

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5793198号

(P5793198)

(45) 発行日 平成27年10月14日 (2015.10.14)

(24) 登録日 平成27年8月14日 (2015.8.14)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 B 13/14 (2006.01)	CO 1 B 13/14 A
CO 1 F 7/02 (2006.01)	CO 1 F 7/02 E
CO 1 G 23/047 (2006.01)	CO 1 G 23/047

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2013-539535 (P2013-539535)	(73) 特許権者	000004307
(86) (22) 出願日	平成24年10月18日 (2012.10.18)		日本曹達株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/006663		東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(87) 国際公開番号	W02013/057945	(74) 代理人	100107984
(87) 国際公開日	平成25年4月25日 (2013.4.25)		弁理士 廣田 雅紀
審査請求日	平成26年3月7日 (2014.3.7)	(72) 発明者	島田 幹也
(31) 優先権主張番号	特願2011-229218 (P2011-229218)		千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内
(32) 優先日	平成23年10月18日 (2011.10.18)	(72) 発明者	中本 憲史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2012-6171 (P2012-6171)	(72) 発明者	荒井 香太郎
(32) 優先日	平成24年1月16日 (2012.1.16)		千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社 千葉研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

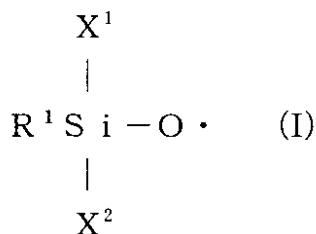
(54) 【発明の名称】 表面被覆処理した無機粉体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)

【化1】



10

(式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルキル基を表し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基又は $O-Si$ 結合のいずれかを表し、 \cdot は無機粉体側の原子との結合位置を示す。) で表される少なくとも一種の構成単位により形成された単分子膜で被覆された無機粉体であって、該単分子膜の少なくとも一部が結晶性を有する無機粉体。

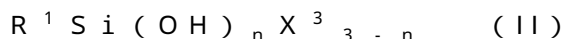
【請求項2】

 R^1 がオクタデシル基であることを特徴とする請求項1に記載の無機粉体。

【請求項3】

20

(A) 式 (II)



(式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を表し、 X^3 は加水分解性基を表し、 n は 1 ~ 3 のいずれかの整数を表す。) で表される少なくとも一種の化合物

(B) 10 ppm ~ 飽和濃度の水、及び

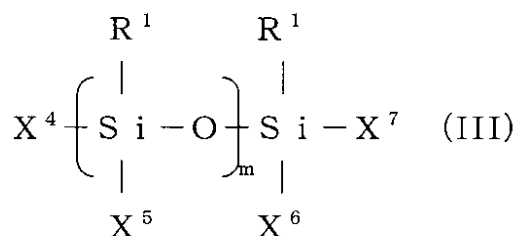
(C) 有機溶媒

を含有する有機薄膜形成溶液に、無機粉体を接触させることを特徴とする、少なくとも一部が結晶性の単分子膜で被覆された無機粉体の製造方法。

【請求項 4】

有機薄膜形成溶液に、さらに式 (III)

【化 2】



(式中、各 R^1 は、それぞれ独立して、式 (II) における R^1 と同じ置換基を表し、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は、それぞれ独立して水酸基または加水分解性基を表し、 X^4 と X^7 は、一緒になって酸素原子となり Si と酸素原子が交互に結合した環を形成していても良い。 m は 1 ~ 3 のいずれかの整数を表す。) で表される少なくとも一種の化合物、を含有する請求項 3 に記載の無機粉体の製造方法。

【請求項 5】

有機薄膜形成溶液中、式 (II) で表される化合物の含有量が、0.01 質量% 以上であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の無機粉体の製造方法。

【請求項 6】

有機溶媒が炭化水素系溶媒、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 種の溶媒であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の無機粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィラー等として有用な表面被覆処理した無機粉体に関する。特に、有機ケイ素化合物由来の単分子膜により表面被覆処理した無機粉体に関する。

本願は、2011 年 10 月 18 日に出願された日本国特許出願第 2011 - 229218 号及び 2012 年 1 月 16 日に出願された日本国特許出願第 2012 - 006171 号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

従来から、ガラス、金属、プラスチック、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、含フッ素シラン系界面活性剤をコーティングすることが行われてきた(特許文献 1 ~ 6)。

また、特に電気デバイス等の設計における微細なパターンニング等の分野においては、不純物の少ない緻密な単分子膜を迅速に形成する技術の開発が要望されており、フッ素を含有しないアルコキシシラン系の界面活性剤も開発されてきた(特許文献 7)。

【0003】

10

20

30

40

50

一方、従来から無機粉体等の粉体の表面を改質することも行われている。たとえば、ジメチコン、ハイドロジェンメチルポリシロキサン、パーフルオロアルキルジメチルメトキシシランなどのシラン系カップリング剤又は界面活性剤などのシリコーン類、パーフルオロアルキルリン酸ジエタノールアミン塩、パーフルオロアルキル基含有リン酸エステルなどのフッ素系化合物、ステアリン酸亜鉛などの脂肪酸金属石鹸、アシルグルタミン酸アルミニウムなどのアシル化アミノ酸誘導体、レシチン乃至その金属塩、リン酸トリエステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンなどが挙げられる（例えば、特許文献 8 ～ 18 等）。

【 0 0 0 4 】

更に、特許文献 19 には、単分子膜で被覆された微粒子について記載されているが、無機粉体の様に平面では無い基材上に結晶性の単分子膜が形成できる事は知られていなかった。同様に、無機粉体上に高被覆率で単分子膜を形成する方法も知られていなかった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開平 4 - 1 3 2 6 3 7 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 4 - 2 2 1 6 3 0 号公報

【 特許文献 3 】 特開平 4 - 3 6 7 7 2 1 号公報

【 特許文献 4 】 特開平 8 - 3 3 7 6 5 4 号公報

【 特許文献 5 】 特開平 1 1 - 2 2 8 9 4 2 号公報

【 特許文献 6 】 特開平 1 1 - 3 2 2 3 6 8 号公報

【 特許文献 7 】 W O 2 0 0 6 / 0 0 9 2 0 2 公報

【 特許文献 8 】 特開平 5 - 3 3 9 5 1 8 号公報

【 特許文献 9 】 特開 2 0 0 3 - 5 5 1 4 2 号公報

【 特許文献 1 0 】 特開 2 0 0 9 - 2 6 3 2 1 3 号公報

【 特許文献 1 1 】 特開昭 6 2 - 2 5 0 0 7 4 号公報

【 特許文献 1 2 】 特開平 1 0 - 1 6 7 9 3 1 号公報

【 特許文献 1 3 】 特開平 1 0 - 2 0 3 9 2 6 号公報

【 特許文献 1 4 】 特開平 1 1 - 3 3 5 2 2 7 号公報

【 特許文献 1 5 】 特許再公表 2 0 0 6 - 1 0 6 7 2 8 号公報

【 特許文献 1 6 】 特開 2 0 0 8 - 2 4 7 8 3 4 号公報

【 特許文献 1 7 】 特開平 0 9 - 1 3 6 8 1 5 号公報

【 特許文献 1 8 】 特開平 0 9 - 1 5 7 3 9 7 号公報

【 特許文献 1 9 】 特開 2 0 0 7 - 1 1 7 8 2 8

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、分散性、流動性、充填密度、摺動性、潤滑性、発液性、非接着性、耐酸性、耐アルカリ性、形状維持性能、保存安定性、安全性、溶剤や樹脂への親和性、生態親和性、分子認識能等の点で優れた特性を有する表面被覆処理した無機粉体を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、無機粉体をオクタデシルトリメトキシシランの加水分解物及び／又はそのオリゴマー等の有機ケイ素化合物由来の結晶性の単分子膜により表面被覆処理することにより、各種材料のフィラー等として、より優れた特性を有する無機粉体が見出され、本発明を完成するに至った。

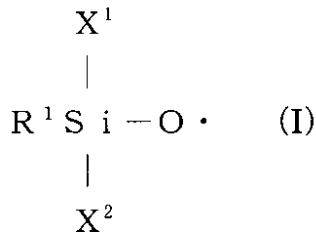
【 0 0 0 8 】

すなわち本発明は、

式 (1)

【 0 0 0 9 】

【化 1】



【0010】

10

(式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を表し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、水酸基、 OR^2 又は $O-Si$ 結合のいずれかを表し、 \cdot は無機粉体側の原子との結合位置を示す。) で表される少なくとも一種の構成単位により形成された単分子膜で被覆された無機粉体であって、該単分子膜の少なくとも一部が結晶性を有する無機粉体、及び

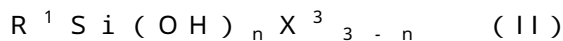
(2) R^1 がオクタデシル基であることを特徴とする上記 (1) に記載の無機粉体に関する。

【0011】

また、本発明は、

(3) (A) 式 (II)

20



(式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を表し、 X^3 は加水分解性基を表し、 n は 1 ~ 3 のいずれかの整数を表す。) で表される少なくとも一種の化合物

