

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年8月27日(27.08.2009)

(10) 国際公開番号

WO 2009/104424 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 77/06 (2006.01) *C08G 79/00* (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01) *C09D 183/00* (2006.01)
C07F 7/21 (2006.01) *C09D 185/00* (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2009/000763

(22) 国際出願日:

2009年2月23日(23.02.2009)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2008-041797 2008年2月22日(22.02.2008) JP
 特願 2008-125252 2008年5月12日(12.05.2008) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町2-2-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 肥高友也 (HIDAKA, Tomoya) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP). 高橋敏明 (TAKAHASHI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 高機

能材料研究所内 Chiba (JP). 熊澤和久 (KUMAZAWA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 廣田雅紀, 外 (HIROTA, Masanori et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目8番5号若林ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

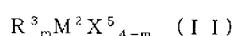
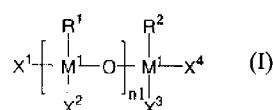
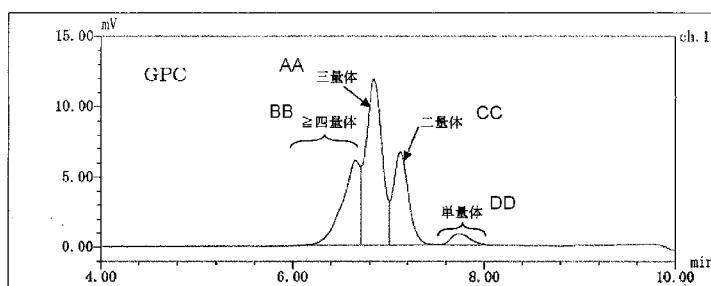
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

[続葉有]

(54) Title: SOLUTION FOR FORMATION OF ORGANIC THIN FILM, AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 有機薄膜形成用溶液及びその製造方法

[図1]

AA TRIMER
BB ≥ TETRAMERCC DIMER
DD MONOMER

(57) Abstract: Disclosed is a solution for forming an organic thin film, which enables the rapid formation of a dense monomolecular film containing less impurities. The solution for forming an organic thin film comprises (A) at least one organic metal compound represented by formula (I) [provided that the at least one organic metal compound has a hydroxy group] and (B) at least one organic metal compound represented by formula (II), wherein the components (A) and (B) meet the requirements expressed by the following formulae: $40\leq[(A)/(A)+(B)]\times 100\leq 100$ (% by mass); and $0\leq[(B)/(A)+(B)]\times 100\leq 60$ (% by mass). In the solution, the organic metal compound represented by formula (I) may be an organic metal compound having at least one hydroxy group and at least one hydrolyzable group. In the solution, a dimer and a trimer of the organic metal compound represented by formula (I) may be used at a ratio of the trimer to the dimer of 0.5 or more by mass.

(57) 要約:

[続葉有]



CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

不純物が少ない緻密な単分子膜を迅速に形成できる有機金属薄膜形成溶液を提供するものである。 (A) 下記式 (I) で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物 (ただし、少なくとも 1 種の有機金属化合物は水酸基を有する)、及び、(B) 下記式 (II) で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有し、 $40 \leq [(A) / [(A) + (B)]] \times 100 \leq 100$ (質量%)、及び $0 \leq [(B) / [(A) + (B)]] \times 100 \leq 60$ (質量%) である有機薄膜形成用溶液、あるいは、式 (I) で表される有機金属化合物のうち水酸基及び加水分解性基を夫々少なくとも 1 個有する有機金属化合物を含有する有機薄膜形成用溶液、あるいは、式 (I) で表される有機金属化合物のうち 2 量体に対する 3 量体の質量比が 0.5 よりも大きい有機薄膜形成用溶液である。

明 細 書

有機薄膜形成用溶液及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機薄膜の製造に関する発明であり、特に有機薄膜の形成に適した有機薄膜形成用溶液の製造に関する。

背景技術

[0002] 従来から、ガラス、金属、プラスチックス、セラミックス等からなる基板の表面を目的に応じて改質することが様々な分野で行われている。例えば、ガラスやプラスチックスの表面に撥水性・撥油性を付与するために、含フッ素シラン系カップリング剤をコーティングするものが挙げられる。

含フッ素シラン系カップリング剤などの有機金属化合物は、加水分解縮重合して膜を形成する。本発明ではこのような膜を有機金属薄膜という。

[0003] 基板表面を改質するための有機金属薄膜の形成方法としては、以下の方法がこれまで知られている。

(1) 特許文献1～3には、耐剥離性、透明性が高く基板表面の光沢や基板の透明性を損なわない化学吸着膜の製造方法が開示されている。ここでは、クロロシラン系の界面活性剤と基板表面の活性水素との脱塩酸反応で被膜を形成するため、膜製造時に有害な塩酸ガスが発生するという問題があった。

[0004] (2) アルコキシシラン系の界面活性剤の脱アルコール反応により、化学吸着膜を形成する方法も知られている。しかしながら、この方法は、脱アルコール反応の反応速度が遅く膜形成を簡便に行えないという問題があった。

また、脱アルコール触媒を使用することにより脱アルコール反応を促進させる方法が提案されているが、単に脱アルコール触媒を添加するだけでは、空気中の水分により界面活性剤が自ら架橋してしまい、基板表面の固液界面での反応が阻害されて、单分子の化学吸着膜を効率よく形成することが困難であった。

[0005] (3) これらの問題を解決するために、特許文献4には、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤、活性水素を含まない非水系溶媒及びシラノール縮合触媒を含む混合溶液を前記基板表面に接触させて、シロキサン結合を介して共有結合した化学吸着膜を形成する方法が提案されている。そこでは、シラノール縮合触媒として、カルボン酸金属塩、カルボン酸エステル金属塩、カルボン酸金属塩ポリマー、カルボン酸金属塩キレート、チタン酸エステル、及びチタン酸エステルキレート類から選ばれる少なくとも一つの物質が例示されている。

[0006] (4) また、基板の表面に結晶性を有する化学吸着膜を形成する方法として、非特許文献1には、精製水を滴下したシリコンウェハー表面にシラン系界面活性剤の有機溶媒溶液を展開して結晶性単分子膜を形成する方法が知られている。

[0007] (5) さらに、特許文献5、6には、酸触媒のもとに加水分解させたフルオロアルキル基含有シラン化合物の加水分解物の单量体又は重合体を用いて、単分子層からなる撥水性被膜を、シラノール基を経由して基板表面に固定する方法が知られている。

[0008] 特許文献1：特開平4-132637号公報

特許文献2：特開平4-221630号公報

特許文献3：特開平4-367721号公報

特許文献4：特開平8-337654号公報

特許文献5：特開平11-228942号公報

特許文献6：特開平11-322368号公報

非特許文献1：Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 1397-1401 (2001)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明はかかる実情に鑑みてなされたものであり、不純物が少ない緻密な単分子膜又は有機薄膜を迅速に形成できる有機薄膜形成用溶液を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記課題を解決すべく銳意検討した結果、酸触媒と特定の極性溶媒とを用いて有機金属化合物を加水分解縮合することにより、OH基を有すると共に、有機金属化合物に由来する加水分解性基が完全に分解することなく適度に残存し、低縮合度の縮合体を含有する縮合体を容易に作製することができることを見出し、しかも、そのようにして製造した縮合体を溶媒で希釈した有機薄膜形成用溶液を使用すると、基板上に不純物が少ない緻密な単分子膜又は有機薄膜を迅速に形成できることを見出した。

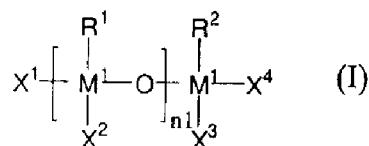
また、本発明者らは、低縮合度の有機金属化合物を一定量以上含有させたり、あるいは、縮合度の異なる有機金属化合物の質量比を調整することによっても、上記と同様、基板上に不純物が少ない緻密な単分子膜又は有機薄膜を迅速に形成できることを見出し、発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、

(1)

(A) 式 (I)

[化1]



(式中、

R¹及びR²は、置換基を有していてよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X¹、X²、X³及びX⁴は、夫々独立して、R¹、R²、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、X¹、X²、X³及びX⁴のすべてが、R¹又はR²ではない。n¹が2以上の場合、R¹同士及びX²同士は、同一又は相異なっていてよい。

X¹とX⁴は、いっしょになって酸素原子となり、M¹と酸素原子が交互に結合

した環を形成していてもよい。

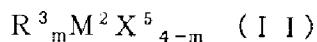
M^1 はS i、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n_1 は1以上の整数を表す。)

で表される少なくとも1種の有機金属化合物（ただし、少なくとも1種の有機金属化合物は水酸基を有する）、及び、

(B) 式 (I I)

[化2]



(式中、

R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

M^2 は、Si、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

X^5 は、水酸基又は加水分解性基を表す。

m は、1～3の整数を表す)

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を含有し、

$40 \leq [(A) / (A + B)] \times 100 \leq 100$ (質量%)、及び

$$0 \leq [(B) / (A + B)] \times 100 \leq 60 \quad (\text{質量%})$$

であることを特徴とする有機薄膜形成用溶液、

(2)

n_1 が1～4の整数であることを特徴とする上記(1)記載の有機薄膜形成用溶液、

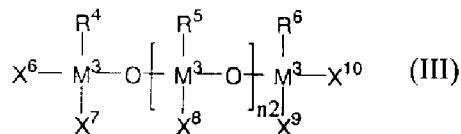
(3)

式(I)で表される有機金属化合物中、 $n_1 = 1$ の有機金属化合物に対する $n_1 = 2$ の有機金属化合物の質量比が0.5よりも大きいことを特徴とする上記(1)又は(2)のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液、

(4)

式 (I I I)

[化3]



(式中、

R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} は、それぞれ独立して、 R^4 ～ R^6 のいずれか、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} はすべて、 R^4 ～ R^6 のいずれかであることはなく、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} のうち、少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基を表す。

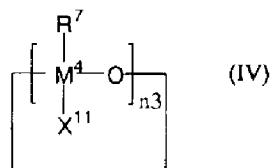
$n2$ が2以上の場合、 R^5 同士及び X^8 同士は、同一又は相異なっていてよい。

M^3 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

$n2$ は0又は1以上の整数を表す)

で表される少なくとも1種の有機金属化合物、及び、式 (IV)

[化4]



(式中、

R^7 は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を

有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。 X^{11} は、 R^7 、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^{11} のすべてが R^7 であることはなく、 X^{11} のうち、少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基を表す。

R^7 同士及び X^{11} 同士は、同一又は相異なっていてもよい。

M^4 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n_3 は2以上の整数を表す)

で表される少なくとも1種の環状有機金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液、

(5)

式(I II)において n_2 が0～3の整数であり、式(I V)において n_3 が2～5の整数であることを特徴とする上記(4)に記載の有機薄膜形成用溶液、及び

(6)

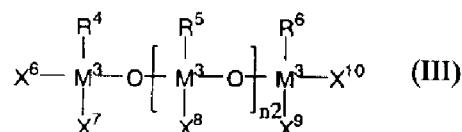
式(I)で表される有機金属化合物中、式(I II)で表される有機金属化合物及び式(I V)で表される環状有機金属化合物の合計量が30～95質量%であることを特徴とする上記(4)又は(5)に記載の有機薄膜形成用溶液に関する。

[0012] また、本発明は、

(7)

式(I II)

[化5]



(式中、

R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} は、それぞれ独立して、 R^4 ～ R^6 のいずれか、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} はすべて、 R^4 ～ R^6 のいずれかであることはなく、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} のうち、少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基を表す。

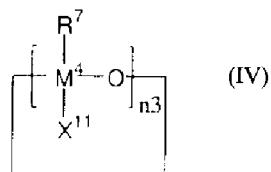
n_2 が2以上の場合、 R^5 同士及び X^8 同士は、同一又は相異なっていてよい。

M^3 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n_2 は0又は1以上の整数を表す)

で表される少なくとも1種の有機金属化合物、及び、式(IV)

[化6]



(式中、

R^7 は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。 X^{11} は、 R^7 、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^{11} のすべてが R^7 であることはなく、 X^{11} のうち、少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基を表す。

R^7 同士及び X^{11} 同士は、それぞれ同一又は相異なっていてよい。

M^4 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n_3 は 2 以上の整数を表す)

