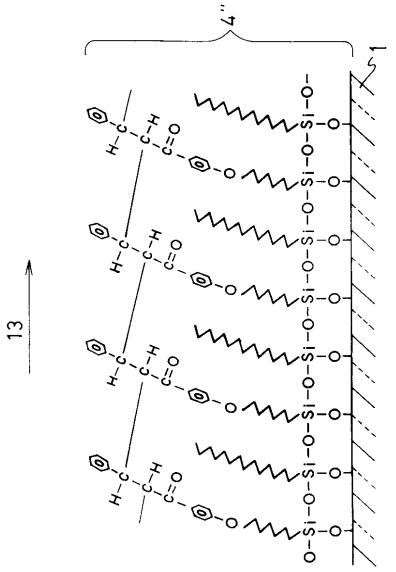
【図５】



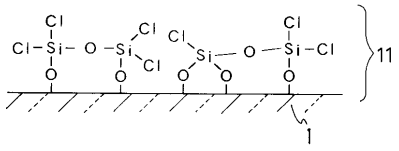
【図６】



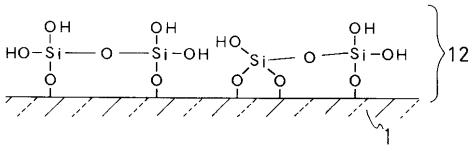
【図７】



【図８】



【図９】



フロントページの続き

合議体
審判長　西川　和子
審判官　唐木　以知良
審判官　井上　彌一

(56)参考文献　特開平３－１７９４２６（ＪＰ，Ａ）
特開平６－２３０３８９（ＪＰ，Ａ）
特開平８－３３７６５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－９１６３０（ＪＰ，Ａ）
特開平９－８０４４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B05D 7/24
B05D 1/18
C08J 7/06