(B) 10 ppm ~ 飽和濃度の水、及び

(C) 有機溶媒

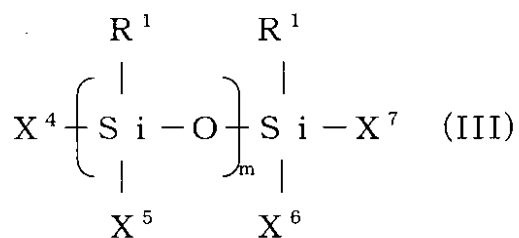
を含有する有機薄膜形成溶液に、無機粉体を接触させることを特徴とする、少なくとも一部が結晶性の単分子膜で被覆された無機粉体の製造方法、

(4) 有機薄膜形成溶液に、さらに式 (III)

【0012】

30

【化 2】



【0013】

40

(式中、各 R^1 は、それぞれ独立して、式 (II) における R^1 と同じ置換基を表し、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は、それぞれ独立して水酸基または加水分解性基を表し、 X^4 と X^7 は、一緒になって酸素原子となり Si と酸素原子が交互に結合した環を形成していても良い。 m は 1 ~ 3 のいずれかの整数を表す。) で表された少なくとも一種の化合物、を含有する (3) に記載の無機粉体の製造方法、

(5) 有機薄膜形成溶液中、式 (II) で表される化合物の含有量が、0.01 質量% 以上であることを特徴とする (3) 又は (4) に記載の無機粉体の製造方法、及び、

(6) 有機溶媒が炭化水素系溶媒、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 種の溶媒であることを特徴とする上記 (3) 又は (4) に記載の無機粉体の製造方法に関する。

50

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1はアルミナの滴定曲線を示す図である。

【図2】図2は六方晶の模式図である。

【図3】図3は、本発明の表面被覆処理粉体（E-7、E-8及びE-9）のIRスペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

1 無機粉体

本発明において、表面被覆処理の対象となる無機粉体としては、以下のものが挙げられる。 10

酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化クロム等の金属酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩；ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム等のケイ酸塩のほか、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化クロム、カーボンブラック、マイカ、合成マイカ、セリサイト、タルク、カオリン、炭化珪素、チタン酸バリウム、硫酸バリウム、ベントナイト、スメクタイト、窒化硼素、コンジョウ、群青等が挙げられる。

好ましくは、金属酸化物であり、さらに好ましくは、酸化チタン及び酸化アルミニウムである。 20

ここで、無機粉体とは上記のような無機化合物で表面を覆われている有機顔料などの有機物の粒子も包含する。

表面に水酸基等をもたない材質からなる無機粉体の場合には、予め無機粉体の表面を、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。

【0016】

また、表面に活性水素をもたない無機粉体の場合、この無機粉体の表面に、予めSiCl₄、SiHCl₃、SiH₂Cl₂、Cl-(SiCl₂O)_x-SiCl₃（式中、xは0又は自然数を表す。）から選ばれる少なくとも一つの化合物を接触させた後、脱塩 30
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。

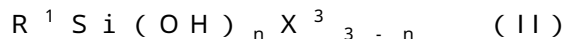
無機粉体の粒径は、特に制限されないが、5nm～50,000nm、好ましくは10nm～50,000nmであり、より好ましくは10nm～5,000nmである。

【0017】

2 有機薄膜形成用溶液の調製

本発明において使用される有機薄膜形成用溶液は、

(A)式(I I)



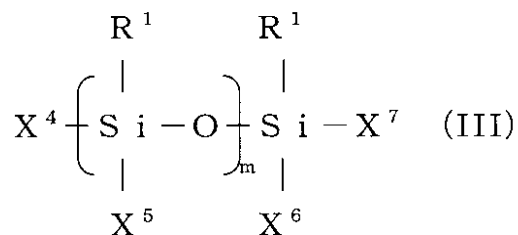
（式中、R¹は置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルキル基を表し、X³は加水分解性基を表し、nは1～3のいずれかの整数を表す。） 40

で表される少なくとも一種の有機ケイ素化合物、及び/又は

式(I I I)

【0018】

【化 3】



【0019】

10

(式中、各 R^1 は、それぞれ独立して式(II)における R^1 と同じ置換基を表し、 X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 は、それぞれ独立して水酸基または加水分解性基を表し、 X^4 と X^7 は、一緒になって酸素原子となり Si と酸素原子が交互に結合した環を形成していても良い。 m は 1 ~ 3 のいずれかの整数を表す。) で表される少なくとも一種の有機ケイ素化合物

(B) 10 ppm ~ 飽和濃度の水、及び

(C) 有機溶媒

を含有する。

式(III)で表される有機ケイ素化合物は、式(II)で表される有機ケイ素化合物のオリゴマーに相当する。

20

式(II)で表される有機ケイ素化合物と式(III)で表される有機ケイ素化合物との質量比は、100 : 0 ~ 0 : 100 の範囲内で適宜選択しうるが、好ましくは、100 : 0 ~ 1 : 99 である。

また、有機薄膜形成用溶液には、更にシラノール縮合触媒を含有していてもよい。

【0020】

有機薄膜形成用溶液中における、式(II)で表される有機ケイ素化合物の含有量は、0.01 質量% 以上であり、好ましくは 0.01 ~ 30 質量% であり、より好ましくは 0.01 ~ 10 質量% であり、更に好ましくは 0.05 ~ 10 質量% である。

ここで、重合度の異なる有機ケイ素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ピークの面積比から求めることができる。また、水酸基の数の異なる有機ケイ素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。

30

例えば、式(II)で表される化合物の R^1 がオクタデシル基の場合、オクタデシルトリメトキシシランの標準溶液を用いて、HPLC のピーク面積比から対応する式(II)で表される化合物の含有量を求めることができる。

【0021】

式(II)で表される有機ケイ素化合物を用いることにより、無機粉体に対する有機ケイ素化合物の反応率が向上し、単分子膜の被覆率に優れる無機粉体を得ることが出来る。この場合の無機粉体の被覆率は 30 % 以上であり、より好ましくは 40 % 以上であり、より好ましくは 50 % 以上であり、特に好ましくは 60 % 以上である。

40

被覆率は、表面被覆処理粉体の熱分析測定を行い、算出することが出来る。

【0022】

(1) 式(II)で表される有機ケイ素化合物

式(II)における置換基の定義は以下のとおりである。

R^1 における、「炭素数 1 ~ 30 のアルキル基」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、sec-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 -テトラデシル基、 n -オクタデシル基、 n -イコシル基、 n -テトラ

50

ドコシル基、*n*-オクタドコシル基等が挙げられる。炭素数 1 ~ 30 の直鎖のアルキル基が好ましく、炭素数 6 ~ 24 の直鎖のアルキル基がより好ましく、炭素数 12 ~ 24 の直鎖のアルキル基が特に好ましい。

【0023】

「置換基を有していてもよい」における「置換基」としては、
 メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基；
 CF₃、C₂F₅等の炭素数 1 ~ 3 のフッ化アルキル基；
 CF₃O、C₂F₅O等の炭素数 1 ~ 3 のフッ化アルコキシ基；
 フェニル基、ナフチル基などのアリール基；
 フェノキシ基、ナフトキシ基等のアリールオキシ基；
 メチルチオ基、エチルチオ基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキルチオ基；
 フェニルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基；
 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；等が挙げられる。

10

【0024】

上記置換基は R¹ の末端にあることが好ましい。

なお、「置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 のアルキル基」の「炭素数 1 ~ 30」は、「置換基を有していてもよい」の置換基中の炭素数は含まない。

【0025】

X³ の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が、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基；アシルオキシ基；F、Cl、Br 等のハロゲン原子等が挙げられる。

20

【0026】

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*-プロポキシ基、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。

アシルオキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、*n*-プ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；ベンゾイルオキシ基、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。

30

【0027】

上記式 (II) で表される化合物としては、例えば、以下に示すものが挙げられる。

(R¹ が置換基を有しないアルキル基である場合)

CH₃Si(OCH₃)(OH)₂、
 C₂H₅Si(OCH₃)(OH)₂、
 C₃H₇Si(OCH₃)₂(OH)、
 C₄H₉Si(OCH₃)₂(OH)、
 C₄H₉Si(OCH₃)(OH)₂、
 CH₃(CH₂)₅Si(OCH₃)(OH)₂、
 CH₃(CH₂)₇Si(OCH₃)(OH)₂、
 CH₃(CH₂)₉Si(OCH₃)₂(OH)、
 CH₃(CH₂)₁₁Si(OCH₃)₂(OH)、
 CH₃(CH₂)₁₃Si(OCH₃)₂(OH)、
 CH₃(CH₂)₁₅Si(OH)₃、
 CH₃(CH₂)₁₇Si(OCH₃)(OH)₂、
 CH₃(CH₂)₁₇Si(OCH₃)₂(OH)、
 CH₃(CH₂)₁₉Si(OCH₃)(OH)₂、
 CH₃(CH₂)₂₁Si(OCH₃)(OH)₂、
 CH₃(CH₂)₁₇Si(OH)₃、

40

50

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{SiCl}(\text{OH})_2$ 等。

【0028】

(R^1 が置換基を有するアルキル基である場合)