で表される少なくとも 1 種の環状有機金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有することを特徴とする有機薄膜形成用溶液、

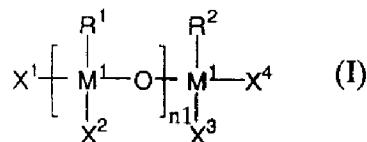
(8)

式 (III) において n_2 が 0 ~ 3 の整数であり、式 (IV) において n_3 が 2 ~ 5 の整数であることを特徴とする上記 (7) に記載の有機薄膜形成用溶液、

(9)

式 (I)

[化7]



(式中、

R^1 及び R^2 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、夫々独立して、 R^1 、 R^2 、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のすべてが、 R^1 又は R^2 ではない。

n_1 が 2 以上の場合、 R^1 同士及び X^2 同士は、同一又は相異なっていてよい。

X^1 と X^4 は、いっしょになって酸素原子となり、 M^1 と酸素原子が交互に結合した環を形成していてよい。

M^1 は Si、Ge、Sn、Ti 及び Zr からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表す。

n_1 は 1 以上の整数を表す。)

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物（ただし、少なくとも 1 種の有機金属化合物は水酸基を有する）中、式 (III) で表される有機金属化合

物及び式（IV）で表される環状有機金属化合物の合計量が30～95質量%であることを特徴とする上記（7）又は（8）に記載の有機薄膜形成用溶液、及び

(10)

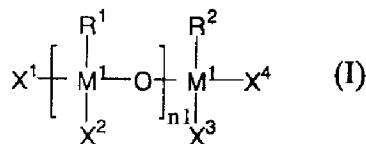
式（III）で表される有機金属化合物及び式（IV）で表される環状有機金属化合物の混合物中、式（IV）で表される環状有機金属化合物が主成分であることを特徴とする上記（7）～（9）のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液に関する。

[0013] また、本発明は、

(11)

式（I）

[化8]



(式中、

R^1 及び R^2 は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、夫々独立して、 R^1 、 R^2 、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のすべてが、 R^1 又は R^2 ではない。

R^1 同士及び X^2 同士は、それぞれ同一又は相異なっていてもよい。

X^1 と X^4 は、一緒になって酸素原子となり、 M^1 と酸素原子が交互に結合した環を形成していてもよい。

M^1 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n_1 は1以上の整数を表す。)

で表される少なくとも1種の有機金属化合物（ただし、少なくとも1種の有機金属化合物は水酸基を有する）を含有し、式（I）で表される有機金属化

合物中、 $n_1 = 1$ の有機金属化合物に対する $n_1 = 2$ の有機金属化合物の質量比が 0.5 よりも大きいことを特徴とする有機薄膜形成用溶液、及び

(12)

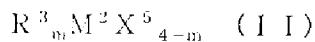
n_1 が 1 ~ 4 の整数であることを特徴とする上記 (11) に記載の有機薄膜形成用溶液に関する。

[0014] また、本発明は、

(13)

式 (II)

[化9]



(式中、

R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 のハロゲン化炭化水素基を表す。

M^2 は、Si、Ge、Sn、Ti 及び Zr からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表す。

X^5 は、水酸基又は加水分解性基を表す。

m は、1 ~ 3 の整数を表す)

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を、脂肪族エーテル系溶媒又は脂肪族ケトン系溶媒中、水及び酸の存在下で加水分解及び縮合させる工程を有することを特徴とする有機薄膜形成用溶液の製造方法、

(14)

有機薄膜形成用溶液が上記 (1) ~ (12) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液であることを特徴とする上記 (13) に記載の製造方法、

(15)

脂肪族エーテル系溶媒が、テトラヒドロフラン又はテトラヒドロピランであることを特徴とする上記 (13) 又は (14) に記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法、

(16)

酸の pK_a 値が 0 以下であることを特徴とする上記 (13) ~ (15) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法、

(17)

酸が固体酸であることを特徴とする上記 (13) ~ (16) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法、

(18)

水の量が、式 (II) で表される有機金属化合物 1 モルに対して 0.1 ~ 20 モルであることを特徴とする上記 (13) ~ (17) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法、

(19)

加水分解及び縮合後、炭化水素系溶媒、フッ素系溶媒及びシリコン系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の溶媒を混合する工程を有することを特徴とする上記 (13) ~ (18) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法、及び

(20)

式 (II) で表される有機金属化合物の加水分解縮合体の濃度が、0.01 ~ 20 質量%となるように溶媒を混合することを特徴とする上記 (19) に記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法に関する。

[0015] さらに、本発明は、

(21)

上記 (1) ~ (12) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液を基材に接觸させて得られる有機薄膜、及び

(22)

有機薄膜が単分子膜であることを特徴とする上記 (21) に記載の有機薄膜に関する。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] ODS のオリゴマー溶液の GPC による分析結果を示す図である。

[図2] ODSのオリゴマー溶液の逆相HPLCによる分析結果を示す図である。

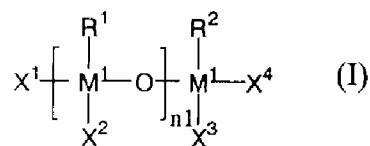
発明を実施するための形態

[0017] (1) 有機金属化合物

本発明において使用される有機金属化合物は、以下のものがある。

(1-1) 式(I)で表される有機金属化合物

[化10]



式中、R¹及びR²は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X¹、X²、X³及びX⁴は、夫々独立して、R¹、R²、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、X¹、X²、X³及びX⁴のすべてが、R¹又はR²ではない。X¹、X²、X³及びX⁴は、好ましくは、水酸基又は加水分解性基である。

R¹同士及びX²同士は、それぞれ同一又は相異なっていてもよい。

X¹とX⁴は、いっしょになって酸素原子となり、M¹と酸素原子が交互に結合した環を形成していてもよい。

M¹はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の金属原子を表す。

n1は1以上の整数、好ましくは1～4の整数を表す。

本発明において、式(I)で表される有機金属化合物は、式(I)に包含される化合物の1種又は2種以上の混合物であり、少なくとも1種の有機金属化合物は水酸基を有する。即ち、式(I)で表される有機金属化合物には、各置換基の種類及びn1の数の異なる有機金属化合物が混在していてよく、また、水酸基を有しない有機金属化合物が含有されていてもよい。水酸基を有しない有機金属化合物は、好ましくは、5質量%以下である。

水酸基を有する有機金属化合物 1 分子中の水酸基の数は、 1 個以上、好ましくは 2 個以上である。

水酸基を有する有機金属化合物 1 分子中に水酸基を少なくとも 1 個有する必要がある理由は、 基体との結合に必要だからである。しかしながら、 水酸基は有機金属化合物同士が縮合することにも消費されるため、 水酸基を有する有機金属化合物のすべてが水酸基を 1 個しか有していないと、 水酸基が基体と結合することができなくなり、 基体との密着性が悪くなる。そのため、 水酸基が 1 個の有機金属化合物を含有する場合には、 水酸基が 2 個以上のものとの混合物であることが好ましい。

式 (I) で表される有機金属化合物は、 式 (II) で表される有機金属化合物の加水分解縮合体であるのみならず、 他の公知の方法により製造されたものであってもよい。

[0018] 式 (I) における置換基の定義は以下のとおりである。

R¹ 及び R² における、「炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基」としては、 メチル基、 エチル基、 n-プロピル基、 イソプロピル基、 n-ブチル基、 イソブチル基、 s e c-ブチル基、 t-ブチル基、 n-ペンチル基、 イソペンチル基、 ネオペンチル基、 t-ペンチル基、 n-ヘキシル基、 イソヘキシル基、 n-ヘプチル基、 n-オクチル基、 n-デシル基、 n-オクタデシル基等のアルキル基；

シクロプロピル基、 シクロペンチル基、 シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；

ビニル基、 プロペニル基、 ブテニル基、 ペンテニル基、 n-デセニル基、 n-オクタデセニル基等のアルケニル基；

1-シクロブテニル基、 2-シクロペンテニル基、 3-シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基；

エチニル基、 プロピニル基、 ブチニル基、 ペンチニル基、 n-デシニル基、 n-オクタデシニル基等のアルキニル基；

フェニル基、 1-ナフチル基、 2-ナフチル基等のアリール基；

ベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。

[0019] R¹及びR²における、「炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基」は、上記炭素数1～30の炭化水素基の水素原子がハロゲン原子で置換されたものを意味する。これらの中でも、炭素数1～30のアルキル基中の水素原子の2個以上がハロゲン原子に置換された基が好ましい。

ここで、ハロゲン原子は、F、Cl、Br又はIを意味する。

[0020] 「置換基を有していてもよい」における「置換基」としては、カルボキシル基；

水酸基；

アミノ基；

メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等のアルキル置換アミノ基；

メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基等のアルキルアミノカルボニル基；

メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；

フェノキシ基、ナフトキシ基等のアリールオキシ基；

メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等のアルキルカルボニル基；

メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基；

ベンゾイル基、ナフトイル基等のアリールカルボニル基；

フェニルカルボニルオキシ基、ナフチルカルボニルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基；

メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；

フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；

メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基；

メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基等のアルキルスルフィニル基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基；フェニルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基；フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基等のアリールスルフィニル基；フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基等のアリールスルホニル基；ピロール-2-イル基、イミダゾール-2-イル基、ピリミジン-2-イル基等のヘテロ環基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等のシリル基等が挙げられる。これらの置換基の数は0～3であるのが好ましい。

[0021] R¹及びR²の好ましい具体例としては、次のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0022] • 炭化水素基

CH₃(CH₂)₉-、CH₃(CH₂)₁₀-、CH₃(CH₂)₁₁-、CH₃(CH₂)₁₂-、CH₃(CH₂)₁₃-、CH₃(CH₂)₁₄-、CH₃(CH₂)₁₅-、CH₃(CH₂)₁₆-、CH₃(CH₂)₁₇-、CH₃(CH₂)₁₈-、CH₃(CH₂)₁₉-、CH₃(CH₂)₂₀-、CH₃(CH₂)₂₁-、CH₃(CH₂)₂₂-、CH₃(CH₂)₂₃-、CH₃(CH₂)₂₄-、CH₃(CH₂)₂₅-等。

• ハロゲン化炭化水素基

CF₃(CH₂)₂-、CF₃(CF₂)₃(CH₂)₂-、CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂-、CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂-、CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂-等。

[0023] M¹は、Si、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる1種の原子を表す。これらの中でも、原料の入手容易性、反応性等の観点から、ケイ素原子であるのが特に好ましい。

[0024] X¹、X²、X³及びX⁴は、上記R¹又はR²であるか、あるいは、水酸基又は加水分解性基を表す。加水分解性基としては、水と反応して分解する基で

あれば特に制約されない。例えば、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基；置換基を有していてもよいアシリオキシ基；F、Cl、Br、I等のハロゲン原子；イソシアネート基；シアノ基；アミノ基；又はアミド基等が挙げられる。

[0025] 炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

アシリオキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、n-ブロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基等の炭素数1～6のアルキルカルボニルオキシ基；フェニルカルボニルオキシ基、ナフチルカルボニルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基；ベンジルカルボニルオキシ基、フェネチルカルボニルオキシ基等のアリールアルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

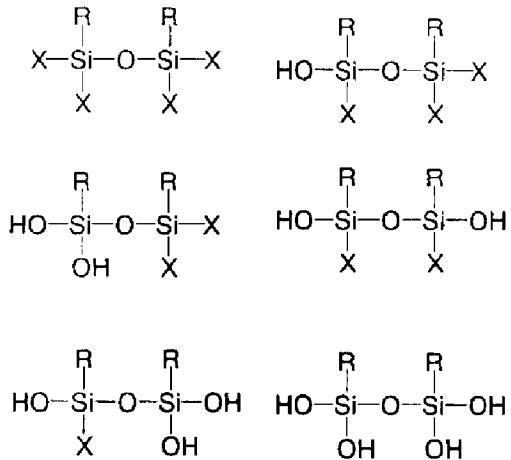
これらの置換基としては、カルボキシル基、アミド基、イミド基、エステル基、水酸基等が挙げられる。

X¹、X²、X³及びX⁴としては、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基、アシリオキシ基、ハロゲン原子、又はイソシアネート基が好ましく、炭素数1～4のアルコキシ基又はアシリオキシ基がより好ましい。

