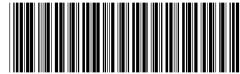


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103201049 A

(43) 申请公布日 2013.07.10

(21) 申请号 201180052757.X

B32B 27/00(2006.01)

(22) 申请日 2011.11.07

C08G 77/06(2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 79/00(2006.01)

2010-252451 2010.11.11 JP

C09D 183/04(2006.01)

C09D 185/00(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.05.02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/075567 2011.11.07

(87) PCT申请的公布数据

W02012/063767 JA 2012.05.18

(71) 申请人 日本曹达株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 浅沼大右 肥高友也

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

B05D 7/24(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

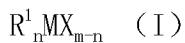
使用有机薄膜形成用固体物或油状物的有机
薄膜叠层体制造方法

(57) 摘要

在低级醇系溶剂中，在反应液中浓度为
0.5～5质量%的水、和酸的存在下，使式(I)所示
的至少1种有机金属化合物水解和/或缩合，制造
有机薄膜形成用固体物或油状物。在有机溶剂中
溶解所得到的固体物或油状物，使基板接触所得
到的溶液，能够在基板上形成高功能的有机薄膜，
 $R_1^n MX_{m-n}$ (I)。

1. 一种有机薄膜叠层板的制造方法,其特征在于,包括:

工序(A):在低级醇系溶剂或包含低级醇系溶剂的混合溶剂中,在反应液中的浓度为0.5~5质量%的水、和酸的存在下,使式(I)所示的至少1种有机金属化合物水解和/或缩合的工序,或者在包含选自脂肪族醚系溶剂和脂肪族酮系溶剂中的至少1种且不包含低级醇系溶剂的溶剂中,相对于1摩尔的式(I)所示的有机金属化合物,在0.1摩尔~20摩尔的水、和酸的存在下,使式(I)所示的至少1种有机金属化合物水解和/或缩合的工序,



式中,R¹表示可以具有取代基的碳原子数为1~30的烃基或可以具有取代基的碳原子数为1~30的卤代烃基,

M表示选自Si、Ge、Sn、Ti和Zr中的至少1种金属原子,

X表示羟基或水解性基团,

n表示1~(m-1)中的任意整数,m表示M的化合价,n为2以上时,R¹可以相同或不同,(m-n)为2以上时,X既可以相同,也可以不同;

工序(B):通过分离从工序(A)的反应液中析出的固体成分或分离的油状物,或者浓缩干燥固化工序(A)的反应液,得到固体成分或油状物的工序;

工序(C):将在工序(B)得到的固体物或油状物与选自烃系溶剂、氟系溶剂和硅系溶剂中的至少1种溶剂混合,根据需要,除去不溶成分,得到有机薄膜形成溶液的工序;

工序(D):使基板与在工序(C)得到的有机薄膜形成溶液接触,制造叠层有有机薄膜的基板的工序。

2. 如权利要求1所述的有机薄膜叠层板的制造方法,其特征在于:

在工序(A)和工序(B)的中间,设置中和所述酸的工序。

3. 如权利要求1或2所述的有机薄膜叠层板的制造方法,其特征在于:

在工序(A)中,进行水解或缩合直到至少固体成分析出或油状成分分离。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的有机薄膜叠层板的制造方法,其特征在于:

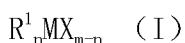
在工序(A)中,进行至少48小时的水解或缩合。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的有机薄膜叠层板的制造方法,其特征在于:

有机薄膜为单分子膜。

6. 一种有机薄膜形成用固体物或油状物的制造方法,其特征在于:

在低级醇系溶剂中,在反应液中浓度为0.5~5质量%的水、和酸的存在下,使式(I)所示的至少1种有机金属化合物水解和缩合,得到固体物或油状物,



式中,R¹表示可以具有取代基的碳原子数为1~30烃基或可以具有取代基的碳原子数为1~30的卤代烃基,

M表示选自Si、Ge、Sn、Ti和Zr中的至少1种金属原子,

X表示羟基或水解性基团,

n表示1~(m-1)中的任意整数,m表示M的化合价,n为2以上时,R¹可以相同或不同,(m-n)为2以上时,X既可以相同,也可以不同。

7. 一种有机薄膜形成用固体物或油状物的制造方法,其特征在于:

在包含选自脂肪族醚系溶剂和脂肪族酮系溶剂中的至少1种的溶剂中,相对于1摩尔

的式(I)所示的有机金属化合物,在0.1摩尔~20摩尔的水、和酸的存在下,使式(I)所示的至少1种有机金属化合物水解和缩合,得到固体物或油状物,



式中,R¹表示可以具有取代基的碳原子数为1~30烃基或可以具有取代基的碳原子数为1~30的卤代烃基,

M表示选自Si、Ge、Sn、Ti和Zr中的至少1种金属原子,

X表示羟基或水解性基团,

n表示1~(m-1)中的任意整数,m表示M的化合价,n为2以上时,R¹可以相同或不同,(m-n)为2以上时,X既可以相同,也可以不同。

8. 一种有机薄膜叠层板,其特征在于:

其是根据权利要求1~5中任一项所述的有机薄膜叠层板的制造方法制造得到的。

9. 一种有机薄膜形成用固体物或油状物,其特征在于:

其是根据权利要求6或7所述的有机薄膜形成用固体物或油状物的制造方法制造得到的。

使用有机薄膜形成用固体物或油状物的有机薄膜叠层体制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在有机薄膜叠层体的形成中使用的固体物或油状物的制造方法和使用该固体物或油状物的有机薄膜叠层体的制造方法。

[0002] 本申请主张基于 2010 年 11 月 11 日在日本申请的特愿 2010-252451 号的优先权，在这里引用其内容。

背景技术

[0003] 一直以来，在各种领域中根据目的进行着对于由玻璃、金属、塑料、陶瓷等构成的基板的表面的改性。例如，可以列举为了对玻璃和塑料的表面赋予防水性、防油性，涂覆含氟硅烷系偶合剂的改性。

[0004] 含氟硅烷系偶合剂等有机金属化合物，水解缩聚而形成膜。在本发明中，将这样的膜称为有机金属薄膜。

[0005] 作为用于将基板表面改性的有机金属薄膜的形成方法，例如，至今已知有以下的方法。

[0006] (1) 在专利文献 1～3 中公开了耐剥离性、透明性高且不损害基板表面光泽和基板透明性的化学吸附膜的制造方法。

[0007] (2) 在专利文献 4 中公开了使至少包含烷氧基硅烷系表面活性剂、不含活性氢的非水系溶剂和硅烷醇缩合催化剂的混合溶液与上述基板表面接触，形成通过硅氧烷键而共价键结合的化学吸附膜的方法。

[0008] (3) 在非专利文献 1 中公开了在滴加了纯化水的硅晶片表面将硅烷系表面活性剂的有机溶剂溶液展开，形成结晶性单分子膜的方法。

[0009] (4) 在专利文献 5、6 中公开了使用基于酸催化剂使之水解得到的含有氟烷基的硅烷化合物的水解物的单体或聚合物，将由单分子层构成的防水性覆盖膜经过硅烷醇基固定于基板表面的方法。

[0010] (5) 在专利文献 7 中公开了通过使用酸催化剂和特定的极性溶剂将有机金属化合物水解缩合，制作具有 OH 基、并且来自有机金属化合物的水解性基团不完全分解而适度地残留、含有低缩合度的缩合体的缩合体的方法。

[0011] 另外，在非专利文献 2 中记载了通过水解缩合三乙氧基烷基硅烷而得到白色粉末，但在该文献中没有公开使其在有机溶剂中溶解能够作为有机薄膜形成用液使用。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献 1：日本特开平 4—132637 号公报

[0015] 专利文献 2：日本特开平 4—221630 号公报

[0016] 专利文献 3：日本特开平 4—367721 号公报

[0017] 专利文献 4：日本特开平 8—337654 号公报

- [0018] 专利文献 5 :日本特开平 11 — 228942 号公报
- [0019] 专利文献 6 :日本特开平 11 — 322368 号公报
- [0020] 专利文献 7 :国际公开 2009/104424 号小册子
- [0021] 非专利文献
- [0022] 非专利文献 1 :Bull. Chem. Soc. Jpn. , 74, 1397-1401 (2001)
- [0023] 非专利文献 2 :Bull. Chem. Soc. Jpn. , 70, 2847-2853 (1997)