$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OH})_3$ 等。

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用いることができる。

【0029】

(2) 式(III)で表される有機ケイ素化合物

式(III)における置換基の定義は以下のとおりである。

R^1 は、上記式(II)における R^1 と同じ置換基を表し、各 R^1 は同一でも相異なっても良い。

X^4 、 X^5 、 X^6 及び X^7 における加水分解性基は、上記式(II)における加水分解性基と同じ置換基が挙げられる

また、 X^4 と X^7 が一緒になって酸素原子となり Si と酸素原子が交互に結合した環を形成する場合とは、例えば、以下の構造を有する化合物を意味する。

【0030】

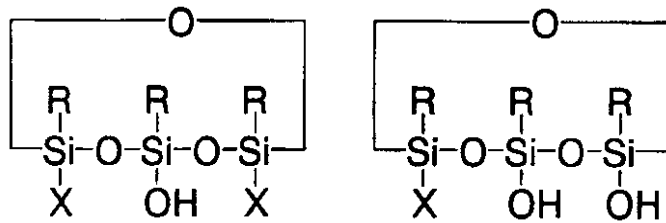
10

20

30

40

【化 4】



【 0 0 3 1 】

10

(3) 有機溶媒

本発明において使用される有機溶媒としては、アルコール系溶媒、炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、及びシリコン系溶媒が挙げられる。炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、及びシリコン系溶媒が好ましく、炭化水素系溶媒が特に好ましく、沸点が 100 ~ 250 の炭化水素系溶媒が更に好ましい。

【 0 0 3 2 】

具体的には、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n - ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、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； $\text{CBr}_2\text{ClCF}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHFCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CBrFCBrF}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{Cl}$ 等フロン系溶媒、フロリナート（3M社製品）、アフルード（旭ガラス社製品）等のフッ化炭素系溶媒；ジメチルシリコン、フェニルシリコン、アルキル変性シリコン、ポリエーテルシリコン等のシリコン系溶媒；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る用いることができる。

20

【 0 0 3 3 】

(4) シラノール縮合触媒

本発明に用いられるシラノール縮合触媒は、式 (I I) で表される有機ケイ素化合物又は式 (I I I) で表される有機ケイ素化合物の原料である有機ケイ素化合物（後述する式 (I V) で表される化合物）の水酸基又は加水分解性基部分と配位結合や水素結合等を介して相互作用をすることにより、水酸基又は加水分解性基を活性化させ、加水分解を促進させると共に、縮合を促進させる作用を有する触媒である。

30

【 0 0 3 4 】

本発明のシラノール縮合触媒としては、金属酸化物、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、チタン酸エステルキレート、酸触媒、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類の部分加水分解生成物等が好ましく、金属アルコキシド類、金属アルコキシド類の部分加水分解生成物の少なくとも 1 種を用いるのがより好ましい。

40

【 0 0 3 5 】

金属酸化物としては、特に限定されないが、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる 1 種の金属元素の酸化物を好ましく例示することができる。

【 0 0 3 6 】

金属酸化物は、ゾル、ゲル、固体状等の何れの状態のものも使用することができる。ゲル、ゾルの製造方法は、特に限定されず、例えばシリカゾルを例にとると、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換する方法、シリコンアルコキシドを加水分解する方法等を例示することができる。特に、有機溶媒中に安定に分散しているゾルが好ましく、さらに、ゾルの粒子径が 10 ~ 100 nm の範囲、さらに好ましくは、10 ~ 20 nm の範囲であるもの

50

が好ましい。ゾルの形状は特に限定されず、球状、細長い形状等、いずれのものも用いることができる。

【0037】

具体的には、メタノールシリカゾル、IPA-ST、IPA-ST-UP、IPA-ST-ZL、NPC-ST-30、DMAC-ST、MEK-ST、MIBK-ST、XBA-ST、PMA-ST（以上、いずれも日産化学工業（株）社製オルガノシリカゾルの商品名を表す。）等を例示することができる。

【0038】

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、チタン酸エステル又はチタン酸エステルキレートとしては、以下のものを例示することができる。

【0039】

酢酸第一スズ、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジオクテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクタノ酸第一スズ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、2-エチルヘキセン酸鉄、ジオクチルスズビスオクチリチオグリコール酸エステル塩、ジオクチルスズマレイン酸エステル塩、ジブチルスズマレイン酸塩ポリマー、ジメチルスズメルカプトプロピオン酸塩ポリマー、ジブチルスズビスアセチルアセテート、ジオクチルスズビスアセチルラウレート、チタンテトラエトキサイド、チタンテトラブトキサイド、チタンテトライソプロポキシサイド、チタンビス（アセチルアセトニル）ジプロポキシサイド等。

【0040】

酸触媒としては、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸；炭酸；酢酸、ギ酸、シュウ酸、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pKa 0の酸、パーフルオロスルホン酸/PTFE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））等の固体酸；さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。

【0041】

金属アルコキシド類としては、特に限定されないが、透明性に優れる有機薄膜を得ることができること等の理由から、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素のアルコキシド類が好ましい。

【0042】

金属アルコキシド類のアルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、含有酸化物濃度、有機物の脱離容易性、入手容易性等から、炭素数1～4のものが好ましい。

【0043】

本発明に用いる金属アルコキシド類の具体例としては、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₃H₇-i)₄、Si(OC₄H₉-t)₄等のケイ素アルコキシド；Ti(OC₂H₅)₄、Ti(OC₃H₇-i)₄、Ti(OC₄H₉)₄等のチタンアルコキシド；Ti[OSi(CH₃)₃]₄、Ti[OSi(C₂H₅)₃]₄等のテトラキストリアルキルシロキシチタン；Zr(OC₂H₅)₄、Zr(OC₃H₇)₄、Zr(OC₄H₉)₄等のジルコニウムアルコキシド；Al(OC₂H₅)₃、Al(OC₃H₇-i)₃、Al(OC₄H₉)₃等のアルミニウムアルコキシド；Ge(OC₂H₅)₄等のゲルマニウムアルコキシド；In(OC₂H₅)₃、In(OC₃H₇-i)₃、In(OC₄H₉)₃等のインジウムアルコキシド；Sn(OC₂H₅)₄、Sn(OC₃H₇-i)₄、Sn(OC₄H₉)₄等のスズアルコキシド；Ta(OC₂H₅)₅、Ta(OC₃H₇-i)₅、T

$a(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ 等のタンタルアルコキシド； $W(\text{OCH}_3)_6$ 、 $W(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $W(\text{OC}_3\text{H}_7-i)_6$ 、 $W(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$ 等のタングステンアルコキシド； $Zn(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 等の亜鉛アルコキシド； $Pb(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等の鉛アルコキシド；等が挙げられる。これらの金属アルコキシド類は 1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0044】

また本発明においては、金属アルコキシド類として、2 種以上の金属アルコキシド類の反応により得られる複合アルコキシド、1 種もしくは 2 種以上の金属アルコキシド類と、1 種もしくは 2 種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシド、及びこれらの組み合わせを用いることもできる。

【0045】

2 種以上の金属アルコキシド類の反応により得られる複合アルコキシドとしては、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素のアルコキシドと、遷移金属元素のアルコキシドとの反応により得られる複合アルコキシドや、第 3 B 族元素の組合せにより錯塩の形で得られる複合アルコキシド等を例示することができる。

【0046】

その具体例としては、 $BaTi(OR)_6$ 、 $SrTi(OR)_6$ 、 $BaZr(OR)_6$ 、 $SrZr(OR)_6$ 、 $LiNb(OR)_6$ 、 $LiTa(OR)_6$ 、及び、これらの組合せ、 $LiVO(OR)_4$ 、 $MgAl_2(OR)_8$ 、 $(RO)_3SiOAl(OR')_2$ 、 $(RO)_3SiOTi(OR')_3$ 、 $(RO)_3SiOZr(OR')_3$ 、 $(RO)_3SiOB(OR')_2$ 、 $(RO)_3SiONb(OR')_4$ 、 $(RO)_3SiOTa(OR')$ 等のケイ素アルコキシドと、前記金属アルコキシド類との反応物及びその縮重合物等が挙げられる。ここで、R 及び R' はアルキル基等を表す。

【0047】

1 種もしくは 2 種以上の金属アルコキシド類と 1 種もしくは 2 種以上の金属塩との反応により得られる複合アルコキシドとしては、金属塩と金属アルコキシド類との反応により得られる化合物を例示することができる。

【0048】

金属塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩等を、金属アルコキシド類としては、上述した金属アルコキシド類と同様のものをそれぞれ例示することができる。

金属アルコキシド類の部分加水分解生成物は、金属アルコキシド類を完全に加水分解する前に得られるものであって、オリゴマーの状態で存在する。

【0049】

金属アルコキシド類の部分加水分解生成物の製造方法としては、有機溶媒中、上記例示した金属アルコキシド類に対し 0.5 ~ 2.0 倍モル未満の水を用い、-100 から有機溶媒還流温度範囲で加水分解する方法を好ましく例示することができる。

【0050】

具体的には、

(i) 有機溶媒中、金属アルコキシド類に対し 0.5 ~ 1.0 倍モル未満の水を添加する方法、

(ii) 有機溶媒中、加水分解が開始する温度以下、好ましくは 0 以下、より好ましくは -20 ~ -100 の範囲で、金属アルコキシド類に対し 1.0 ~ 2.0 倍モル未満の水を添加する方法、