[0026] 式(I)で表わされる有機金属化合物としては、例えば、式(II)で表される有機金属化合物が加水分解縮合した縮合体が挙げられ、M¹がS¹の場合には、2量体及び3量体として以下のものを例示することができる。

[0027] (2量体)

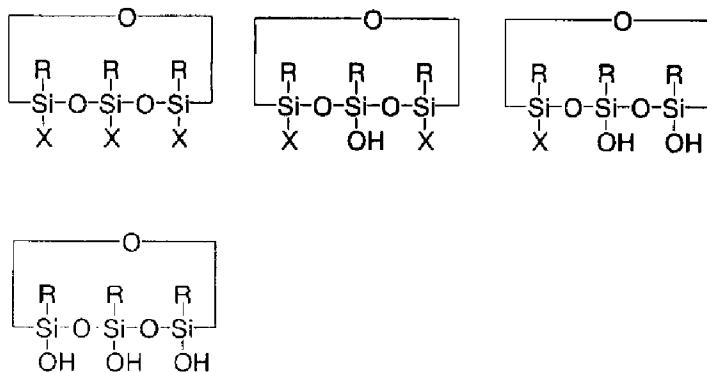
[化11]



(上記式中、RはR¹又はR²、XはX¹～X⁴のいずれかを示す。また、Xは水酸基以外の基を示す)

[0028] (3量体)

[化12]



(上記式中、R及びXは上記2量体における定義のとおり。本発明においては、鎖状の3量体をほとんど含まないため、鎖状の化合物は記載されていない。)

[0029] ここで、重合度の異なる有機金属化合物の存在とそれらの割合は、例えば、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）におけるピーク位置と面積の存在比から求めることができる。また、OH基の数の異なる有機金属化合物の存在とそれらの割合は、例えば、HPLC（高速液体クロマトグラフィー）のピーク位置と存在比から求めることができる。

また、GPCによる縮合度とNMRによる加水分解性基の残存率から加水分解度を求めるこどもできる。

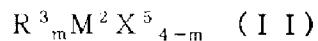
[0030] 式(I)で表される有機金属化合物は、n1は1以上であるが、好ましくは、n1が1～4である。n1が4より大きいものは、通常、ほとんど検出されない。

また、式(I)で表される有機金属化合物は、溶媒に適度に溶解することができる縮合度と加水分解度の範囲のものである必要がある。したがって、縮合度と加水分解度の上限は有機金属化合物、溶媒などの違いにより異なる。

ここで、「適度に溶解する」とは、縮合度と加水分解度が大きくなると加水分解縮合体が希釈溶媒に不溶となり、有機薄膜形成用溶液として使用が困難となるため、有機薄膜形成用溶液として使用可能な程度に溶解していることを意味する。

[0031] (1-2) 式(II)で表される有機金属化合物

[化13]



式中、R³は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

M²は、Si、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

X⁵は、水酸基又は加水分解性基を表す。

mは、1～3の整数を表す。

[0032] R³における、「炭素数1～30の炭化水素基」、「炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基」、及び「置換基」としては、上記R¹、R²と同様のものを例示することができる。

X⁵における、「加水分解性基」は、上記R¹、R²と同様のものを例示することができる。

[0033] mは、1から3のいずれかの整数を表す。高密度の有機薄膜を製造する上では、mは1であるのが好ましい。

mが2以上のとき、各R³は同一であっても相異なっていてもよく、(4-m)が2以上のとき、各X⁵は同一であっても相異なっていてもよい。

[0034] 式(I-I)で示される有機金属化合物の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。以下においてはR³が炭化水素基であって、M²がSiである化合物を代表例としているが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0035] CH₃(CH₂)₉Si(OCH₃)₃、CH₃(CH₂)₁₁Si(OCH₃)₃、
CH₃(CH₂)₁₃Si(OCH₃)₃、CH₃(CH₂)₁₅Si(OCH₃)₃
、CH₃(CH₂)₁₇Si(OCH₃)₃、CH₃(CH₂)₁₉Si(OCH₃)₃、
CH₃(CH₂)₂₁Si(OCH₃)₃、CH₃(CH₂)₁₇Si(OCH₂
CH₃)₃、CH₃(CH₂)₁₇SiCl₃、CH₃(CH₂)₉Si(OCH₂C
H₃)₃、CH₃(CH₂)₉SiCl₃、CH₃(CH₂)₉Si(CH₃)(O
C₂H₅CH₃)₂、CH₃(CH₂)₉Si(CH₃)(OCH₃)₂、CH₃CH₂O
(CH₂)₁₅Si(OCH₃)₃、CH₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)
₁₅Si(OCH₃)₃、CH₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)₉Si(O
CH₃)₃、CH₃COO(CH₂)₁₅Si(OCH₃)₃、CH₃CH₂O(CH
₂)₁₅Si(O₂C₂H₅)₃、CH₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₁₅S
i(O₂C₂H₅)₃、CH₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)₉Si(O₂C₂
H₅)₃、CH₃COO(CH₂)₁₅Si(O₂C₂H₅)₃、

[0036] CH₃CH₂O(CH₂)₁₅Si(OCH₃)(OH)₂、CH₃(CH₂)₂Si
(CH₃)₂(CH₂)₁₅Si(OCH₃)(OH)₂、CH₃(CH₂)₆Si
(CH₃)₂(CH₂)₉Si(OCH₃)(OH)₂、CH₃COO(CH₂)₁₅S
i(OCH₃)(OH)₂、CH₃CH₂O(CH₂)₁₅Si(O₂C₂H₅)(O
H)₂、CH₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₁₅Si(O₂C₂H₅)(O
H)₂、CH₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)₉Si(O₂C₂H₅)(O
H)₂、CH₃COO(CH₂)₁₅Si(O₂C₂H₅)(OH)₂、

[0037] CH₃CH₂O(CH₂)₁₅Si(OCH₃)₂(OH)、CH₃(CH₂)₂Si

$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$ 、

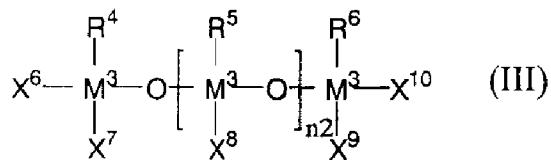
[0038] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、これらの化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0039] (1-3) 式 (III) で表される有機金属化合物

式 (III)

[化14]



式中、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} は、それぞれ独立して、 R^4 ～ R^6 のいずれか、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} はす

べて、 $R^4 \sim R^6$ のいずれかであることはなく、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} のうち、少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基を表す。

X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} は、好ましくは、すべて、水酸基又は加水分解性基である。

n_2 が2以上の場合、 R^5 同士及び X^8 同士は、同一又は相異なっていてもよい。

M^2 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n_2 は0又は1以上の整数を表し、好ましくは0～3の整数を表す。

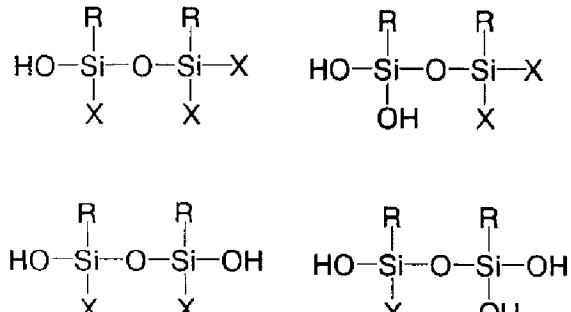
[0040] 式(I I I)で表される有機金属化合物は、式(I)で表される有機金属化合物のうち、鎖状のものであって、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} のうち、少なくとも1つは水酸基であり、かつ、少なくとも1つは加水分解性基であるものである。即ち、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} がすべて水酸基であるもの、及び X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} がすべて加水分解性基であるものは含まれない。

R^4 、 R^5 及び R^6 における、「炭素数1～30の炭化水素基」、「炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基」、及び「置換基」としては、上記 R^1 、 R^2 と同様のものを例示することができる。

X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} における、「加水分解性基」は、上記 R^1 、 R^2 と同様のものを例示することができる。

式(I I I)で表される有機化合物としては、例えば、 M^3 がSiの場合、以下のものを例示することができる。

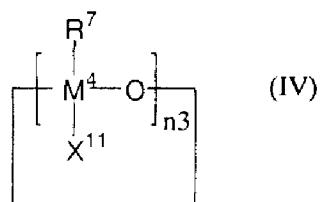
[化15]



(上記式中、RはR⁴～R⁶のいずれか、XはX⁶～X¹⁰のいずれかを示す。また、Xは水酸基以外の基を示す)

[0041] (1-4) 式 (IV) で表される環状有機金属化合物

[化16]



式中、R⁷は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X¹¹は、R⁷、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、X¹¹のすべてがR⁷であることはなく、X¹¹のうち、少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基を表す。X¹¹は、好ましくは、すべて水酸基又は加水分解性基である。

R⁷同士及びX¹¹同士は、同一又は相異なっていてもよい。

M⁴はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n3は2以上の整数を表し、好ましくは2～5の整数を表す。

[0042] 式 (IV) で表される有機金属化合物は、式 (I) で表される有機金属化合物のうち、環状のものであって、X¹¹のうち少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基であるものを表す。即ち、X¹¹が

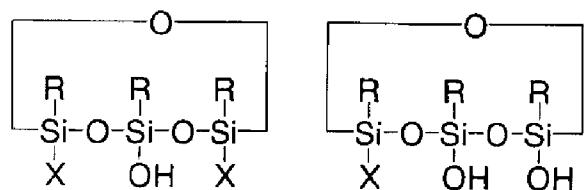
すべて水酸基であるもの、及び X^{11} がすべて加水分解性基であるものは含まれない。

R^7 における、「炭素数1～30の炭化水素基」、「炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基」、及び「置換基」としては、上記 R^1 、 R^2 と同様のものを例示することができる。

X^{11} における、「加水分解性基」は、上記 R^1 、 R^2 と同様のものを例示することができる。

式（IV）で表される有機化合物としては、例えば、 M^4 がSiの場合、以下のものを例示することができる。

[0043] [化17]



(上記式中、Rは R^7 、Xは X^{11} を示す。また、Xは水酸基以外の基を示す)

[0044] (2) 式（I）、式（III）又は式（IV）で表される有機金属化合物の製法

上記式（I）、式（III）又は式（IV）で表される有機金属化合物は、公知の方法により製造することもできるが、好ましくは、以下の方法により製造される。

即ち、式（II）で表される有機金属化合物を、溶媒中、水及び酸触媒の存在下に加水分解及び縮合する方法が挙げられる。

[0045] 酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、ヨウ化水素酸、臭化水素酸等の鉱酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸、好ましくは、 $pK_a \leq 0$ の酸、のほか、パーフルオロスルホン酸／PTEF共重合体（H⁺型）（例えば、デュポン社製ナフィオンNR50（登録商標））、ポリスチレンスルホン酸（例えば、ロームアンドハース社製アンバーリスト15（登録商標））など溶媒に溶解しない固体酸を例示することが

できる。特に、固体酸は溶媒から容易に濾過などにより取り除くことができるので好ましい。

鉱酸及び有機酸の使用量は、形成する有機金属薄膜の物性に影響を与えない量であれば特に制限されないが、有機金属化合物 1 モルに対して 0. 0 1 ミリモル～ 1 モル使用される。一方、固体酸の使用量は、形成する有機薄膜の物性に影響を与えない量であれば特に制限されないが、有機金属化合物に対して 0. 0 5 ~ 2 0 質量% 使用される。

[0046] 加水分解縮合の際に使用する溶媒は、本発明の縮合体を作製することができる限り制限はないが、特に、テトラヒドロフラン (T H F) 、テトラヒドロピラン (T H P) 、シクロペンチルメチルエーテル、1, 2-ジエトキシエタン等の脂肪族エーテル又はメチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトンが好ましい。中でも、脂環式エーテルが好ましく、特にテトラヒドロフラン (T H F) 又はテトラヒドロピラン (T H P) が好ましい。使用量は、特に制限はないが、通常、反応液全量中、1 0 ~ 9 9 質量% 使用される。使用する溶媒は、縮合体が溶解しないで沈殿すると有機薄膜形成用溶液として使用することができないため、縮合体を適度に溶解している状態とすることのできる溶媒を選ぶ必要がある。