发明内容

- [0024] 发明所要解决的课题
- [0025] 但是,上述方法都制作有机薄膜形成用溶液,以溶液的状态直接保存,因此,在制作薄膜为止之前的期间存在有机薄膜形成用成分沉淀等问题。
- [0026] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的发明,其课题在于提供能够长时间保存的有机薄膜形成用组合物和使用上述组合物的有机薄膜叠层板的制造方法。
- [0027] 用于解决课题的方法
- [0028] 本发明的发明人等为了解决上述课题而深入研究的结果,发现通过以特定的条件水解有机金属化合物,制作固体或油状的缩合体,在以固体或油状的状态直接保存后,将它们在有机溶剂中溶解,使用该溶液,由此在基板上迅速形成杂质少且致密的单分子膜或有机薄膜,从而完成了本发明。
- [0029] 即,本发明涉及 :
- [0030] (1)一种有机薄膜叠层板的制造方法,其包括 :
- [0031] 工序(A):在低级醇系溶剂或包含低级醇系溶剂的混合溶剂中,在反应液中的浓度为 0.5 ~ 5 质量 % 的水、和酸的存在下,使式(I)所示的至少 1 种有机金属化合物水解和 / 或缩合的工序,或者在包含选自脂肪族醚系溶剂和脂肪族酮系溶剂中的至少 1 种且不包含低级醇系溶剂的溶剂中,相对于 1 摩尔的式(I)所示的有机金属化合物,在 0.1 摩尔 ~ 20 摩尔的水、和酸的存在下,使式(I)所示的至少 1 种有机金属化合物水解和 / 或缩合的工序,
- [0032] $R^1_n MX_{m-n}$ (I)
- [0033] (式中, R^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 30 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烃基。)
- [0034] M 表示选自 Si、Ge、Sn、Ti 和 Zr 中的至少 1 种金属原子。
- [0035] X 表示羟基或水解性基团。
- [0036] n 表示 1 ~ (m-1) 中的任意整数,m 表示 M 的化合价,n 为 2 以上时, R^1 可以相同或不同,(m-n) 为 2 以上时,X 既可以相同,也可以不同。);工序(B):通过分离从工序(A)的反应液中析出的固体成分或分离的油状物,或者浓缩干燥固化工序(A)的反应液,得到固体成分或油状物的工序;
- [0037] 工序(C):将在工序(B)得到的固体物或油状物与选自烃系溶剂、氟系溶剂和硅系溶剂中的至少 1 种溶剂混合,根据需要,除去不溶成分,得到有机薄膜形成溶液的工序;
- [0038] 工序(D):使基板与在工序(C)得到的有机薄膜形成溶液接触,制造叠层有有机薄膜的基板的工序,
- [0039] (2) 在(1)中记载的有机薄膜叠层板的制造方法,其中,在工序(A)和工序(B)的

中间,设置中和上述酸的工序,

[0040] (3) 在(1)或(2)中记载的有机薄膜叠层板的制造方法,其中,在工序(A)中,进行水解或缩合直到至少固体成分析出或油状成分分离,

[0041] (4) 在(1)~(3)中任一项中记载的有机薄膜叠层板的制造方法,其中,在工序(A)中,至少进行 48 小时的水解或缩合,

[0042] (5) 在(1)~(4) 中任一项中记载的有机薄膜叠层板的制造方法,其中,有机薄膜为单分子膜。

[0043] 另外,还涉及:

[0044] (6) 一种有机薄膜形成用固体物或油状物的制造方法,其中,在低级醇系溶剂中,在反应液中的浓度为 0.5 ~ 5 质量 % 的水、和酸的存在下,使式(I)所示的至少 1 种有机金属化合物水解和缩合,得到固体物或油状物,

[0045] $R^1_n MX_{m-n}$ (I)

[0046] (式中, R^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 30 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烃基。)

[0047] M 表示选自 Si、Ge、Sn、Ti 和 Zr 中的至少 1 种金属原子。

[0048] X 表示羟基或水解性基团。

[0049] n 表示 1 ~ (m-1) 中的任意整数,m 表示 M 的化合价,n 为 2 以上时, R^1 可以相同或不同,(m-n) 为 2 以上时,X 既可以相同,也可以不同。),