(iii) 有機溶媒中、水の添加速度を制御する方法や、水に水溶性溶媒を添加して水濃度を低下させた水溶液を使用する方法等により、加水分解速度を制御しながら、金属アルコキシド類に対し 0.5 ~ 2.0 倍モル未満の水を室温で添加する方法、等を例示することができる。

【0051】

上記 (i) の方法においては、任意の温度で所定量の水を添加した後、加水分解を開始

10

20

30

40

50

する温度以下、好ましくは - 20 以下で、水をさらに追加して反応を行うこともできる。

【0052】

金属アルコキシド類と水との反応は、有機溶媒を用いずに直接金属アルコキシド類と水を混合することにより行うこともできるが、有機溶媒中で行うのが好ましい。具体的には、金属アルコキシド類の有機溶媒溶液に有機溶媒で希釈した水を添加する方法；水が懸濁又は溶解した有機溶媒中に、金属アルコキシド類、又はその有機溶媒溶液を添加する方法；のいずれの方法でも行うことができるが、前者の水を後から添加する方法が好ましい。

【0053】

有機溶媒中の金属アルコキシド類の濃度は、急激な発熱を抑制し、攪拌が可能な流動性を有する範囲であれば特に限定されないが、通常、5 ~ 30 重量%の範囲である。

【0054】

上記(i)の方法における金属アルコキシド類と水との反応温度は特に制限されず、通常、-100 ~ +100 の範囲、好ましくは、-20 から用いる有機溶媒又は加水分解によって脱離してくるアルコールの沸点までの温度範囲である。

【0055】

上記(i i)の方法における水の添加温度は、金属アルコキシド類の安定性に依存するものであり、加水分解開始温度以下、又は0 以下の温度であれば特に限定されないが、金属アルコキシド類の種類によっては、金属アルコキシド類への水の添加を - 50 ~ - 100 の温度範囲で行うことが好ましい。また、低温で水を添加し、一定時間熟成した後、室温から用いた溶媒の還流温度で加水分解し、さらに脱水縮合反応を行うこともできる。

【0056】

上記(i i i)の方法における金属アルコキシド類と水との反応は、特殊な冷却装置を用いなくても冷却可能な温度範囲、例えば、0 から室温の範囲で、水の添加速度を制御する等の温度以外の方法により加水分解速度を制御することにより行うことができる。一定時間熟成した後、室温から用いる溶媒の還流温度で加水分解し、さらに脱水縮合反応を行うこともできる。

【0057】

用いる有機溶媒としては、その有機溶媒中で、金属アルコキシド類の加水分解生成物が、分散質となって分散できるものであるのが好ましく、金属系界面活性剤を水で処理する反応を低温で行うことができることから、水の溶解度が大きく、低温で凝固しない溶媒がより好ましい。

【0058】

用いる有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；メチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコーン（特開平9 - 208438号公報等）等；が挙げられる。

【0059】

これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

混合溶媒として用いる場合には、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、t - ブタノール等の低級アルコール系溶媒の組み合わせが好ましい。この場合の低級アルコール系溶媒としては、イソプロパノール、t - ブタノール等の2級以上のアルコール系溶媒がより好ましい。混合溶媒の混合比は特に制限されないが、炭化水素系溶媒と低級アルコール系溶媒を、体積比で、99 / 1 ~ 50 / 5

10

20

30

40

50

0 の範囲で用いるのが好ましい。

【0060】

用いる水は、中性であれば特に制限されないが、不純物が少なく、緻密な有機薄膜を得る観点から、純水、蒸留水又はイオン交換水を用いるのが好ましい。

水の使用量は、前記金属アルコキシド類 1 モルに対し、0.5 ~ 2.0 倍モル未満である。

【0061】

また、金属アルコキシド類の水による部分加水分解反応においては、酸、塩基又は分散安定化剤を添加してもよい。酸及び塩基は、凝結してできた沈殿を再び分散させる解膠剤として、また、金属アルコキシド類を加水分解、脱水縮合させてコロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、及び生成した分散質の分散剤として機能するものであれば特に制限されない。

【0062】

用いる酸としては、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉱酸；炭酸；酢酸、ギ酸、シュウ酸、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；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等の光照射によって酸を発生する光酸発生剤；が挙げられる。

【0063】

用いる塩基としては、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、1, 8 - ジアザビスクロ[5.4.0] - 7 - ウンデセン、アンモニア、ジメチルホルムアミド、ホスフィン等が挙げられる。

【0064】

分散安定化剤は、分散質を分散媒中に安定に分散させる効力を有する剤であり、解膠剤、保護コロイド、界面活性剤等の凝結防止剤等が挙げられる。具体的には、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等の多価カルボン酸；ヒドロキシカルボン酸；ピロリン酸、トリポリリン酸等のリン酸；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸 n - プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸 n - ブチル、アセト酢酸 sec - ブチル、アセト酢酸 t - ブチル、2, 4 - ヘキサジオン、2, 4 - ヘプタンジオン、3, 5 - ヘプタンジオン、2, 4 - オクタンジオン、2, 4 - ノナンジオン、5 - メチル - ヘキサジオン等の金属原子に対して強いキレート能力を有する多座配位子化合物；スルパース 3000、9000、17000、20000、24000（以上、ゼネカ社製）、Disperbyk - 161、- 162、- 163、- 164（以上、ビックケミー社製）等の脂肪族アミン系、ハイドロステアリン酸系、ポリエステルアミン；ジメチルポリシロキサン・メチル（ポリシロキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミン変性シリコーン等（特開平 9 - 208438 号公報、特開 2000 - 53421 号公報等）のシリコーン化合物；等が例示される。

【0065】

上記のようにして得られる部分加水分解生成物は、有機溶媒中、酸、塩基及び/又は分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している性質を有する分散質となっている。この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子のことをいい、具体的には、コロイド粒子等を例示することができる。

【0066】

ここで、凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、酸、塩基及び/又は分散安定化剤の非存在下、加水分解生成物の分散質が、凝結して不均質に分離していない状態を表し、好ましくは透明で均質な状態を表す。

【0067】

また透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で 0.5 質量%とし、石英セルの光路長を 1 cm とし、対照試料を有機溶媒とし、光の波長を 550 nm とする条件で測定した分光透過率で表して、好ましくは 80 ~

10

20

30

40

50

100%の透過率を表す状態をいう。

【0068】

部分加水分解生成物の分散質の粒子径は特に限定されないが、可視光における高い透過率を得るためには、通常1～100nm、好ましくは1～50nm、より好ましくは1～10nmの範囲である。

【0069】

シラノール縮合触媒の使用量は、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、有機シラン化合物1モルに対して酸化物換算モル数で、通常0.0001～1モル、好ましくは0.0001～0.2モルである。

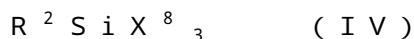
【0070】

(4) 有機薄膜形成用溶液の調製方法

本発明の有機薄膜形成用溶液は、例えば以下の方法で作製することができる。

1) 製法1

製法1は、有機溶媒中で、式(IV)



(式中、 R^2 は上記式(II)における R^1 と同じ置換基を表し、 X^8 は水酸基又は加水分解性基を表す)で表される有機ケイ素化合物とシラノール縮合触媒とを混合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、前記基板表面に有機薄膜を形成する有機薄膜形成方法である。

有機ケイ素化合物は、シラノール縮合触媒により、加水分解及び/又は縮合され、上記式(II)、及び、場合により、式(III)で表される有機ケイ素化合物が形成される。

【0071】

式(IV)で表される有機ケイ素化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

(R^2 が無置換アルキル基、かつ、 X^8 が加水分解性基である化合物の例)

$CH_3 Si (OCH_3)_3$ 、
 $C_2H_5 Si (OCH_3)_3$ 、
 $C_3H_7 Si (OCH_3)_3$ 、
 $C_4H_9 Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_5 Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_7 Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_9 Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_{11} Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_{13} Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_{15} Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_{17} Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_{19} Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_{21} Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_9 Si (OCH_2CH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_{17} Si (OCH_2CH_3)_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_9 SiCl_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_{17} SiCl_3$ 、
 $CH_3 (CH_2)_{21} SiCl_3$ 等。

【0072】

(R^2 が置換基を有し、かつ、 X^8 が加水分解性基である化合物の例)

$CF_3 (CH_2)_{18} Si (OCH_3)_3$ 、
 $CF_3 (CF_2) (CH_2)_{18} Si (OCH_3)_3$ 、
 $CF_3 O (CH_2)_{18} Si (OCH_3)_3$ 、
 $CF_3 (CF_2) O (CH_2)_{18} Si (OCH_3)_3$ 、
 $CH_3 O (CH_2)_{18} Si (OCH_3)_3$ 、

10

20

30

40

50

$C_2H_5O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、
 $C_6H_5O(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、
 $C_6H_5(CH_2)_{18}Si(OCH_3)_3$ 、
 $CF_3(CH_2)_{18}Si(Cl)_3$ 、
 $CF_3(CF_2)(CH_2)_{18}Si(Cl)_3$ 、
 $CF_3O(CH_2)_{18}Si(Cl)_3$ 、
 $CF_3(CF_2)O(CH_2)_{18}Si(Cl)_3$ 、
 $CH_3O(CH_2)_{18}Si(Cl)_3$ 、
 $C_2H_5O(CH_2)_{18}Si(Cl)_3$ 、
 $C_6H_5O(CH_2)_{18}Si(Cl)_3$ 、
 $C_6H_5(CH_2)_{18}Si(Cl)_3$ 、等。