[0047] 水の使用量は、式 (I I) で表される有機金属化合物 1 モルに対して 0. 1 モル～ 2 0 モル、好ましくは 0. 5 モル～ 6 モル、さらに好ましくは 1 ~ 4 モル使用される。水の使用量が多すぎると、式 (I I) で表される有機金属化合物の加水分解と縮合が進み、ゲル化して沈殿する。そのため、水はできるだけ少なく使用することが好ましい。

反応温度は、溶媒により異なり、0 ~ 溶媒の沸点 (T H F の場合は 6 5 °C) 、反応時間は、目的により異なり、1 時間～ 1 0 0 日である。反応時間が短いと、未反応有機金属の残存量が多く、2 量体の方が 3 量体以上のものよりも多くなる。反応時間が長くなると、未反応有機金属化合物が消失し、3 量体以上の縮合体が主成分となる。

本発明の縮合体を作製する方法としては、上記以外に、アルカリ触媒など

を用いて未加水分解縮合体を製造後、酸触媒等により加水分解して製造することもできる。

[0048] 得られた縮合体は、反応時間の経過と共に縮合度が増加する。即ち、反応初期は、未反応の有機金属化合物が残存すると共に、2量体が3量体より多い。その後、時間が経過するにつれて、未反応の有機金属化合物がほとんど消失すると共に、2量体が減少し、3量体以上の縮合体が増加する。本発明において、3量体以上の縮合体はほとんどが環状である。

[0049] (3) 有機金属化合物を含有する有機薄膜形成用溶液

有機薄膜形成用溶液とは、基材に接触させることができるように調製された液のことであり、有機金属化合物が溶媒に含有されている液を意味する。

本発明における有機薄膜形成用溶液には、以下の i) ~ iii) がある。

[0050] i) 式 (I) で表される有機金属化合物を一定量以上含有する有機薄膜形成用溶液

通常、式 (I) で表される有機金属化合物は、式 (II) で表される有機金属化合物から製造されるため、溶媒中に未反応の式 (II) で表される有機金属化合物などが存在する場合がある。しかしながら、好適な有機薄膜を作製するためには式 (II) で表される有機金属化合物はできるだけ減らすことが望ましい。

したがって、(A) 式 (I) で表される有機金属化合物と (B) 式 (II) で表される有機金属化合物の合計量に対して、40質量% ≤ 式 (I) で表される有機金属化合物 ≤ 100質量% (すなわち、40 ≤ [(A) / { (A) + (B) }] × 100 ≤ 100 (質量%))、0 ≤ 式 (II) で表される有機金属化合物 ≤ 60質量% (すなわち、0 ≤ [(B) / { (A) + (B) }] × 100 ≤ 60 (質量%))、好ましくは、50質量% ≤ 式 (I) で表される有機金属化合物 ≤ 100質量% (すなわち、50 ≤ [(A) / { (A) + (B) }] × 100 ≤ 100 (質量%))、0 ≤ 式 (II) で表される有機金属化合物 ≤ 50質量% (すなわち、0 ≤ [(B) / { (A) + (B) }] × 100 ≤ 50 (質量%))、さらに好ましくは、70質量% ≤ 式 (I)

) で表される有機金属化合物 ≤ 100 質量% (すなわち、 $70 \leq [(A) / \{ (A) + (B) \}] \times 100 \leq 100$ (質量%)) 、 $0 \leq$ 式 (II) で表される有機金属化合物 ≤ 30 質量% (すなわち、 $0 \leq [(B) / \{ (A) + (B) \}] \times 100 \leq 30$ (質量%)) となるように調製する。

本発明の有機薄膜形成用溶液は、式 (I) で表される化合物が必須成分であり、式 (I) で表される化合物が有機薄膜を形成する成分そのもの（膜形成の活性成分）である。式 (I) の化合物が存在することによって、不純物が少ない緻密な単分子膜又は有機薄膜を迅速に形成することができる。

[0051] また、本発明の有機薄膜形成用溶液は、式 (I) で表される有機金属化合物中、 $n_1 = 1$ の有機金属化合物（即ち、2量体）に対する $n_1 = 2$ の有機金属化合物（即ち、3量体）の質量比が 0.5 よりも大きいことが好ましい。当該質量比は、2量体がほとんどなく、3量体以上のみの場合でも好適な成膜が可能であるため、上限はない。

また、当該有機薄膜形成用溶液は、式 (III) で表される有機金属化合物、及び、式 (IV) で表される有機金属化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。その場合、全有機金属化合物中、式 (III) で表される有機金属化合物及び式 (IV) で表される環状有機金属化合物の合計量は、 $5 \sim 98$ 質量%、好ましくは $30 \sim 95$ 質量%である。

[0052] i) 式 (III) 又は式 (IV) で表される有機金属化合物を含有する有機薄膜形成用溶液

式 (III) 又は式 (IV) で表される有機金属化合物、すなわち、化合物1分子中に水酸基及び加水分解性基を共に有する有機金属化合物を含有する有機薄膜形成用溶液を使用することによっても、上記i) とは無関係に、好適な有機薄膜を作製することができる。

式 (I) で表される有機金属化合物中、通常、式 (III) で表される有機金属化合物及び式 (IV) で表される環状有機金属化合物の合計量は、 $5 \sim 98$ 質量%であり、好ましくは、 $30 \sim 95$ 質量%である。

また、式（III）及び式（IV）で表される有機金属化合物の合計量中、式（IV）で表される環状有機金属化合物が主成分であることが好ましい。

[0053] iiii) 式（I）で表される有機金属化合物中の、 $n_1 = 1$ の有機金属化合物に対する $n_1 = 2$ の有機金属化合物の質量比が 0.5 よりも大きい有機薄膜形成用溶液

式（I）で表される有機金属化合物を含有する場合、 $n_1 = 1$ の有機金属化合物に対する $n_1 = 2$ の有機金属化合物の質量比が 0.5 よりも大きくすることによっても、上記 i) とは無関係に、好適な有機薄膜を作製することができる。

[0054] (4) 有機薄膜形成用溶液の調製

本発明の有機薄膜形成用溶液は、上記有機金属化合物を溶媒中に含有させることにより調製することができるが、本発明の有機金属化合物を、上記（2）に記載された方法により製造した場合には、上記有機金属化合物を含有する溶液を、さらに有機溶媒と攪拌混合して有機薄膜形成用溶液を作製する。

最終的に有機薄膜形成用溶液中に含まれる有機金属化合物の全量は、0.01～20 質量%、好ましくは、0.1～5 質量%である。

有機薄膜形成用溶液作製のために使用される有機溶媒としては、炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、及びシリコーン系溶媒が挙げられ、炭化水素系溶媒が好ましく、沸点が 100～250°C の炭化水素系溶媒が特に好ましい。

[0055] 具体的には、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベツソ 150（エクソンモービル社製品）、石油ナフサ、ソルベントナフサ、石油エーテル、石油ベンジン、イソパラフィン、ノルマルパラフィン、デカリン、工業ガソリン、灯油、リグロイン等の炭化水素系溶媒； $\text{CBr}_2\text{ClCF}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHFCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CBrFCB}_{\text{r}}\text{F}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_2$

CCl_3 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCI})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCI})_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCI})_3\text{Cl}$ 等フロン系溶媒、フロリナート（3M社製品、登録商標）、アフルード（旭ガラス社製品）等のフッ化炭素系溶媒；ノベックHFE7200、同7300、同7600（以上3M社製品、登録商標）等のフッ素系溶媒；ジメチルシリコーン、フェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテルシリコーン等のシリコーン系溶媒；が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0056] 混合物の搅拌温度は、通常−100°C～+100°C、好ましくは−20°C～+50°Cである。搅拌時間は、通常、数分から数時間である。

また、この場合においては、均一な有機薄膜形成用溶液を得るために、超音波処理を施すことも好ましい。

[0057] 調製した有機薄膜形成用溶液中に、金属酸化物等を含む析出物が生じる場合があるが、これらの析出物等の不純物は、不純物のない緻密な单分子の有機薄膜を得るためにには、ここで除去しておくのが好ましい。析出物は、濾過、デカント等の操作で簡便に除去することができる。

[0058] 本発明の有機薄膜形成用溶液は保存安定性に優れるものであり、40～60日間、室温（20～30°C）で密封保存した後においても、良好な有機薄膜を形成することができる。

[0059] (5) 有機薄膜の作製

本発明の有機薄膜は、上記のようにして得られた有機薄膜形成用溶液を基板と接触させることにより、前記基板表面に作製することができる。

[0060] 用いる基板としては、表面に活性水素を有する基板が好ましい。具体的にはアルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属；シリコン；セラミックス；ガラス；プラスチック；紙；天然繊維又は合成繊維；皮革；その他親水性の物質等からなる基板が挙げられる。

[0061] 表面に水酸基等をもたない材質からなる基板の場合には、予め基板の表面を、酸素を含むプラズマ雰囲気中で処理したり、コロナ処理して親水性基を

導入したりすることができる。親水性基としては、水酸基（-OH）が好ましいが、活性水素を有する-COOH、-CHO、=NH、-NH₂等の官能基等でも良い。

- [0062] また、表面に活性水素をもたない基板の場合、この基板の表面に、予めSi(O R)₄又はその加水分解縮合体を接触させた後、必要に応じて脱アルコール反応させるか、あるいは、SiCl₄、SiHCl₃、SiH₂Cl₂又はCI-(SiCl₂O)_c-SiCl₃（式中、cは0又は自然数を表す。）を接触させた後、脱塩化水素反応させることにより、表面に活性水素を有するシリカ下地層を形成しておくこともできる。
- [0063] 本発明の有機薄膜形成用溶液を基板表面に接触する方法は特に制限されず、公知の方法を用いることができる。具体的には、ディップ法、スピント法、スプレー法、ローラコート法、メイヤバー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法等が挙げられ、これらの中でも、ディップ法が好ましい。
- [0064] 本発明の有機薄膜形成用溶液を基板表面に接触する温度は、本発明溶液が安定性を保てる温度範囲であれば、特に制限されない。通常、室温から溶液の調製に用いた溶媒の還流温度までの範囲で行うことができる。接触に好適な温度とするには、本発明の有機薄膜形成用溶液を加熱するか、基板そのものを加熱すればよい。
- [0065] また、膜形成を促進するために超音波を用いることもできる。基板表面に接触する工程は、1度に長い時間行っても、短時間のコーティングを数回に分けて行ってもよい。
- [0066] 本発明の有機薄膜形成用溶液を基板表面に接触した後、膜表面に付着した余分な試剤、不純物等を除去するために、洗浄工程を設けることもできる。洗浄工程を設けることにより、より膜厚を制御することができる。洗浄方法は、表面の付着物を除去できる方法であれば、特に制限されない。具体的には、用いた有機金属化合物を溶解し得る溶媒中に基板を浸漬させる方法；真空中又は常圧下で大気中に放置して蒸発させる方法；乾燥窒素ガス等の不活性ガスを吹き付けて吹き飛ばす方法；等が挙げられる。

[0067] 本発明の有機薄膜形成用溶液を基板上に接触又は洗浄した後は、基板表面上に形成された膜を安定化させるために、基板を加熱するのが好ましい。加熱する温度は、基板、形成された有機薄膜の安定性等によって適宜選択することができる。

[0068] (6) 有機薄膜

本発明の有機薄膜形成用溶液を基板上に接触させると、前記有機薄膜形成用溶液中の有機金属化合物が基板表面に吸着され、薄膜が形成される。有機金属化合物が基板表面に吸着される機構としては、表面に活性水素を有する基板の場合には、有機金属化合物中のOH基が基板表面の活性水素と反応して、基板と強固な化学結合を形成して薄膜が形成されるものと考えられる。この薄膜は、単分子膜となる。

[0069] 本発明は、特に単分子膜の製造に好適に用いることができる。また、物理的な吸着により表面に膜を形成させる方法としても用いることができる。

[0070] 本発明により形成される有機薄膜としては、特に制約されないが、結晶性の有機薄膜であるのが好ましい。本発明により形成される有機薄膜が結晶性であることは、このものを、薄膜X線回折装置を使用して測定することにより確認することができる。