[0050] (7) 一种有机薄膜形成用固体物或油状物的制造方法,其中,在包含选自脂肪族醚系溶剂和脂肪族酮系溶剂中的至少 1 种的溶剂中,相对于 1 摩尔的式(I)所示的有机金属化合物,在 0.1 摩尔~20 摩尔的水、和酸的存在下,使式(I)所示的至少 1 种有机金属化合物水解和缩合,得到固体物或油状物,

[0051] $R^1_n MX_{m-n}$ (I)

[0052] (式中, R^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 30 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烃基。)

[0053] M 表示选自 Si、Ge、Sn、Ti 和 Zr 中的至少 1 种金属原子。

[0054] X 表示羟基或水解性基团。

[0055] n 表示 1 ~ (m-1) 中的任意整数,m 表示 M 的化合价,n 为 2 以上时, R^1 可以相同或不同,(m-n) 为 2 以上时,X 既可以相同,也可以不同。),

[0056] 另外,本发明涉及:

[0057] (8) 一种有机薄膜叠层板,其是根据(1)~(5)中任一项记载的有机薄膜叠层板的制造方法制造得到的,

[0058] (9) 一种有机薄膜形成用固体物或油状物,其是根据(6)或(7)中记载的有机薄膜形成用固体物或油状物的制造方法制造得到的。

[0059] 发明的效果

[0060] 根据本发明,能够以适合保存和输送的固体物或油状物得到有机薄膜形成用的组合物。本发明的有机薄膜形成用的固体物或油状物,如果在室温至少能够保存 1 年。

[0061] 另外,上述有机薄膜形成用的固体物或油状物,通过在有机薄膜形成时使之在有机溶剂中溶解成为有机薄膜形成用溶液,能够在由各种材质构成的基板上迅速形成杂质少

且致密的单分子膜等有机薄膜。

具体实施方式

[0062] 以下说明本发明的优选例子,但本发明不受这些例子限定。在不超越本发明主旨的范围,能够进行构成的添加、省略、置换和其它变更。

[0063] (1) 有机金属化合物

[0064] 在本发明中使用的有机金属化合物是式(I)所示的化合物。

[0065] $R^1_nMX_{m-n}$ (I)

[0066] 式中, R^1 表示可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 30 的烃基或可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烃基。

[0067] M 表示选自 Si、Ge、Sn、Ti 和 Zr 中的至少 1 种金属原子。

[0068] X 表示羟基或水解性基团。

[0069] n 表示 1 ~ (m-1) 中的任意整数,m 表示 M 的化合价,n 为 2 以上时, R^1 可以相同或不同,(m-n) 为 2 以上时,X 既可以相同,也可以不同。

[0070] 式(I)中的取代基的定义如下。

[0071] 作为在 R^1 中的“碳原子数为 1 ~ 30 的烃基”的例子,可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、正己基、异己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十八烷基等烷基;环丙基、环戊基、环己基等环烷基;乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、正癸烯基、正十八烯基等烯基;1-环丁烯基、2-环戊烯基、3-环己烯基等环烯基;乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、正癸炔基、正十八炔基等炔基;苯基、1-萘基、2-萘基等芳基;苄基、苯乙基、1-萘基甲基、2-萘基甲基等芳基烷基等。

[0072] “碳原子数为 1 ~ 30 的卤代烃基”是指上述碳原子数为 1 ~ 30 的烃基的氢原子被卤原子取代后的基团。其中,优选碳原子数为 1 ~ 30 的烷基中的 2 个以上氢原子被取代为卤原子后的基团。

[0073] 其中,卤原子是指 F、Cl、Br 或 I。

[0074] 作为“可以具有取代基”中的“取代基”的例子,可以列举羧基;羟基;氨基;甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基等烷基取代氨基;甲基氨基羰基、二甲基氨基羰基、乙基氨基羰基等烷基氨基羰基;甲氧基、乙氧基等烷氧基;苯氧基、萘氧基等芳氧基;甲基羰基、乙基羰基等烷基羰基;甲基羰氧基、乙基羰氧基等烷基羰氧基;苯甲酰基、萘甲酰基等芳基羰基;苯基羰氧基、萘基羰氧基等芳基羰氧基;甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基;苯氧基羰基、萘氧基羰基等芳氧基羰基;甲硫基、乙硫基等烷硫基;甲基亚硫酰基、乙基亚硫酰基等烷基亚硫酰基;甲基硫酰基、乙基硫酰基等烷基硫酰基;苯硫基、萘硫基等芳硫基;苯基亚硫酰基、萘基亚硫酰基等芳基亚硫酰基;苯基硫酰基、萘基硫酰基等芳基硫酰基;吡咯-2-基、咪唑-2-基、嘧啶-2-基等杂环基;三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基等甲硅烷基等。这些取代基的数目优选为 0 ~ 3。