10

式(IV)で表される有機ケイ素化合物としては、オクタデシルトリメトキシシラン等が好ましい。

【0073】

当該有機薄膜形成用溶液は、水分を所定量含有し、該分量は、無機粉体、有機ケイ素化合物、シラノール縮合触媒、有機溶媒等の種類により決定される。具体的には、無機粉体への化学吸着が阻害されず、緻密な単分子膜が製造でき、式(IV)で表される有機シラン化合物の損失量が小さく、触媒が失活しない範囲で、かつ、膜の形成を促進活性化させるのに十分な量以上である。

【0074】

20

有機薄膜の形成を促進活性化させるのに十分な量とは、例えば、ディップ法により前記溶液を基板に接触させる場合、接触時間10分以内、好ましくは5分以内で、緻密で均質な有機薄膜を1度にしかも無機粉体全面に形成させることができる程度をいう。

水分含有量としては、10ppm以上から有機溶媒の飽和水分量の範囲が好ましい。飽和水分量は溶媒により異なるので、使用する溶媒により適宜範囲を決定する。

ここで示す水分量は、有機薄膜形成用溶液の一部を採取してカールフィッシャー法で測定した値を示し、その方法原理を用いた装置で測定した値であれば、測定装置については特に限定されない。有機薄膜形成用溶液が均一である場合には、均一な溶液を一部採取して測定し、有機溶媒層と水分層が2層となっている場合には、有機溶媒層より一部採取して測定し、有機溶媒中に水分層が分散し分離不可能な状態な場合には、その分散液をその

30

【0075】

有機薄膜形成用溶液中の水分含有量を所定範囲内にする方法として、具体的には、

- (a) 有機薄膜形成用溶液に接触して水層を設ける方法、
 - (b) 有機薄膜形成用溶液中に、水を含ませた保水性物質を共存させる方法、
 - (c) 有機薄膜形成用溶液を、水分を含む気体に接触させる方法、
 - (d) 適宜水を添加する方法、
- 等を例示することができる。

これらの方法は単独で用いても、2以上を組み合わせ用いてもよい。

【0076】

40

上記(a)～(d)の方法において、用いる水は中性であれば特に制限されないが、純水又は蒸留水を用いるのが好ましい。また、用いる有機溶媒は、無水のものでも、あらかじめ一定量の水分を含むものでも構わない。

【0077】

2) 製法2

使用するシラノール縮合触媒が酸触媒である場合、式(IV)で表される有機シラン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反応させ、得られた溶液を有機溶媒で希釈して有機薄膜形成用溶液を得ても良い。

加水分解及び縮合反応のために使用する水の量は、式(IV)で表される有機シラン化

50

合物 1 モルに対して 0.1 ~ 2.0 モルであり、好ましくは 0.5 モル ~ 6 モル、更に好ましくは 1 ~ 4 モルである。

加水分解及び縮合反応の反応温度は 0 ~ 溶媒の沸点、反応時間は 1 時間 ~ 100 日である。

シラノール縮合触媒である酸の使用量は、鉱酸または有機酸の場合は式 (IV) で表される有機シラン化合物 1 モルに対して、0.01 ミリモル ~ 1 モルであり、固体酸の場合は式 (IV) で表される有機シラン化合物に対して 0.05 ~ 20 質量% 使用される。

加水分解及び縮合反応時に使用する脂肪族エーテル系溶媒又は脂肪族ケトン系溶媒としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、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、テトラヒドロピランが好ましい。

希釈用の有機溶媒は炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、及びシリコン系溶媒が好ましい。

【0078】

3) 製法 3

製法 3 は、第 1 工程で有機薄膜形成用補助剤を作製し、第 2 工程で、当該有機薄膜形成用補助剤と式 (IV) で表される有機ケイ素化合物を混合して有機薄膜形成溶液を得る方法である。

【0079】

第 1 工程 有機薄膜形成用補助剤の調製

有機薄膜形成用補助剤は、式 (IV) で表される有機ケイ素化合物と、シラノール縮合触媒を反応させて得ることができる。

有機薄膜形成用補助剤は、より具体的には、式 (IV) で表される有機ケイ素化合物を、触媒の存在下、有機溶媒中、水で処理することによって調製することができる。

【0080】

本発明においては、前記有機薄膜形成用補助剤中、前記式 (IV) で表される有機ケイ素化合物を、触媒 1 モルに対して、0.5 ~ 8.0 モル含むのが好ましく、1.5 ~ 5.0 モル含むのがより好ましい。

【0081】

前記式 (IV) で表される有機ケイ素化合物を、有機溶媒中、触媒の存在下、水で処理する方法としては、式 (IV) で表される有機ケイ素化合物及び触媒を含有する有機溶媒溶液に水を添加する方法などが挙げられる。

使用する水は式 (IV) で表される有機ケイ素化合物 1 モルに対して 0.01 ~ 5.0 モルであり、好ましくは 0.1 ~ 2.0 モルである。

有機薄膜形成用補助剤の調製に用いる有機溶媒としては、前記有機溶媒が使用される。

反応温度は 0 ~ 100、好ましくは 20 ~ 70 である。有機薄膜形成用補助剤調整のための反応時間は 1 時間 ~ 10 日であり、好ましくは 1 時間 ~ 3 日である。

【0082】

第 2 工程 有機薄膜形成用溶液の調製

第 2 工程では、式 (IV) で表される有機ケイ素化合物、有機溶媒、有機薄膜形成用補助剤、及び所望により水の混合物を攪拌することにより、有機薄膜形成用溶液を作製する。

式 (IV) で表される有機ケイ素化合物は、有機薄膜形成用補助剤を作製するとき使用するものと同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。

本発明の有機薄膜形成用溶液の調製に用いる有機薄膜形成用補助剤の使用量は、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、新たに混合する式 (IV) で表される有機ケイ素化合物 1 モルに対して酸化物換算モル数で、通常 0.001 ~ 1 モル、好ましくは 0.001 ~ 0.2 モルである。

【0083】

本発明の有機薄膜形成用溶液は、より具体的には、(a) 前記有機薄膜形成用補助剤及び式(IV)で表される有機ケイ素化合物を含有する有機溶媒溶液に水を添加する方法、(b) 式(IV)で表される有機ケイ素化合物と水の混合溶液に、前記有機薄膜形成用補助剤を添加する方法等が挙げられる。

【0084】

有機溶媒としては、有機薄膜形成用補助剤の調製に用いる有機溶媒と同様のものが用いられる。

【0085】

前記式(IV)で表される有機ケイ素化合物、有機溶媒、有機薄膜形成用補助剤及び水の混合物の攪拌温度は、通常0 ~ 100、好ましくは20 ~ 70 である。攪拌時間は、通常、数分から数時間である。

10

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。

【0086】

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単分子の有機薄膜を得るためには、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。

【0087】

有機薄膜形成用溶液の水分含量は、10 ppm ~ 有機溶媒への飽和濃度、好ましくは50 ~ 3000 ppm、より好ましくは50 ~ 1000 ppm、さらに好ましくは100 ~ 1000 ppmの範囲である。

20

【0088】

前記有機薄膜形成用溶液の水分含量を所定量範囲内になるように調整するか又は保持する方法としては、(i) 前記有機薄膜形成用溶液に接触して水層を設ける方法、(ii) 水分を含ませた保水性物質を共存させておく方法、(iii) 水分を含む気体を吹き込む方法、等が挙げられる。

【0089】

4) 製法4

製法3の第2工程において、式(IV)で表される有機ケイ素化合物、有機溶媒、有機薄膜形成用補助剤、及び所望により水の混合物を攪拌する際に、有機薄膜形成用補助剤作成に使用した式(IV)で表される有機ケイ素化合物(a)と、第2工程において新たに加える式(IV)で表される有機ケイ素化合物(b)との合計量が0.1重量% ~ 80重量%、好ましくは0.5 ~ 50重量%となるように混合して水酸基含有溶液を作成し、それを前述の有機溶媒で希釈して最終的な有機薄膜形成用溶液を得ても良い。

30

【0090】

有機薄膜形成用補助剤作成に使用した式(IV)で表される有機ケイ素化合物(a)と第2工程において新たに加える式(IV)で表される有機ケイ素化合物(b)の、水酸基含有溶液作成時における使用比は、重量比で1:10 ~ 50,000、好ましくは1:150 ~ 20,000であり、攪拌温度は0 ~ 100、好ましくは20 ~ 70 であり、攪拌時間は1時間 ~ 100日、好ましくは1時間 ~ 14日である。水酸基含有溶液を有機溶媒で希釈するときの希釈率は、1.0 ~ 200倍、好ましくは1.5 ~ 200倍、更に好ましくは1.5 ~ 100倍、更に好ましくは1.5 ~ 50倍である。水酸基含有溶液作成のためのその他の条件は有機薄膜形成用補助剤の作成と同様の条件を使用することができる。