[0071] 本発明により形成される有機薄膜の膜厚は、単分子膜の場合には、式(I)のRの鎖長にほぼ等しい厚さになる。

[0072] 本発明により形成される有機薄膜は、化学吸着膜であるのが好ましく、前記基板が結晶性を有さず、かつ、化学吸着膜が結晶性を有することがより好ましい。この場合、結晶性とは、多結晶であっても単結晶であっても構わない。化学吸着膜としては、金属一酸素結合を介して共有結合した有機薄膜を例示することができる。

本発明により形成される有機薄膜は、自己集合膜であるのが好ましい。ここで自己集合膜とは、外部からの強制力なしに秩序だった構造を形成してなる膜を意味する。

[0073] 以上述べたように、本発明の有機薄膜形成用溶液を使用することで、基板

の種類に係わらず、従来のものより高速で、かつ、不純物の少ない緻密な有機薄膜を形成することができる。このような有機薄膜は、電気デバイス用等の設計パターンの形成用として、また、エレクトロニクス製品、特に電化製品、自動車、産業機器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器に極めて容易に適用できる。それ以外にも、金型などの離型剤としても有用である。

実施例

[0074] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例において、ODSはオクタデシルトリメトキシシランを、HDSはヘキサデシルトリメトキシシランを、FAS-9は $\text{CF}_3-\text{C}_3\text{F}_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OMe})_3$ を、FAS-13は $\text{CF}_3-\text{C}_5\text{F}_{10}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OMe})_3$ を示す。また、THFはテトラヒドロフランを、THPはテトラヒドロピランを示す。また、オリゴマーとは、式(I)、(III)又は(V)で表される有機金属化合物をいう。

[0075] I 有機薄膜形成用溶液の調製

A ODSを原料とした薄膜形成用溶液の例

A-1 無機酸を触媒として使用する例

[実施例1] (反応時間2日間)

1) オリゴマー溶液合成

100mlの四つ口フラスコに、室温でODS (Gelest社製：純度95%) 8.1g (20mmol) を仕込み、THF 41.2g を加えて希釈した。その溶液に純水 0.53g (29mmol) と0.1N塩酸 0.20g (塩化水素0.02mmol、水11mmol) を加え攪拌して、室温で2日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：6.9%、2量体：27.6%、3量体：43.1%、4量体以上：22.4% (相対面積比) であった。

2) 薄膜形成溶液の調製

1000m l の四つ口フラスコに、室温でトルエン960gを仕込み、前記オリゴマー溶液40gを加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Aを得た。

[0076] [実施例2] (反応時間18日間)

1) オリゴマー溶液合成

100m l の四つ口フラスコに、室温でODS (G e l e s t 社製：純度95%) 8.1g (20mmol) を仕込み、THF 41.2g を加えて希釈した。その溶液に純水0.53g (29mmol) と0.1N塩酸0.20g (塩化水素0.02mmol、水11mmol) を加え攪拌して、室温で18日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：0%、2量体：9.5%、3量体：46.6%、4量体以上：43.9% (相対面積比) であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000m l の四つ口フラスコに、室温でトルエン：960gを仕込み、前記オリゴマー溶液40gを加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Bを得た。

[0077] [実施例3] (実施例1の工程2)において溶媒をトルエンからソルベツソに変更した例)

1000m l の四つ口フラスコに、室温でソルベツソ150 (エクソンモービル社製) 960gを仕込み、実施例1の2)と同様にして調製したオリゴマー溶液40gを加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Cを得た。

[0078] [実施例4] (水を增量、反応時間2日間)

1) オリゴマー溶液合成

100m l の四つ口フラスコに、室温でODS (G e l e s t 社製：純度95%) 8.1g (20mmol) を仕込み、THF 40.8g を加えて希釈した。その溶液に純水0.90g (49mmol) と0.1N塩酸0.20g (塩化水素0.02mmol、水11mmol) を加え攪拌して、室温で2日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：0.5%、2量体：16.9%、3量体：50.

0%、4量体以上：32.6%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000mLの四つ口フラスコに、室温でトルエン：960gを仕込み、前記オリゴマー溶液40gを加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Dを得た。

[0079] [実施例5] (反応溶媒としてTHPを使用、反応時間3日間)

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でODS (Gelest社製：純度95%) 8.1g (20mmol) を仕込み、THP 41.2gを加えて希釈した。その溶液に純水0.53g (29mmol) と0.1N塩酸 0.20g (塩化水素0.02mmol、水11mmol) を加え攪拌して、室温で3日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：2.2%、2量体：14.6%、3量体：42.4%、4量体以上：40.8%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000mLの四つ口フラスコに、室温でソルベッソ150 (エクソンモービル社製) 960gを仕込み、前記オリゴマー溶液40gを加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Eを得た。

[0080] [実施例6] (硫酸使用)

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でODS (Gelest社製：純度95%) 8.1g (20mmol) を仕込み、THF 41.2gを加えて希釈した。その溶液に純水0.63g (35mmol) と0.1N硫酸 0.10g (硫酸0.01mmol、水5mmol) を加え攪拌して、室温で3日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：0%、2量体：10.9%、3量体：46.9%、4量体以上：42.2%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000mLの四つ口フラスコに、室温でソルベッソ150（エクソンモービル社製）960gを仕込み、前記オリゴマー溶液40gを加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Fを得た。

[0081] A-2 有機酸を触媒として使用する例

[実施例7] (p-トルエンスルホン酸使用)

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でODS（Gelest社製：純度95%）8.1g（20mmol）を仕込み、THF 41.2gを加えて希釈した。その溶液に純水0.63g（35mmol）と0.1N p-トルエンスルホン酸 0.10g（p-トルエンスルホン酸 0.01mmol）、水5mmol）を加え攪拌して、室温で3日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：0%、2量体：11.5%、3量体：48.9%、4量体以上：39.7%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000mLの四つ口フラスコに、室温でソルベッソ150（エクソンモービル社製）960gを仕込み、前記オリゴマー溶液40gを加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Gを得た。

[0082] [実施例8] (トリフロロ酢酸使用)

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でODS（Gelest社製：純度95%）8.1g（20mmol）を仕込み、THF 41.2gを加えて希釈した。その溶液に純水0.53g（30mmol）と0.1N トリフロロ酢酸0.20g（トリフロロ酢酸0.02mmol、水10mmol）を加え攪拌して、室温で27日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：10.5%、2量体：6.1%、3量体：42.0%、4量体以上：41.5%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000m l の四つ口フラスコに、室温でソルベッソ150（エクソンモービル社製）960gを仕込み、前記オリゴマー溶液40gを加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Hを得た。

[0083] A-3 固体酸を触媒として使用する例

[実施例9] (反応時間4日間)

1) オリゴマー溶液合成

100m l の四つ口フラスコに、室温でODS（Gelest社製：純度95%）8.1g（20mmol）を仕込み、THF 41.2gを加えて希釈した。その溶液に純水0.72g（40mmol）とnafion（登録商標、デュポン社製パフルオロスルホン酸／PTFEコポリマー（H⁺型））：0.20gを加え攪拌して、室温で4日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、单量体：0%、2量体：18.2%、3量体：48.7%、4量体以上：33.1%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000m l の四つ口フラスコに、室温でトルエン：960gを仕込み、前記オリゴマー溶液から濾過によりnafionを除いた濾液40gを加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Iを得た。

[0084] A-4 オリゴマー濃度の異なる例

[実施例10-1] (反応時間55日間、標準濃度)

1) オリゴマー溶液合成

100m l の四つ口フラスコに、室温でODS（Gelest社製：純度95%）8.1g（20mmol）を仕込み、THF 41.2gを加えて希釈した。その溶液に純水0.53g（29mmol）と0.05N塩酸0.20g（塩化水素0.01mmol、水11mmol）を加え攪拌して、室温で55日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、单量体：0%、2量体：9.3%、3量体：46.6%、4量体以上：44.1%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000m l の四つ口フラスコに、室温でソルベッソ150（エクソンモービル社製）480g を仕込み、前記オリゴマー溶液20g を加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液J-1を得た。

[0085] [実施例10-2] (標準濃度×1/4)

1000m l の四つ口フラスコに、室温でソルベッソ150（エクソンモービル社製）495g を仕込み、実施例10-1の工程1) で得たオリゴマー溶液5g を加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液J-2を得た。

[0086] [実施例10-3] (標準濃度×1/10)

1000m l の四つ口フラスコに、室温でソルベッソ150（エクソンモービル社製）495g を仕込み、実施例10-1の工程1) で得たオリゴマー溶液2g を加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液J-3を得た。

[0087] A-5 長期保存した例

[実施例11-1] (標準、反応時間18日間)

1) オリゴマー溶液合成

100m l の四つ口フラスコに、室温でODS（Gel est社製：純度95%）8.1g（20mmol）を仕込み、THF 41.2g を加えて希釈した。その溶液に純水0.53g（29mmol）と0.1N塩酸0.20g（塩化水素0.02mmol、水11mmol）を加え攪拌して、室温で18日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：0%、2量体：9.5%、3量体：46.6%、4量体以上：43.9%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000m l の四つ口フラスコに、室温でソルベッソ150（エクソンモービル社製）960g を仕込み、前記オリゴマー溶液40g を加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液K-1を得た。

[0088] [実施例11-2] (1ヶ月保管)

実施例11-1で得た有機薄膜形成溶液K-1を、常温環境において高密

度ポリエチレン容器で1ヶ月保管し、均一な有機薄膜形成溶液K-2とした。

[0089] A-6 反応溶媒を変更した例

[実施例12] (反応溶媒としてメチルイソブチルケトンを使用)

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でODS (G e l e s t 社製：純度95%) 8.1g (20mmol) を仕込み、メチルイソブチルケトン 41.2g を加えて希釀した。その溶液に純水 0.53g (29mmol) と 0.1N 塩酸 0.20g (塩化水素0.02mmol、水11mmol) を加え攪拌して、室温で1日間反応させた。

この反応液は、均一な溶液ではなく、溶解しない結晶を含むスラリー状であり、GPC分析した結果、単量体：10%、2量体：33%、3量体：42%、4量体以上：16%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000mLの四つ口フラスコに、室温でトルエン：960g を仕込み、前記スラリー溶液40g を加え攪拌し、有機薄膜形成溶液Lを調製したが、不溶解物を含む不均一溶液であった。

[0090] [実施例13] (反応溶媒としてシクロペンチルメチルエーテルを使用)

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でODS (G e l e s t 社製：純度95%) 8.1g (20mmol) を仕込み、シクロペンチルメチルエーテル 41.2g を加えて希釀した。その溶液に純水 0.53g (29mmol) と 0.1N 塩酸 0.20g (塩化水素0.02mmol、水11mmol) を加え攪拌して、室温で13日間反応させた。

この反応液は、均一な溶液ではなく、溶解しない結晶を含むスラリー状であり、GPC分析した結果、単量体：20%、2量体：36%、3量体：24%、4量体以上：20%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000m l の四つ口フラスコに、室温でトルエン：960g を仕込み、前記スラリー溶液40g を加え攪拌し、有機薄膜形成溶液Mを調製したが、不溶解物を含む不均一溶液であった。

[0091] [実施例14] (反応溶媒としてジエトキシエタンを使用)

1) オリゴマー溶液合成

100m l の四つ口フラスコに、室温でODS (Gelest社製：純度95%) 8.1g (20mmol) を仕込み、1,2-ジエトキシエタン41.2g を加えて希釈した。その溶液に純水 0.53g (29mmol) と0.1N塩酸 0.20g (塩化水素0.02mmol、水11mmol) を加え攪拌して、室温で2日間反応させてオリゴマー溶液を得た。

この反応液は、均一な溶液ではなく、溶解しない結晶を含むスラリー状であり、GPC分析した結果、単量体：30%、2量体：31%、3量体：23%、4量体以上：16% (相対面積比) であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000m l の四つ口フラスコに、室温でトルエン：960g を仕込み、前記スラリー溶液40g を加え攪拌し、有機薄膜形成溶液Nを調製したが、不溶解物を含む不均一溶液であった。

[0092] B HDSを原料とした有機薄膜形成用溶液

[実施例15] (触媒として無機酸使用、反応時間4日間)

1) オリゴマー溶液合成

100m l の四つ口フラスコに、室温でHDS (Gelest社製：純度95%) 7.3g (20mmol) を仕込み、THF 42.0g を加えて希釈した。その溶液に純水 0.53g (29mmol) と0.1N塩酸0.20g (塩化水素0.02mmol、水11mmol) を加え攪拌して、室温で4日間反応させてオリゴマー溶液を得た。