[0075] 作为 R^1 的优选具体例子,可以列举如下的例子,但不受这些限定。

[0076] • 烃基

[0077] $CH_3(CH_2)_9-$ 、 $CH_3(CH_2)_{10}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{12}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{13}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{14}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{16}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{18}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{19}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{20}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}-$

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}-$ 等。

[0078] • 卤代烃基

[0079] $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2-$ 等。

[0080] M 表示选自 Si、Ge、Sn、Ti 和 Zr 中的至少 1 种原子。其中,从原料的获得容易性、反应性等的观点出发,特别优选为硅原子。

[0081] 作为在 X 中的“水解性基团”,只要是与水反应并分解的基团,就没有特别限制。可以列举例如,可以具有取代基的碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基;可以具有取代基的酰氧基;F、Cl、Br、I 等卤原子;异氰酸酯基;氰基;氨基或酰胺基等。

[0082] 作为碳原子数为 1 ~ 6 的烷氧基的例子,可以列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基等。

[0083] 作为酰氧基的例子,可以列举乙酰氧基、丙酰氧基、正丙基羰氧基、异丙基羰氧基、正丁基羰氧基等碳原子数为 1 ~ 6 的烷基羰氧基;苯基羰氧基、萘基羰氧基等芳基羰氧基;苄基羰氧基、苯乙基羰氧基等芳基烷基羰氧基等。

[0084] 作为“可以具有取代基”的取代基的例子,可以列举卤原子、烷氧基、芳氧基、芳基、烷硫基、芳硫基。

[0085] 作为 X,优选羟基、碳原子数为 1 ~ 4 的烷氧基、酰氧基、卤原子或异氰酸酯基,更优选碳原子数为 1 ~ 4 的烷氧基或酰氧基。

[0086] n 通常表示 1 至 3 中的任意整数。在制造高密度的有机薄膜时,优选 n 为 1。

[0087] 在 n 为 2 以上时,各 R¹ 既可以相同,也可以不同,(m-n) 为 2 以上时,各 X 既可以相同,也可以不同。

[0088] 作为式(I)所示的有机金属化合物的具体例子,可以列举在下述表示的有机金属化合物。在以下,将 R¹ 为烃基、M 为 Si 的化合物作为代表性例子,但本发明不受这些限定。

[0089] $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{CN})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{NHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 等。

[0090] 另外,这些化合物可以单独使用 1 种或组合 2 种以上使用。

[0091] (2) 有机薄膜形成用固体物或油状物的制造方法

[0092] 在本发明中使用的有机薄膜形成用固体物和油状物由以下 2 种方法中的任意方法制造。

[0093] (2-1) 在低级醇系溶剂中的制造

[0094] 该方法是在低级醇系溶剂中,使上述式(I)所示的化合物在水和酸催化剂的存在下进行水解和缩合反应。

[0095] 在本发明中,所谓低级醇是指具有碳原子数为 1 ~ 4 烷基的醇,例如,可以列举甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、乙二醇、丙二醇等。这些醇可以单独使用

1 种或混合 2 种以上使用。使用量没有特别限制,在反应液全部量中使用 1 ~ 99 质量 %。

[0096] 在本方法中,在上述低级醇系溶剂的基础上,能够含有脂肪族、芳香族、醚、酮、氯系等的溶剂。

[0097] 水的使用量以反应液中浓度为 0.5 ~ 5 质量 %、优选为 1 ~ 4 质量 %、更优选为 1 ~ 2 质量 % 使用。当反应液中的水分浓度高时,式(I)所示的有机金属化合物的水解和缩合反应就会过度地进行,产物的溶解性会极其下降。另一方面,当水的使用量过少时,水解和缩合反应的进行就变慢。期望本发明的水解产物具有由水解生成的羟基,并且水解性基团适度残留。