40

【0091】

特に製法3及び4で作成した本発明の有機薄膜形成用溶液は、単分子膜の被覆率に優れる無機粉体を得るのに適した溶液である。

【0092】

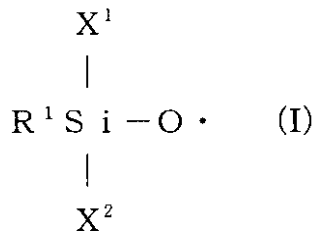
3 無機粉体表面への有機薄膜の形成

50

上記のようにして得られた有機薄膜形成用溶液を無機粉体と接触させることにより、
式(1)

【0093】

【化5】



10

【0094】

(式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～30のアルキル基を表し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、水酸基、 OR^2 又はO-Si結合のいずれかを表し、 \cdot は無機粉体側の原子との結合位置を示す。)で表される少なくとも一種の構成単位により形成された単分子膜で被覆された無機粉体であって、該単分子膜の少なくとも一部が結晶性を有する無機粉体得られる。

尚、式(I)のO \cdot の酸素原子は、無機粉体由来の酸素原子でもよいし、例えば式(II)または式(III)で表される有機シラン化合物由来の酸素原子でもよい。

20

上記「単分子膜で被覆された無機粉体」とは、無機粉体の少なくとも一部が被覆された無機粉体を意味し、無機粉体の被覆率は、好ましくは30%以上であり、より好ましくは40%以上であり、より好ましくは50%以上であり、特に好ましくは60%以上である。

被覆率は、表面被覆処理粉体の熱分析測定を行って、算出することが出来る。

また、「単分子膜の少なくとも一部が結晶性を有する無機粉体」とは、無機粉体を被覆する単分子膜のすくなくとも一部が結晶性であることを意味し、単分子膜のすべてが結晶性であることが好ましい。

【0095】

本発明の有機薄膜形成方法においては、前記有機薄膜形成用溶液に含まれる水分含有量を所定範囲内に保持することが好ましく、前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を10ppm～飽和濃度、好ましくは、50～3000ppm、より好ましくは50～1000ppm、さらに好ましくは100～1000ppmの範囲に保持する。

30

【0096】

本発明の有機薄膜形成用溶液を無機粉体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、スプレー法等が挙げられ、これらの中でも、ディップ法が好ましい。

【0097】

本発明の有機薄膜形成用溶液を無機粉体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、好ましくは15～100、より好ましくは15～70である。接触に好適な温度とするには、本発明溶液を加熱するか、無機粉体そのものを加熱すればよい。

40

【0098】

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。無機粉体表面に接触する工程は、1度に長い時間行っても、短時間の接触を数回に分けて行ってもよい。

【0099】

本発明の有機薄膜形成用溶液を無機粉体表面に接触した後、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

50

であれば、特に制限されない。具体的には、用いた式（ⅠⅤ）で表される有機ケイ素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；乾燥室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。

【0100】

本発明の有機薄膜形成用溶液を無機粉体表面に接触又は洗浄した後は、無機粉体表面上に形成された膜を安定化させるために、無機粉体を加熱するのが好ましい。加熱する温度は、無機粉体、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。

【0101】

本発明の有機薄膜形成用溶液を無機粉体表面に接触すると、前記溶液中の式（ⅠⅠ）及び式（ⅠⅠⅠ）で表される有機ケイ素化合物が無機粉体表面に吸着され、薄膜が形成される。式（ⅠⅠ）及び式（ⅠⅠⅠ）で表される有機ケイ素化合物が無機粉体表面に吸着される機構の詳細は明らかではないが、表面に活性水素を有する無機粉体の場合には次のように考えることができる。すなわち、有機薄膜形成用溶液中においては、式（ⅠⅠ）及び式（ⅠⅠⅠ）で表される有機ケイ素化合物の水酸基が無機粉体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なる薄膜が形成される。この薄膜は、基板の活性水素と反応して形成されるものであって、単分子膜となる。

10

【0102】

本発明の有機薄膜形成方法により形成される単分子膜は、少なくとも一部が結晶性の膜である。単分子膜が結晶性であることは、単分子膜を、薄膜X線回折装置またはIR分析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。

20

本発明の有機薄膜形成方法により形成される単分子膜の膜厚は、使用した有機シラン化合物の置換基 R^1 の鎖長にほぼ等しい厚さになる。

【0103】

本発明の有機薄膜形成方法により形成される単分子膜は、化学吸着膜であり、化学吸着膜としては、金属-酸素結合を介して共有結合した単分子膜を例示することができる。

【0104】

本発明の有機薄膜形成方法により形成される単分子膜は、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。自己集合膜を形成する分子は、式（ⅠⅠ）及び式（ⅠⅠⅠ）で表される有機ケイ素化合物から得られたものである。式（ⅠⅠ）及び式（ⅠⅠⅠ）で表される有機ケイ素化合物の分子は、自己集合膜形成用溶液中で、溶媒により溶媒和されて単独に存在するのではなく、幾つかが集まって集合体を形成している。

30

【0105】

集合体の形態は、分子が、疎水性部分同士、又は親水性部分同士で分子間力、配位結合、又は水素結合等により集合した形態；膜を形成する分子が、共有結合により結合して集合した形態；水等の他の媒体が、核もしくは仲介としてミセル等を形成した形態；又はこれらが組み合わさった形態；等である。

【0106】

集合体の形状は特に限定されず、球状、鎖状、帯状等いずれの形状であってもよい。

40

また、集合体のゼータ電位（界面動電位）の値は、同一溶媒中における基板のゼータ電位の値よりも大きいことが好ましい。集合体のゼータ電位がプラスで、基板のゼータ電位がマイナスであるのが特に好ましい。このようなゼータ電位値を有する集合体を形成する自己集合膜形成用溶液を用いると、結晶性を有した緻密な単分子膜を製造することができる。

【実施例】

【0107】

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。

【0108】

50

(1) 有機薄膜形成用溶液の調製

1) 有機薄膜形成用溶液 (1) の調製

200 ml の四つ口フラスコに、室温でオクタデシルトリメトキシシラン (Gelest 社製 : 純度 95 %) 16.1 g (43.0 mmol) を仕込み、テトライソプロポキシチタン (日本曹達製) 4.6 g (16.4 mmol) を加え、トルエン 77.6 g を加えた。

この溶液に蒸留水 1.7 g を加え、室温で 24 時間反応させ、溶液 A を得た。

次いで、1000 ml の四つ口フラスコに、室温でオクタデシルトリメトキシシラン (以下、ODS とも言う) 78.9 g (200 mmol) を仕込み、前記溶液 A を 0.16 g 加え、トルエンを 419 g 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 日間反応させて溶液 B を得た。

この溶液 B を GPC 分析した結果、単量体 : 58.6 %、2 量体 : 3.7 %、3 量体 : 3.3 %、4 量体 : 34.4 % (相対面積比) であった。

その後、1000 ml の四つ口フラスコに、室温で前記溶液 B を 20 g 仕込み、トルエン 480 g 加えて希釈し、有機薄膜形成溶液 (1) を得た。HPLC 分析した結果、単量体の加水分解物 (式 (I I) に相当) は、有機薄膜形成溶液中 0.07 % であった。

【 0109 】

2) 有機薄膜形成溶液 (2) の調整

1000 ml の四つ口フラスコに、室温で ODS (Gelest 社製 : 純度 95 %) 80 g (0.20 mol)、THF 410 g と純水 0.53 g (0.5 mol) を仕込み溶解させた。

その溶液に固体酸触媒 (ナフィオン) 1.0 g を加え攪拌して、室温で 2 日間反応させて溶液 C を得た。この溶液 C を GPC 分析した結果、単量体 : 6.3 %、2 量体 : 41.1 %、3 量体 : 39.7 %、4 量体以上 : 12.9 % (相対面積比) であった。HPLC 分析した結果、単量体の加水分解物 (式 (I I) に相当) は、有機薄膜形成溶液中 0.1 % であった。

【 0110 】

(2) 表面被覆処理粉体の作製

1) 表面被覆処理粉体の作製 (その 1)

表 1 に記載の無機粉体からなる粉体を、上記により調製した有機薄膜形成用溶液 (1) を用いて、以下のようにして処理し、表面被覆処理粉体 E - 1 ~ E - 4 を得た。

【 0111 】

900 ml のマヨネーズ瓶に粉体 100 g 及び上記有機薄膜形成用溶液 (1) 400 g を仕込み、粉末のスラリー濃度を 20 wt % とした。ついで、マヨネーズ瓶にスターラーチップを入れ、室温下、マグネチックスターラーにより 400 r.p.m. で 3 時間攪拌した。

攪拌終了後、桐山ロートを用いて、減圧ろ過処理し、固体をろ別した。桐山ロート上のろ別した固体に対して、洗浄溶剤 (J X 日鉱日石エネルギー社製 NS クリーン 100) 300 g を流し込み、再度、減圧ろ過処理し、固体をろ別した。wet 状の固体を 90 - 100 、真空ポンプ減圧下 (1 kPa 以下)、約 7 時間で減圧乾燥し、表面被覆処理粉体を得た。

【 0112 】

2) 表面被覆処理粉体の作製 (その 2)