[0093] C FASを原料とした有機薄膜形成用溶液

C-1 無機酸を触媒として使用する例

[実施例 16] (FAS-9、反応時間 2 日間)

1) オリゴマー溶液合成

100mL の四つ口フラスコに、室温で FAS-9 (Gelast 社製：純度 95%) 8.1g (21mmol) を仕込み、THF 41.2g を加えて希釈した。その溶液に純水 0.54g (30mmol) と 0.1N 塩酸 0.21g (塩化水素 0.02mmol、水 12mmol) を加え攪拌して、室温で 2 日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液を GPC 分析した結果、単量体：14.3%、2 量体：51.6%、3 量体：28.1%、4 量体以上：5.9% (相対面積比) であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000mL の四つ口フラスコに、室温で HE-7300 (住友スリーエム社製) : 960g を仕込み、前記オリゴマー溶液 40g を加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液 O を得た。

[0094] [実施例 17] (FAS-9、反応時間 20 日間)

1) オリゴマー溶液合成

100mL の四つ口フラスコに、室温で FAS-9 (Gelast 社製：純度 95%) 8.1g (21mmol) を仕込み、THF 41.2g を加えて希釈した。その溶液に純水 0.54g (30mmol) と 0.1N 塩酸 0.21g (塩化水素 0.02mmol、水 12mmol) を加え攪拌して、室温で 20 日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液を GPC 分析した結果、単量体：0%、2 量体：31.8%、3 量体：41.9%、4 量体以上：26.3% (相対面積比) であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000mL の四つ口フラスコに、室温でパーフロロヘキシルメチルエーテル (HE-7300、住友スリーエム社製) : 960g を仕込み、前記オリゴマー溶液 40g を加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液 P を得た。

[0095] [実施例 18] (FAS-9、水を增量、反応時間 8 日間)

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でFAS-9（Gelast社製：純度95%）8.1g（21mmol）を仕込み、THF 40.8gを加えて希釈した。その溶液に純水 0.92g（51mmol）と0.1N塩酸 0.21g（塩化水素0.02mmol、水12mmol）を加え攪拌して、室温で8日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：0.2%、2量体：28.9%、3量体：41.1%、4量体以上：29.8%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000mLの四つ口フラスコに、室温でHE-7300（住友スリーエム社製）：960gを仕込み、前記オリゴマー溶液40gを加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Qを得た。

[0096] [実施例19] （FAS-13、反応時間4日間）

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でFAS-13（Gelast社製：純度95%）7.3g（20mmol）を仕込み、THF 42.0gを加えて希釈した。その溶液に純水 0.54g（30mmol）と0.1N 塩酸 0.20g（塩化水素0.02mmol、水12mmol）を加え攪拌して、室温で4日間反応させてオリゴマー溶液を得た。

[0097] C-2 固体酸を触媒として使用する例

[実施例20] （反応時間4日間）

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でFAS-9（Gelast社製：純度95%）8.1g（21mmol）を仕込み、THF 40.8gを加えて希釈した。その溶液に純水 0.76g（42mmol）とnafion：0.20gを加え攪拌して、室温で4日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：0%、2量体：18.2%、3量体：48.7%、4量体以上：33.1%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000m l の四つ口フラスコに、室温で H F E - 7300 (住友スリーエム社製) : 960 g を仕込み、前記オリゴマー溶液から濾過により n a f i o n を除いた濾液 40 g を加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液 Rを得た。

[0098] D オリゴマーを原料とした薄膜形成用塗布液

[実施例 21] (F A S 系オリゴマーを使用する例)

1) アルカリ触媒による未加水分解オリゴマー溶液の合成

50m l の四つ口フラスコに、室温で F A S - 9 (G e l e s t 社製: 純度 95%) 3.2 g (8mmol) を仕込み、T H F 16.3 g を加えて希釈した。その溶液に 0.2 N - N a O H 0.02 g (0.004mmol) を加え攪拌して、室温で 7 日間反応させて未加水分解オリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液を G P C 分析した結果、单量体: 54.5%、2 量体: 28.4%、3 量体: 11.7%、4 量体以上: 5.3% (相対面積比) であった。

2) 酸触媒による未加水分解オリゴマーから加水分解オリゴマー溶液の合成

50m l の四つ口フラスコに、前記アルカリ縮合で合成した未加水分解オリゴマー溶液 10 g に 0.1 N 塩酸 0.06 g (0.006mmol) と純水 0.1 g (5.6mmol) を加え攪拌して、室温で 8 日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液を G P C 分析した結果、单量体: 2.3%、2 量体: 46.5%、3 量体: 36.6%、4 量体以上: 14.6% (相対面積比) であった。

3) 薄膜形成溶液の調整

300m l の四つ口フラスコに、室温で H F E - 7300 (住友スリーエム社製) : 240 g を仕込み、前記オリゴマー溶液 10 g を加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液 Sを得た。

[0099] [実施例 22] (O D S 系オリゴマーを使用する例)

1) アルカリ触媒による未加水分解オリゴマー溶液の合成

100m l の四つ口フラスコに、室温でODS (G e l e s t 社製：純度95%) 10.0 g (25mmol) を仕込み、THF 40.0 g を加えて希釈した。その溶液に0.2N-NaOH 0.20 g (0.04mmol) を加え攪拌して、室温で30日間反応させて未加水分解オリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：49.6%、2量体：26.8%、3量体：7.9%、4量体：2.5%、5量体以上：13.2%（相対面積比）であった。

2) 酸触媒による未加水分解オリゴマーから加水分解オリゴマー溶液の合成

50m l の四つ口フラスコに、前記アルカリ縮合で合成した未加水分解オリゴマー溶液8.1 g とTHF 1.8 g を混合し、その溶液に0.1N 塩酸0.1 g（塩化水素0.1mmol、水6mmol）と純水0.1 g (5.6mmol) を加え攪拌して、室温で8日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：0.9%、2量体：29.0%、3量体：35.6%、4量体以上：21.3%、5量体以上：13.1%（相対面積比）であった。

3) 薄膜形成溶液の調整

2000m l の四つ口フラスコに、室温でトルエン：960 g を仕込み、前記オリゴマー溶液40 g を加え攪拌し、均一な有機薄膜形成溶液Tを得た。

[0100] E 比較例

[比較例1] (OH基のない2量体の例)

1) オリゴマー溶液合成（アルカリ縮合）

100m l の四つ口フラスコに、室温でODS (G e l e s t 社製：純度95%) 10.0 g (25mmol) を仕込み、THF 40.0 g を加えて希釈した。その溶液に0.2N-NaOH 0.20 g (0.04mmol) を加え攪拌して、室温で30日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：49.6%、2量体：26.8%、3量体：7.9%、4量体：2.5%、5量体以上：13.2%

(相対面積比) であった。

この反応液から成分を分離して、全加水分解性基がメトキシ基（OH基のない）の2量体及び3量体を得た。

2) 薄膜形成溶液の調整

100mLの四つ口フラスコに、室温でODS（Gel est社製：純度95%）から合成したODS-2量体（パーメトキシ体）1.0g（1.3mmol）を仕込み、トルエン 199gを加えて溶解し、有機薄膜形成溶液aを得た。

[0101] [比較例2] (OH基のない3量体の例)

100mLの四つ口フラスコに、比較例1において得たODS-3量体（パーメトキシ体）0.5g（0.5mmol）を仕込み、トルエン 99gを加えて溶解し、有機薄膜形成溶液bを得た。

[0102] [比較例3] (ODSを原料とし、アルカリを触媒として使用した例)

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でODS（Gel est社製：純度95%）10.0g（25mmol）を仕込み、THF 40.0gを加えて希釈した。その溶液に0.2N-NaOH 0.20g（0.04mmol）を加え攪拌して、室温で30日間反応させてオリゴマー溶液を得た。このオリゴマー溶液をGPC分析した結果、単量体：49.6%、2量体：26.8%、3量体：7.9%、4量体：2.5%、5量体以上：13.2%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

2000mLの四つ口フラスコに、室温でトルエン：960gを仕込み、前記オリゴマー溶液40gを加え攪拌し、有機薄膜形成溶液cを得た。

[0103] [比較例4-1] (触媒としてテトラブトキシチタンを使用、標準濃度)

1) 有機薄膜形成用補助剤の調製

200mLの四つ口フラスコに、室温でODS（Gel est社製：純度95%）16.5g（43.0mmol）を仕込み、テトラブトキシチタン

(日本曹達製) 5. 65 g (16. 4 mmol) を加え、ソルベッソ 150 (エクソンモービル社製) 76. 1 g を加えて希釈した。この溶液に 25°C で蒸留水 1. 7 g を加え、室温で 24 時間反応させて有機薄膜形成用補助剤を得た。

2) 希釈前の有機薄膜形成溶液の調製

1000 ml の四つ口フラスコに、室温で ODS (Gelest 社製：純度 95%) 81. 0 g (200 mmol) を仕込み、前記有機薄膜形成用補助剤 0. 31 g を加え、ソルベッソ 150 (エクソンモービル社製) 415 g を加えて希釈した。この溶液に蒸留水 3. 7 g を加え、室温で 10 日間反応させて希釈前の有機薄膜形成溶液を得た。

3) 薄膜形成溶液の調製

1000 ml の四つ口フラスコに、室温でソルベッソ 150 (エクソンモービル社製) 480 g を仕込み、前記希釈前の有機薄膜形成溶液 20 g を加え攪拌し、有機薄膜形成溶液 d-1 を得た。

[0104] [比較例 4-2] (標準濃度 × 1/4)

1000 ml の四つ口フラスコに、室温でソルベッソ 150 (エクソンモービル社製) 495 g を仕込み、比較例 4-1 の工程 2) で得た希釈前の有機薄膜形成溶液 5 g を加え攪拌し、有機薄膜形成溶液 d-2 を得た。

[0105] [比較例 4-3] (標準濃度 × 1/10)

1000 ml の四つ口フラスコに、室温でソルベッソ 150 (エクソンモービル社製) 498 g を仕込み、比較例 4-1 の工程 2) で得た希釈前の有機薄膜形成溶液 2 g を加え攪拌し、有機薄膜形成溶液 d-3 を得た。

[0106] [比較例 5] (反応溶媒としてメタノールを使用)

1) オリゴマー溶液合成

100 ml の四つ口フラスコに、室温で ODS (Gelest 社製：純度 95%) 8. 1 g (20 mmol) を仕込み、メタノール 41. 2 g を加えて希釈した。その溶液に純水 0. 53 g (29 mmol) と 0. 1 N 塩酸 0. 20 g (塩化水素 0. 02 mmol、水 11 mmol) を加え攪拌

して、室温で1日間反応させた。

この反応液は、均一な溶液ではなく、溶解しない結晶を含むスラリー状であり、GPC分析した結果、単量体：85%、2量体：15%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000mLの四つ口フラスコに、室温でトルエン：960gを仕込み、前記スラリー溶液40gを加え攪拌し、有機薄膜形成溶液eを調製したが、不溶解物を含む不均一溶液であった。

[0107] [比較例6] (反応溶媒としてアニソールを使用)

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でODS (Gelest社製：純度95%) 8.1g (20mmol) を仕込み、アニソール 41.2g を加えて希釈した。その溶液に純水 0.53g (29mmol) と 0.1N 塩酸 0.20g (塩化水素0.02mmol、水11mmol) を加え攪拌して、室温にて13日間反応させた。

この反応液は、均一な溶液ではなく、溶解しない結晶を含むスラリー状であり、GPC分析した結果、単量体：75%、2量体：8%、3量体：3%、4量体以上：14%（相対面積比）であった。

2) 薄膜形成溶液の調整

1000mLの四つ口フラスコに、室温でトルエン：960gを仕込み、前記スラリー溶液40gを加え攪拌し、有機薄膜形成溶液fを調製したが、不溶解物を含む不均一溶液であった。

[0108] I I 有機薄膜形成

前洗浄として純水及びアルコールで超音波洗浄を行い、更にUVオゾン処理をした基板を前記有機薄膜形成溶液に所定の時間浸漬し、その後引き上げて有機溶媒で超音波洗浄を行い、60°Cで10分間乾燥し、有機薄膜の形成を行った。