[0098] 作为酸催化剂的例子,可以列举盐酸、硫酸、硝酸、氢碘酸、氢溴酸等无机酸,三氟乙酸、对甲苯磺酸、甲磺酸等有机酸,优选 $pK_a \leq 0$ 的酸。

[0099] 无机酸和有机酸的使用量,只要是对形成的有机金属薄膜的物性没有影响的量,就没有特别限制,相对于 1 摩尔有机金属化合物,使用 0.01 毫摩尔 ~ 1 摩尔。另一方面,固体酸的使用量,只要是对形成的有机薄膜的物性没有影响的量,就没有特别限制,相对于有机金属化合物,使用 0.05 ~ 20 质量 %。

[0100] 反应温度根据溶剂而不同,为 0°C ~ 溶剂的沸点(例如,在甲醇时为 65°C),反应时间根据目的而不同,为 1 分钟 ~ 100 天,优选进行到至少固体成分析出或油状物分离,具体而言,优选进行至少 48 小时以上。当反应时间短时,未反应有机金属的残留量就多,2 聚体变得比 3 聚体以上的缩合物多。反应时间如果变长,未反应有机金属化合物就消失,3 聚体以上的缩合体成为主要成分。

[0101] 所得到的缩合体的缩合度随着反应时间的经过而增加。即,反应初期,未反应有机金属化合物残留,并且 2 聚体比 3 聚体多。然后,随着时间的经过,未反应有机金属化合物几乎消失,并且 2 聚体减少,3 聚体以上的缩合体增加。在本发明中,3 聚体以上的缩合体为环状的情况多。

[0102] 在上述方法中,固体物或油状物伴随缩合而生成并沉降。固体物或油状物能够通过过滤、分液等方法分离。

[0103] (2-2) 在脂肪族醚系溶剂或脂肪族酮系溶剂中的制造

[0104] 该方法是在脂肪族醚系溶剂或脂肪族酮系溶剂中,在水和酸催化剂的存在下使上述式(I)所示的化合物进行水解和缩合反应。

[0105] 在水解缩合时使用的溶剂,只要能够制作本发明的缩合体,就没有限制,但特别优选四氢呋喃(THF)、四氢吡喃(THP)、环戊基甲基醚、1,2-二乙氧基乙烷等脂肪族醚或丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮等脂肪族酮。其中,优选脂环式醚,特别优选四氢呋喃(THF)或四氢吡喃(THP)。使用量没有特别限制,通常在反应液全部量中使用 1 ~ 99 质量 %。

[0106] 水的使用量,相对于 1 摩尔的式(II)所示的有机金属化合物,使用 0.1 摆尔 ~ 20 摆尔,优选使用 0.5 摆尔 ~ 6 摆尔,更优选使用 1 摆尔 ~ 4 摆尔。

[0107] 酸催化剂、反应温度和反应时间能够与上述同样地选择。

[0108] 本方法的特征在于通过将由水解得到的缩合体的溶液或缩合体沉淀得到的分散液浓缩、浓缩干燥固化、过滤、分液、提取等操作或者将上述操作组合的操作,得到固体物或油状物质的反应产物。

[0109] (2-3) 中和工序

[0110] 为了得到稳定的有机薄膜形成用固体物或油状物,在上述(2-1)和(2-2)的方法中,优选在水解或缩合的工序与分离从上述工序的反应液中析出的固体成分或分离的油状物、或者将上述工序的反应液浓缩干燥固化的工序的中间,设置中和所使用的酸的工序。具体而言,通过在反应液浆料中加入氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁等碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物,或者通过加入吡啶、二乙胺等有机胺化合物等并搅拌,进行中和。

[0111] (3) 缩合反应产物

[0112] 由上述(2)的方法得到的缩合反应产物是(I)所示的化合物的水解产物、部分水解产物和 / 或它们的缩合体或者上述物质的部分水解产物。

[0113] 在这里,聚合度不同的有机金属化合物的存在及其比例,例如,能够从 GPC(凝胶渗透色谱)中的峰位置和面积的存在比例求出。另外,OH 基的数目不同的有机金属化合物的存在及其比例,例如,能够从 HPLC (高效液相色谱) 中的峰位置和存在比求出。