2 - 1) 5000 ml の四つ口フラスコに、トルエン 1200 g、平均粒径 31 nm のアルミナ (CIK ナノテック社製、NanoTek Al₂O₃、比表面積 51.9 [m² / g]) 300 g を加え、十分に攪拌した。その後、前記有機薄膜形成用溶液 (2) を 120 g 仕込み、3 時間攪拌した。その後、遠心分離機で固形分を分離し、分離した固形分をトルエンで再分散して洗浄、遠心分離での固形分分離を行った。この洗浄操作を数回行った。

洗浄して分離した固形分は、50 - 100 、真空ポンプ減圧下 (1 kPa 以下)、約 7 時間で減圧乾燥し、表面被覆処理粉体 E - 5 を得た。

【 0113 】

2 - 2) 5000 mL の四つ口フラスコに、トルエン 1200 g、平均粒径 109 nm のアルミナ (大明化学工業社製、タイミクロン (TM-D)、比表面積 $13.8 \text{ (m}^2/\text{g)}$) 300 g を加え、十分に攪拌した。その後、前記有機薄膜形成用溶液 (2) を 40 g 仕込み、3 時間攪拌した。その後、遠心分離機で固形分を分離し、分離した固形分をトルエンで再分散して洗浄、遠心分離での固形分分離を行った。この洗浄操作を数回行った。

洗浄して分離した固形分は、50 - 100、真空ポンプ減圧下 (1 kPa 以下)、約 7 時間で減圧乾燥し、表面被覆処理粉体 E - 6 を得た。

【0114】

2 - 3) 5000 mL の四つ口フラスコに、トルエン 2400 g、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のアルミナ (Alumina, 1 - $2 \mu\text{m}$ 、研磨用 (和光純薬、013 - 23115)) 600 g を加え、十分に攪拌した。その後、前記有機薄膜形成用溶液 (2) を 41 g 仕込み、3 時間攪拌した。その後、遠心分離機で固形分を分離し、分離した固形分をトルエンで再分散して洗浄、減圧濾過による固形分分離を行った。

洗浄して分離した固形分は、50 - 100、真空ポンプ減圧下 (1 kPa 以下)、約 7 時間で減圧乾燥し、表面被覆処理粉体 E - 7 を得た。

【0115】

2 - 4) 2000 mL の四つ口フラスコに、前記有機薄膜形成用溶液 (1) 1000 g を仕込み、平均粒径 31 nm のアルミナ (CIK ナノテック社製、Nano Tek Al₂O₃、比表面積 $51.9 \text{ (m}^2/\text{g)}$) を 10 g 加えて、24 時間攪拌した。

その後、遠心分離機で固形分を分離し、分離した固形分をトルエンで再分散して洗浄、遠心分離での固形分分離を行った。この洗浄操作を数回行った。

洗浄して分離した固形分は、50 - 100、真空ポンプ減圧下 (1 kPa 以下)、約 7 時間で減圧乾燥し、表面被覆処理粉体 E - 8 を得た。

【0116】

2 - 5) 1000 mL の四つ口フラスコに、前記有機薄膜形成用溶液 (1) 500 g を仕込み、平均粒径 109 nm のアルミナ (大明化学工業社製、タイミクロン (TM-D)、比表面積 $13.8 \text{ (m}^2/\text{g)}$) を 10 g 加えて、24 時間攪拌した。

その後、遠心分離機で固形分を分離し、分離した固形分をトルエンで再分散して洗浄、遠心分離での固形分分離を行った。この洗浄操作を数回行った。

洗浄して分離した固形分は、50 - 100、真空ポンプ減圧下 (1 kPa 以下)、約 7 時間で減圧乾燥し、表面被覆処理粉体 E - 9 を得た。

【0117】

2 - 6) 900 mL のマヨネーズ瓶に平均粒径 300 nm のアルミナ (住友化学製 AKP - 30 比表面積 $7.5 \text{ (m}^2/\text{g)}$) 100 g 及び前記有機薄膜形成用溶液 (1) 400 g を仕込み、粉末のスラリー濃度を 20 wt % とした。ついで、マヨネーズ瓶にスターラーチップを入れ、室温下、マグネチックスターラーにより 400 r.p.m. で 3 時間攪拌した。

攪拌終了後、桐山ロートを用いて、減圧ろ過処理し、固体をろ別した。桐山ロート上のろ別した固体に対して、洗浄溶剤 (JX 日鉱日石エネルギー製 NS クリーン 100) 300 g を流し込み、再度、減圧ろ過処理し、固体をろ別した。wet 状の固体を 90 - 100、真空ポンプ減圧下 (1 kPa 以下)、約 7 時間で減圧乾燥し、表面被覆処理粉体 E - 10 を得た。

【0118】

(3) 表面被覆処理粉体の測定

1) (2) で得られた表面被覆処理粉体 E - 1 ~ E - 4 及び比較として無処理粉体 R - 1 ~ R - 4 について、それぞれ、以下の測定を行った。

【0119】

1 - 1) 比表面積 (N₂ ガス吸着による比表面積測定)

測定装置：高速比表面積・細孔径分布測定装置 NOVA - 1200 (Quanachrome.Co 製)

前処理条件：測定試料を測定セルに入れ、100 (真空下) で 60 分間脱気した。

10

20

30

40

50

測定原理：定容法（ブランク補正型）

検出法：相対圧力；圧力トランスデューサによるサンプルセル内の吸着平衡圧力と飽和蒸気圧の比

吸着ガス量；圧力トランスデューサによる圧力検出とサーミスタによるマニホールド温度検出から理想気体での注入ガス量を計算

吸着ガス：窒素ガス

セルサイズ：スモールペレットセル 1.8 cm³（ステム外径 9 mm）

測定項目： $P / P_0 = 0.1, 0.2, 0.3$ の吸着側 3 点

解析項目：BET 多点による比表面積

測定回数：試料を替えて 2 回測定

10

【0120】

1 - 2) メジアン径（レーザー回折／散乱法による粒度分布測定）

測定装置：レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置

前処理条件：超音波浴槽中で 30 分間超音波を照射した。

測定方法：分散媒を測定セルに入れてブランク測定後、前処理した試料溶液を入れて測定

測定モード：マニュアルフロ－式セル測定

測定範囲：0.01 ~ 3000 μm

分散媒：エタノール

相対屈折率：試料屈折率／分散媒屈折率

20

測定回数：試料を替えて 2 回測定

【0121】

1 - 3) ゆるみ見掛け比重

〔1〕振動台にフルイなどの付属部品を設置する。

〔2〕内容積が 100 cc のカップに粉体を静かに山盛りに入れる。

〔3〕ブレードを垂直に立てて、粉体表面をすり切って、重量を測定する。

〔4〕粉体の重量 [g] / 100 [cc] = ゆるみ見掛け比重 [g / cc] となる。

【0122】

1 - 4) 固め見掛け比重

〔1〕振動台にフルイなどの付属部品を設置する。

30

〔2〕内容積が 100 cc のカップに粉体を振動させながら入れる。

〔3〕振動が始まって粉体が圧縮されたら粉体を追加する。振動（タッピング）回数は 180 回で実施する。

〔4〕振動終了後、ブレードを垂直に立てて、余分な粉体をすり切って、重量を測定する。

。

〔5〕粉体の重量 [g] / 100 [cc] = 固め見掛け比重 [g / cc] となる。

【0123】

1 - 5) 安息角

〔1〕振動台にフルイなどの付属部品を設置する。

40

〔2〕測定用粉体を適当量フルイの上に静かに入れる。

〔3〕振動モードでフルイ上部のロートから粉体を流出させて、安息角が一定の状態に達したら粉体の流出を停止する。

〔4〕付属の分度器スタンドをセットして、堆積した粉体の稜線に分度器の直線部が平行になるように分度器を動かして目盛を読み取る。

【0124】

1 - 6) 圧縮度

〔1〕圧縮度 C は次式で算出する。

〔2〕 $C = 100 \times (P - A) / P$ [%] A：ゆるみ見掛け比重，P：固め見掛け比重

【0125】

注) 1 - 3) ~ 1 - 6) は粉体特性総合測定装置を用いた。

50

測定装置：POWDER TESTER(粉体特性総合測定装置)TYPE PT-E(HOSOKAWA MICROMERITICS LABORATORY製)

【 0 1 2 6 】

1 - 1) ~ 1 - 6) の測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 7 】

【表 1】

表 1

No.		結晶 形態		比表面積	メジアン径	ゆるみ 見掛け 比重	固め見 掛け比 重	安息角	圧縮 度
				m ² /g	μm	g/cc	g/cc	°	%
R-1	Al ₂ O ₃	α	無処理	7.3	1.63	0.396	0.749	39	47.1
E-1			表面処理	6.22	1.52	0.632	1.11	44	43.1
R-2		γ	無処理	196	46.8	0.721	0.839	38	14
E-2			表面処理	182	45	0.759	0.929	36	18.3
R-3	TiO ₂	アナタ ーゼ型	無処理	10.1	0.503	0.309	0.626	41	50.6
E-3			表面処理	8.47	0.515	0.536	0.859	41	37.6
R-4		ルチル 型	無処理	6.67	0.794	0.381	0.745	39	48.9
E-4			表面処理	5.34	0.781	0.866	1.33	39	34.9