[0109] I I I 有機薄膜の評価 (接触角測定結果)

以下に示す方法にて有機金属薄膜を評価した。

各試料の表面にマイクロシリジから水、又は、テトラデカン（以下、「TD」と略す。）を $5\mu\text{l}$ 滴下した後、60秒後に、接触角測定器（360S型：エルマ社製）を用いて接触角を測定した。

その結果を表1（実施例）及び表2（比較例）に示す。

[0110] [表1]

表1 実施例

実施 例	有機薄膜形成溶液				基板	浸漬時間 (min)	接触角 (°)	
	種類	原料	触媒	反応溶媒			水	TD
1	A	ODS	塩酸	THF	OA-10	1	110	43
2	B	ODS	塩酸	THF	OA-10	1	110	43
2	B	ODS	塩酸	THF	Si	3	110	41
3	C	ODS	塩酸	THF	OA-10	1	110	43
4	D	ODS	塩酸	THF	OA-10	3	108	43
5	E	ODS	塩酸	THP	Si	3	107	39
5	E	ODS	塩酸	THP	OA-10	1	109	41
6	F	ODS	硫酸	THF	OA-10	3	106	41
7	G	ODS	p-TSA	THF	OA-10	3	107	40
8	H	ODS	CF ₃ COOH	THF	OA-10	3	107	41
9	I	ODS	nafion	THF	OA-10	3	108	37
10-1	J-1	ODS	塩酸	THF	OA-10	1	107	44
10-2	J-2	ODS	塩酸	THF	OA-10	1	108	44
10-3	J-3	ODS	塩酸	THF	OA-10	1	108	44
11-1	K-1	ODS	塩酸	THF	OA-10	1	110	43
11-2	K-2	ODS	塩酸	THF	OA-10	1	108	41
12	L	ODS	塩酸	MIBK	Si	1	103	39
12	L	ODS	塩酸	MIBK	Si	3	106	41
13	M	ODS	塩酸	CPME	OA-10	3	106	41
14	N	ODS	塩酸	1,2-DEE	Si	3	107	40
14	N	ODS	塩酸	1,2-DEE	OA-10	3	111	43
16	O	FAS-9	塩酸	THF	OA-10	10	96	65
17	P	FAS-9	塩酸	THF	Si	10	100	67
17	P	FAS-9	塩酸	THF	SUS304	10	102	63
17	P	FAS-9	塩酸	THF	Ni	10	106	60
18	Q	FAS-9	塩酸	THF	OA-10	10	96	66
20	R	FAS-9	nafion	THF	OA-10	1	94	67
21	S	FAS-OL	塩酸	THF	OA-10	10	95	65
22	T	ODS-OL	塩酸	THF	OA-10	3	108	42

[0111]

[表2]

表2 比較例

比較 例	種類	有機薄膜形成溶液			基板	浸漬時間 (min)	接触角(°)	
		原料	触媒	反応溶媒			水	T D
1	a	ODS	-	-	OA-10	5	70	16
2	b	ODS	-	-	OA-10	5	57	8
3	c	ODS	NaOH	THF	OA-10	5	60	11
4-1	d-1	ODS	-	-	OA-10	1	106	39
4-2	d-2	ODS	-	-	OA-10	1	92	31
4-3	d-3	ODS	-	-	OA-10	1	83	22
5	e	ODS	塩酸	MeOH	Si	1	90	38
6	f	ODS	塩酸	アニソール	OA-10	3	93	31

略語の説明

OA-10：無アルカリガラス

Si：シリコンウエハ

SUS304：ステンレススティール

Ni：ニッケル板

MIBK：メチルイソブチルケトン

CPME：シクロペンチルメチルエーテル

1, 2-DEE：1, 2-ジエトキシエタン

p-TSA：p-トルエンスルホン酸

FAS-OL：FAS-9のオリゴマー加水分解物

ODS-OL：ODSのオリゴマー加水分解物

[0112] IV GPC及びHPLCによる組成分析

IV-1 THF使用の場合

1) オリゴマー溶液合成

100mLの四つ口フラスコに、室温でODS (Gelest社製：純度95%) 8.1g (20mmol) を仕込み、THF 41.2gを加えて希釈した。その溶液に純水 0.53g (29mmol) と0.1N塩酸 0.20g (塩化水素0.02mmol、水11mmol) を加え攪拌して、室温で4日間反応させてオリゴマー溶液を得た。

2) GPC分析条件と分析結果

<分析条件>

カラム：昭和電工（株）製 Shodex KF-802 $\phi 8\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ 、排除限界分子量 5000、

オーブン：35°C、検出器：RI、溶離液：THF、流速 1.0 mL/min

<分析結果>

上記オリゴマー反応液を THF で 25 倍希釈し、 $5.0\text{ }\mu\text{L}$ を分析に用いた。

結果、単量体：3.9%、2 量体：22.3%、3 量体：43.2%、4 量体以上：30.6%（相対面積比）であった。結果を図 1 に示す。

[0113] 3) 逆相 HPLC 分析条件と分析結果

<分析条件>

カラム：関東化学（株）製 MightySil RP-18 150-4.6 ($5\text{ }\mu\text{m}$)、

オーブン：30°C、検出器：RI、溶離液： $\text{CH}_3\text{CN} : \text{THF} = 55 : 45$ 、流速 1.1 mL/min

<分析結果>

上記オリゴマー反応液を THF で 25 倍希釈し、 $10.0\text{ }\mu\text{L}$ を分析に用いた。結果を図 2 に示す。（同じ重合度のものでも、加水分解度が高い成分ほど溶出時間が早い）

産業上の利用可能性

[0114] 本発明の有機薄膜形成用溶液を使用することにより、種々の材質からなる基板上に、不純物が少ない緻密な单分子膜又は有機薄膜を迅速（1 分程度）に形成することができる。

また、本発明の有機薄膜形成用溶液は、室温で 1 ヶ月以上保存しても安定である。

さらに、本発明の有機薄膜形成用溶液は、チタンアルコキシドを触媒として加水分解縮合を行う従来法（比較例 4）に比して、薄い濃度でも良好な有機薄膜を形成することができる。

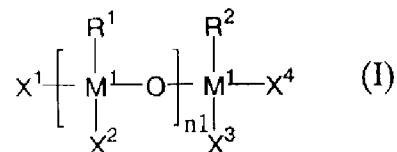
[0115] 本発明により作製した有機薄膜形成用溶液は、電化製品、自動車、産業機

器、鏡、眼鏡レンズ等の耐熱性、耐候性、耐摩耗性超薄膜コーティングを必要とする機器や、電気デバイス用等の設計パターンの形成に好適に適用できる。その他、金型などの離型剤としても有用である。

請求の範囲

[1] (A) 式 (I)

[化1]



(式中、

R^1 及び R^2 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、夫々独立して、 R^1 、 R^2 、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のすべてが、 R^1 又は R^2 ではない。

n_1 が 2 以上の場合、 R^1 同士及び X^2 同士は、同一又は相異なっていてもよい。

X^1 と X^4 は、いっしょになって酸素原子となり、 M^1 と酸素原子が交互に結合した環を形成していてもよい。

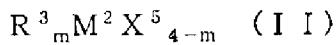
M^1 は Si、Ge、Sn、Ti 及び Zr からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表す。

n_1 は 1 以上の整数を表す。)

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物（ただし、少なくとも 1 種の有機金属化合物は水酸基を有する）、及び、

(B) 式 (II)

[化2]



(式中、

R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 のハロゲン化炭化水素基を表す。

M^2 は、Si、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

X^5 は、水酸基又は加水分解性基を表す。

m は、1～3の整数を表す)

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を含有し、

$40 \leq [(A) / (A + B)] \times 100 \leq 100$ (質量%)、及び

$0 \leq [(B) / (A + B)] \times 100 \leq 60$ (質量%)

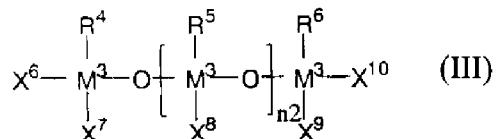
であることを特徴とする有機薄膜形成用溶液。

[2] n_1 が1～4の整数であることを特徴とする請求項1記載の有機薄膜形成用溶液。

[3] 式(I)で表される有機金属化合物中、 $n_1 = 1$ の有機金属化合物に対する $n_1 = 2$ の有機金属化合物の質量比が0.5よりも大きいことを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

[4] 式(III)

[化3]



(式中、

R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} は、それぞれ独立して、 R^4 ～ R^6 のいずれか、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} はすべて、 R^4 ～ R^6 のいずれかであることはなく、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} のうち、少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基を表す。

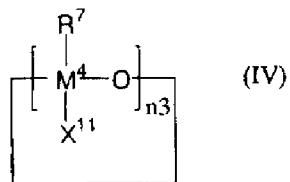
n_2 が2以上の場合、 R^5 同士及び X^8 同士は、同一又は相異なっていてよい。

M^3 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n_2 は0又は1以上の整数を表す)

で表される少なくとも1種の有機金属化合物、及び、式(IV)

[化4]



(式中、

R^7 は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^{11} は、 R^7 、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^{11} のすべてが R^7 であることはなく、 X^{11} のうち、少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基を表す。

R^7 同士及び X^{11} 同士は、同一又は相異なっていてよい。

M^4 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n_3 は2以上の整数を表す)

で表される少なくとも1種の環状有機金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

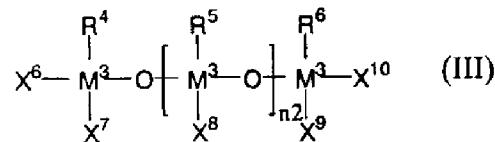
[5] 式(III)において n_2 が0～3の整数であり、式(IV)において n_3 が2～5の整数であることを特徴とする請求項4に記載の有機薄膜形成用溶液。

[6] 式(I)で表される有機金属化合物中、式(III)で表される有機金属化

合物及び式（IV）で表される環状有機金属化合物の合計量が30～95質量%であることを特徴とする請求項4又は5に記載の有機薄膜形成用溶液。

[7] 式（III）

[化5]



（式中、

R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} は、それぞれ独立して、 R^4 ～ R^6 のいずれか、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} はすべて、 R^4 ～ R^6 のいずれかであることはなく、 X^6 、 X^7 、 X^8 、 X^9 及び X^{10} のうち、少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基を表す。

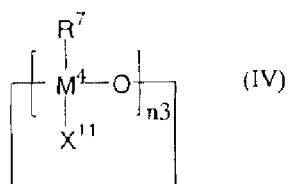
n_2 が2以上の場合、 R^5 同士及び X^8 同士は、同一又は相異なっていてよい。

M^3 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n_2 は0又は1以上の整数を表す。）

で表される少なくとも1種の有機金属化合物、及び、式（IV）

[化6]



（式中、

R^7 は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^{11} は、 R^7 、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^{11} のすべてが R^7 であることはなく、 X^{11} のうち、少なくとも1つは水酸基を表し、かつ、少なくとも1つは加水分解性基を表す。

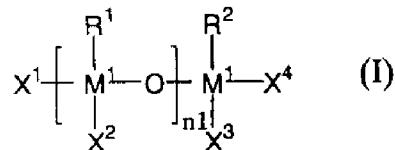
R^7 同士及び X^{11} 同士は、それぞれ同一又は相異なっていてもよい。

M^4 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

n_3 は2以上の整数を表す)

で表される少なくとも1種の環状有機金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物を含有することを特徴とする有機薄膜形成用溶液。

- [8] 式(I I I)において n_2 が0～3の整数であり、式(I V)において n_3 が2～5の整数であることを特徴とする請求項7に記載の有機薄膜形成用溶液。
- [9] 式(I)
- [化7]



(式中、

R^1 及び R^2 は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、夫々独立して、 R^1 、 R^2 、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のすべてが、 R^1 又は R^2 ではない。

n_1 が2以上の場合、 R^1 同士及び X^2 同士は、同一又は相異なっていてよい。

X^1 と X^4 は、いっしょになって酸素原子となり、 M^1 と酸素原子が交互に結合

した環を形成していてもよい。

M^1 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

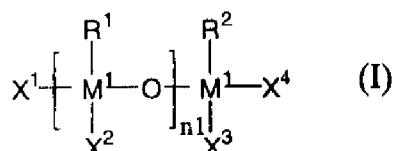
n_1 は1以上の整数を表す。)