Al₂O₃ α：和光純薬工業株式会社製 研磨用

γ：和光純薬工業株式会社製

TiO₂ アナターゼ型：和光純薬工業株式会社製（和光一級）

ルチル型：和光純薬工業株式会社製（試薬特級）

【 0 1 2 8 】

1 - 7) KOHによる滴定

アルミナの表面処理粉体（E - 10）と無処理粉体のそれぞれ 1 g を 100 ml の溶媒（エタノール：水 = 1：1）に分散させ、1 N の KOH で滴定を行った。滴定曲線を図 1 に示す。

表面処理粉体の滴定曲線が、B L A N K の場合と同じ挙動を示すことから、アルミナ表面が緻密な有機薄膜で覆われており、アルミナの水酸基が表面に存在しないことが確認された。

【 0 1 2 9 】

2) (2) で得られた表面被覆処理粉体 E - 8 ~ E 10 について、以下の測定を行った。

2 - 1) 熱分析測定

熱重量測定・示差熱分析計（リガク社 T G 8 1 2 0 測定重量：約 10 mg）を使用した。

使用容器：アルミナ容器、流量：A i r 500 ml / 分、

測定条件：観察温度範囲 R T ~ 1000、昇温速：10 / 分

スペクトル処理：示差熱分析によって検出される O D S 由来の分解ピークの発生開始温度からピークが消滅する温度までの重量減少率を、熱重量測定計で測定した。その結果を表 2 に示した。

【 0 1 3 0 】

【表 2】

表 2. 重量減少率 (%)

No.	粒径 (nm)	重量減少率 (%)
E-8	31	8.02
E-9	109	1.7
E-10	300	1.47

【0131】

10

2-2) 被覆率の算出

表 2 記載の重量減少率 (%) を使用して、下記の方法で E-8 ~ E-10 の被覆率を算出した。

(i) . . . 被覆率 (%) = 被覆した ODS 重量 (g) ÷ ODS が表面全体を被覆したとした時の ODS 重量 (g) × 100 %

(ii) . . . 被覆した ODS 重量 (g) = 粒子重量 (g) × 重量減少率 (%) ÷ 100

(iii) . . . ODS が表面全体を被覆したとした時の ODS 重量 (g)

= 粒子重量 (g) × [原料粒子の比表面積 (m² / g) ÷ 単分子膜の比表面積 (m² / g)]

(iv) . . . 原料粒子の比表面積 (m² / g) . . . カタログ値から引用 (製造メーカーの提供データ) 20

(v) . . . 単分子膜の比表面積 (m² / g) . . . 平板へ、ODS で被覆処理した際の X 線分析結果から、六方晶の結晶性を有していることが示唆されており (図 2 参照)、その間隔は、a = 4.2 である。全面がこの間隔で成膜されていると仮定すると、単分子膜の比表面積 (m² / g) は以下のように求められる。

単分子膜の比表面積 (m² / g) = ODS 1 分子が被覆する面積 [m² / 分子] ÷ ODS 1 分子の重量 [g / 分子]

= 図 2 の a () × 図 2 の b () ÷ (ODS 分子量 [g / mol] ÷ 1 mol 当りの分子数 [分子 / mol])

= 4.2 × 10⁻¹⁰ [m] × 4.2 × 2 / 3 × 10⁻¹⁰ [m] ÷ (374 [g / mol] ÷ 6.02 × 10²³ [分子 / mol]) = 328 [m² / g] 30

【0132】

熱分析結果から被覆率を算出し、表 3 に示した。

【表 3】

表 3. 被覆率 (%)

No.	Al 粒径 (nm)	被覆率 (%)
E-8	31	50.7
E-9	109	40.4
E-10	300	64.3

40

【0133】

3) 表面被覆処理粉体の IR 測定

(2) で得られた表面被覆処理粉体のうち、E-7 (平均粒径 1000 nm)、E-8 (平均粒径 31 nm)、E-9 (平均粒径 109 nm) について下記の条件で、IR スペクトルの測定を行った。未処理品との差スペクトルを図 3 に示した。

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)

測定手法：拡散反射法

測定装置：Thermo Fisher Scientific 社製 Magna 550 型 FT-IR

50

アタッチメント：Harrick社製The Seagull

試料前処理：各粉末を試料カップに入れ、表面を平らにならした状態に調整した。

測定条件：非偏光、入射角60度

スペクトル処理：得られたデータを、規定に従いKM変換を実施した。

どのスペクトルにおいても、 2918 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} に、 CH_2 のオールトランスでジグザグ構造を示す、非対称伸縮振動と対称伸縮振動のピークがあり、ODSのアルキル基が非常に規則的に配列しており、結晶性であることが示されている。 1468 cm^{-1} のピークも、単分子膜が結晶性であることを示している。

また、 2960 cm^{-1} にODSのアルキル基の末端の CH_3 基の伸縮振動が観察されているので、本発明で無機粒子表面に形成された膜は、最表面に CH_3 基が規則的に並んだ単分子膜であることが推察される。

10

【産業上の利用可能性】

【0134】

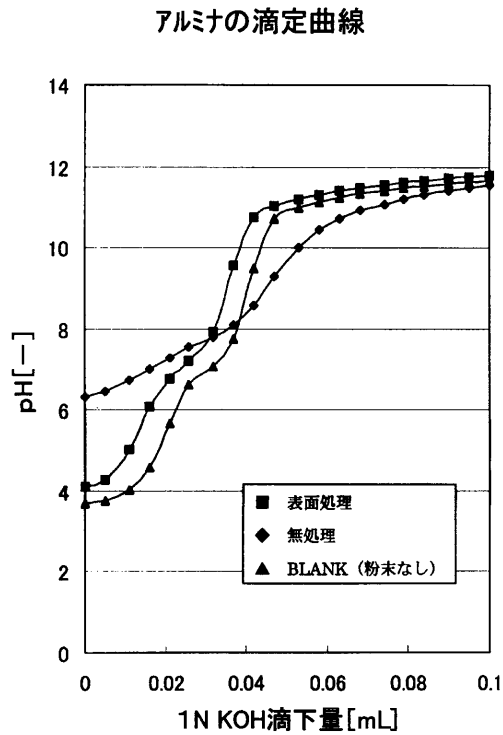
本発明の方法を用いることにより、無機粉体の種類に係わらず、従来の金属系界面活性剤より高速で、かつ、不純物の少ない結晶性の単分子膜を形成することができる。

本発明の表面被覆処理無機粉体は、その表面が結晶性の単分子膜で覆われているため、分散性、流動性、充填密度、摺動性、潤滑性、発液性、非接着性、耐酸性、耐アルカリ性、形状維持性能、保存安定性、安全性、溶剤や樹脂への親和性、生態親和性、分子認識能等の点で、従来の表面被覆処理された無機粉体よりも優れる。

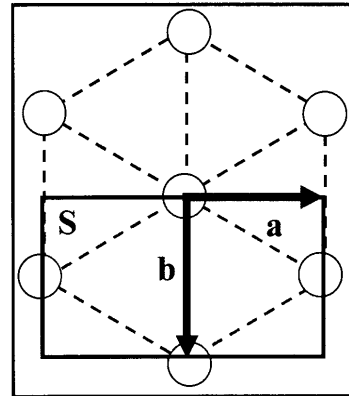
本発明の表面被覆処理無機粉体は、切削・裁断加工用品、陶器・磁器、医療・医薬品、顔料・化粧品、車両部品、電気・電子素子部品、光学・光学素子部品、建材、樹脂製品、繊維、摺動・潤滑剤、火薬、水質や土壌の浄化・改質助剤、触媒、吸着剤などの分野で有用である。特に、ディスプレイ用電極材用ペースト、積層セラミックコンデンサー用電極材用ペースト、半導体用封止剤用無機フィラー、アンダーフィル用無機フィラー、実装基板用放熱剤用無機フィラー、放熱用充填剤用無機フィラー、放熱材料用フィラー、蛍光体粉末、太陽電池用インク用無機粉末、トナー用微粒子、各種添加剤用フィラー、クロマトグラム用粉体などのペーストやインク、粉体として有用である。

20

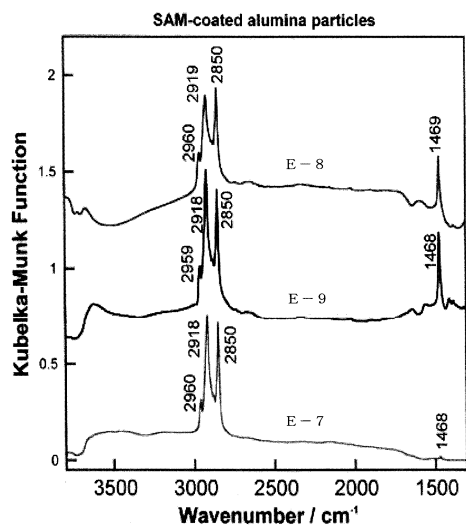
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 肥高 友也

千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 千葉研究所内

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 1 7 8 2 8 (J P , A)

特開 2 0 1 0 - 0 9 4 5 8 3 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 0 2 2 9 7 2 (J P , A)

特表 2 0 0 9 - 5 3 8 9 5 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 1 3 / 0 0 - 1 3 / 3 6

C 0 1 F 7 / 0 0 - 7 / 7 6

C 0 1 G 2 3 / 0 4 7