で表される少なくとも1種の有機金属化合物（ただし、少なくとも1種の有機金属化合物は水酸基を有する）中、式（III）で表される有機金属化合物及び式（IV）で表される環状有機金属化合物の合計量が30～95質量%であることを特徴とする請求項7又は8に記載の有機薄膜形成用溶液。

[10] 式（III）で表される有機金属化合物及び式（IV）で表される環状有機金属化合物の混合物中、式（IV）で表される環状有機金属化合物が主成分であることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

[11] 式（I）

[化8]



（式中、

R^1 及び R^2 は、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数1～30のハロゲン化炭化水素基を表す。

X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、夫々独立して、 R^1 、 R^2 、水酸基又は加水分解性基を表す。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 のすべてが、 R^1 又は R^2 ではない。 R^1 同士及び X^2 同士は、それぞれ同一又は相異なっていてもよい。

X^1 と X^4 は、一緒になって酸素原子となり、 M^1 と酸素原子が交互に結合した環を形成していてもよい。

M^1 はSi、Ge、Sn、Ti及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表す。

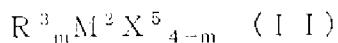
n_1 は 1 以上の整数を表す。)

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物（ただし、少なくとも 1 種の有機金属化合物は水酸基を有する）を含有し、式（I）で表される有機金属化合物中、 $n_1 = 1$ の有機金属化合物に対する $n_1 = 2$ の有機金属化合物の質量比が 0.5 よりも大きいことを特徴とする有機薄膜形成用溶液。

[12] n_1 が 1 ~ 4 の整数であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の有機薄膜形成用溶液。

[13] 式（I I）

[化9]



（式中、

R^3 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 のハロゲン化炭化水素基を表す。

M^2 は、Si、Ge、Sn、Ti 及び Zr からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表す。

X^5 は、水酸基又は加水分解性基を表す。

m は、1 ~ 3 の整数を表す）

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を、脂肪族エーテル系溶媒又は脂肪族ケトン系溶媒中、水及び酸の存在下で加水分解及び縮合させる工程を有することを特徴とする有機薄膜形成用溶液の製造方法。

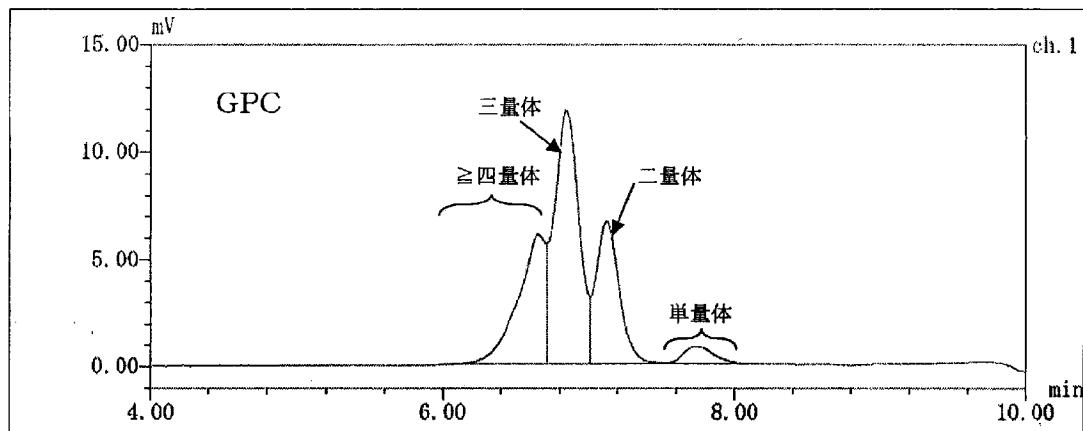
[14] 有機薄膜形成用溶液が請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液であることを特徴とする請求項 1 3 記載の製造方法。

[15] 脂肪族エーテル系溶媒が、テトラヒドロフラン又はテトラヒドロピランであることを特徴とする請求項 1 3 又は 1 4 記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法。

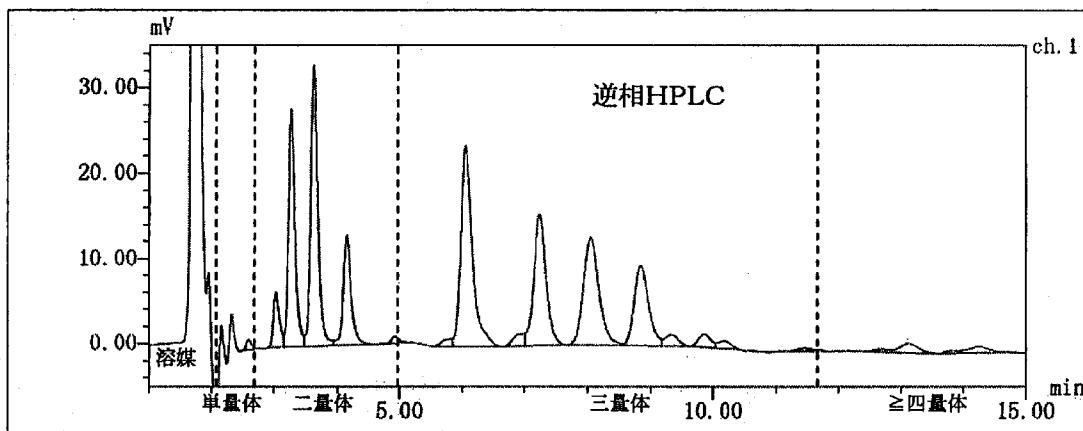
[16] 酸の pK_a 値が 0 以下であることを特徴とする請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法。

- [17] 酸が固体酸であることを特徴とする請求項 13～16 のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法。
- [18] 水の量が、式 (II) で表される有機金属化合物 1 モルに対して 0.1～2.0 モルであることを特徴とする請求項 13～17 のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法。
- [19] 加水分解及び縮合後、炭化水素系溶媒、フッ素系溶媒及びシリコン系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の溶媒を混合する工程を有することを特徴とする請求項 13～18 のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法。
- [20] 式 (II) で表される有機金属化合物の加水分解縮合体の濃度が、0.01～2.0 質量%となるように溶媒を混合することを特徴とする請求項 19 に記載の有機薄膜形成用溶液の製造方法。
- [21] 請求項 1～12 のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液を基材に接触させることにより得られる有機薄膜。
- [22] 有機薄膜が単分子膜であることを特徴とする請求項 21 に記載の有機薄膜。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/06 (2006.01)i, C07F7/18 (2006.01)i, C07F7/21 (2006.01)i, C08G77/14 (2006.01)i, C08G79/00 (2006.01)i, C09D183/00 (2006.01)i, C09D185/00 (2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F7/00-7/30, C08G77/00-77/62, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16, C09D1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2009</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2009</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2009</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-328004 A (JSR Corp.), 28 November, 2000 (28.11.00), Claims; Par. Nos. [0010], [0018], [0020], [0024], [0026] to [0037], [0043] to [0047]; examples (Family: none)	1-22
X A	JP 2004-165401 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims; Par. Nos. [0014] to [0022], [0027], [0035]; examples & US 2004/0235971 A1 & EP 1580804 A1 & WO 2004/044972 A1	1-18, 21, 22 19, 20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 May, 2009 (19.05.09)

Date of mailing of the international search report

02 June, 2009 (02.06.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000763

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-292048 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 November, 1998 (04.11.98), Claims; Par. Nos. [0006] to [0015]; examples (Family: none)	1-18, 21, 22 19, 20
X A	JP 2006-70078 A (Tokuyama Corp.), 16 March, 2006 (16.03.06), Claims; Par. Nos. [0023] to [0027], [0039], [0043]; examples (Family: none)	1-16, 18, 21, 22 17, 19, 20
X A	JP 2008-19285 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 January, 2008 (31.01.08), Claims; Par. Nos. [0036], [0047] to [0051], [0068] to [0070]; examples (Family: none)	1-16, 18, 21, 22 17, 19, 20
X A	JP 2007-91873 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 12 April, 2007 (12.04.07), Claims; Par. Nos. [0028] to [0031]; examples (Family: none)	1-16, 18, 21, 22 17, 19, 20
X A	JP 2007-326848 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 December, 2007 (20.12.07), Claims; Par. Nos. [0002], [0011] to [0017]; examples (Family: none)	1-14, 16-18, 21, 22 15, 19, 20,
X A	JP 9-71654 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), Claims; Par. Nos. [0001] to [0031], [0038]; examples & US 5844060 A & EP 752441 A3 & DE 69608173 D & TW 430681 B	1-12 13-22
E, X E, A	JP 2009-73964 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 April, 2009 (09.04.09), Claims; Par. Nos. [0011] to [0032]; examples (Family: none)	1-16, 18, 21, 22 17, 19, 20
A	WO 2007/020781 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 February, 2007 (22.02.07), Claims; examples & KR 10-2008-0034887 A & CN 101243149 A	1-22
A	JP 2000-191787 A (General Electric Co.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims; Par. Nos. [0029], [0031]; examples & EP 1010714 A1 & DE 69930825 D	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000763

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/076064 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 18 September, 2003 (18.09.03), Claims; examples & EP 1484105 A1 & US 2005/0167004 A1 & CN 1638858 A	1-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G77/06(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C07F7/21(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i,
C08G79/00(2006.01)i, C09D183/00(2006.01)i, C09D185/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C07F7/00-7/30, C08G77/00-77/62, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16, C09D1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-328004 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.11.28, 特許請求の範囲、【0010】～【0037】、【0043】～【0047】、実施例（ファミリーなし）	1-22
X	JP 2004-165401 A (信越化学工業株式会社) 2004.06.10, 特許請求の範囲、【0014】～【0022】、【0027】、【0035】、実施例	1-18, 21,
A	【0043】～【0047】、実施例 & US 2004/0235971 A1 & EP 1580804 A1 & WO 2004/044972 A1	22 19, 20

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19. 05. 2009	国際調査報告の発送日 02. 06. 2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許序審査官（権限のある職員） 吉備永 秀彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 4 J 3972

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 10-292048 A (三菱化学株式会社) 1998.11.04, 特許請求の範囲、【0006】～【0015】、実施例 (ファミリーなし)	1-18, 21, 22
A		19, 20
X	JP 2006-70078 A (株式会社トクヤマ) 2006.03.16, 特許請求の範囲、【0023】～【0027】、【0039】、【0043】、実施例 (ファミリーなし)	1-16, 18, 21, 22
A		17, 19, 20
X	JP 2008-19285 A (積水化学工業株式会社) 2008.01.31, 特許請求の範囲、【0036】、【0047】～【0051】、【0068】～【0070】、実施例 (ファミリーなし)	1-16, 18, 21, 22
A		17, 19, 20
X	JP 2007-91873 A (日本曹達株式会社) 2007.04.12, 特許請求の範囲、【0028】～【0031】、実施例 (ファミリーなし)	1-16, 18, 21, 22
A		17, 19, 20
X	JP 2007-326848 A (日立化成工業株式会社) 2007.12.20, 特許請求の範囲、【0002】、【0011】～【0017】、実施例 (ファミリーなし)	1-14, 16- 18, 21, 22
A		15, 19, 20,
X	JP 9-71654 A (信越化学工業株式会社) 1997.03.18, 特許請求の範囲、【0001】～【0031】、【0038】、実施例	1-12
A	& US 5844060 A & EP 752441 A3 & DE 69608173 D & TW 430681 B	13-22
E, X	JP 2009-73964 A (積水化学工業株式会社) 2009.04.09, 特許請求の範囲、【0011】～【0032】、実施例 (ファミリーなし)	1-16, 18, 21, 22
E, A		17, 19, 20
A	WO 2007/020781 A1 (日産化学工業株式会社) 2007.02.22, 特許請求の範囲、実施例 & KR 10-2008-0034887 A & CN 101243149 A	1-22
A	JP 2000-191787 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2000.07.11, 特許請求の範囲、【0029】、【0031】、実施例 & EP 1010714 A1 & DE 69930825 D	1-22
A	WO 2003/076064 A1 (日本曹達株式会社) 2003.09.18, 特許請求の範囲、実施例 & EP 1484105 A1 & US 2005/0167004 A1 & CN 1638858 A	1-22