[0114] 另外,也能够从由 GPC 得到的缩合度和由 NMR 得到的水解性基团的残留率求出水解度。

[0115] (4) 含有有机金属化合物的有机薄膜形成用溶液

[0116] 所谓有机薄膜形成用溶液,是为了使之能够与基材接触而配制的溶液,是指在溶剂中含有有机金属化合物等形成有机薄膜的物质的液体。

[0117] 本发明中的缩合体,因为从(I)所示的有机金属化合物制造,所以有在溶剂中存在未反应的(I)所示的有机金属化合物等情况。但是,为了制作良好的有机薄膜,希望尽可能减少(I)所示的有机金属化合物。

[0118] (5) 有机薄膜形成用溶液的配制

[0119] 本发明的有机薄膜形成用溶液,通过将由上述(2)中记载的方法制得的缩合体固体物或油状物与有机溶剂搅拌混合而配制。

[0120] 最终在有机薄膜形成用溶液中包含的有机金属化合物的全部量为 0.01 ~ 20 质量 %,优选为 0.1 ~ 5 质量 %。

[0121] 作为为了制作有机薄膜形成用溶液而使用的有机溶剂的例子,可以列举烃系溶剂、氟化碳系溶剂和有机硅系溶剂,优选烃系溶剂,特别优选沸点为 100 ~ 250°C 的烃系溶剂。

[0122] 具体地,可以列举正己烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、SOLVESSO (注册商标)150 (艾克森美孚公司(Exxon Mobil)产品)、石脑油、溶剂石脑油、石油醚、石油苯、异链烷烃、正链烷烃、十氢萘、工业汽油、煤油、里格罗因(ligroin)等烃系溶剂; $\text{CBr}_2\text{ClCF}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHFC}_1$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHC}_1_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CBrFCBrF}_2$ 、 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{C}_1(\text{CF}_2\text{CFC}_1)_2\text{C}_1$ 、 $\text{C}_1(\text{CF}_2\text{CFC}_1)_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ 、 $\text{C}_1(\text{CF}_2\text{CFC}_1)_3\text{C}_1$ 等氟隆(flon)系溶剂, Fluorinert (3M 公司产品、注册商标)、Afurudo (アフルード)(旭硝子公司产品)等氟化碳系溶剂; Novec HFE7200、Novec HFE7300、Novec HFE7600 (以上是 3M 公司产品、注册商标) 等氟系溶剂; 二甲基有机硅、苯基有机硅、烷基改性有机硅、聚醚有机硅等有机硅系溶剂。这些溶剂可以单独使用 1 种或组合 2 种以上使用。

[0123] 混合物的搅拌温度,通常为 -100 ~ +100°C, 优选为 -20 ~ +50°C。搅拌时间通常是从数分钟到数小时。

[0124] 另外,此时,为了得到均匀的有机薄膜形成用溶液,优选还施加超声波处理。

[0125] 在配制的有机薄膜形成用溶液中,存在包含金属氧化物等析出物产生的情况,为了得到没有杂质的致密的单分子的有机薄膜,优选在这里预先除去这些析出物等杂质。析出物能够用过滤、倾析等操作简便地除去。

[0126] 本发明的有机薄膜形成用溶液是保存稳定性优异的溶液,即使在室温(20~30℃)密封保存40~60天后也能够形成良好的有机薄膜。

[0127] (6) 有机薄膜的制成

[0128] 通过使如上述操作得到的有机薄膜形成用溶液与基板接触,就可以在上述基板表面制作本发明的有机薄膜。

[0129] 作为使用的基板,优选在表面具有活性氢的基板。具体而言,可以列举由铝、铜、镍、不锈钢等金属;硅;陶瓷;玻璃;塑料;纸;天然纤维或合成纤维;皮革;其它亲水性物质等构成的基板。

[0130] 在由表面不具有羟基等的材质构成的基板的情况下,能够预先将基板的表面在包含氧的等离子体气氛中处理,或进行电晕处理导入亲水性基团。作为亲水性基团,优选羟基(-OH),也可以是具有活性氢的-COOH、-CHO、=NH、-NH₂等官能团等。

[0131] 另外,在表面不具有活性氢的基板的情况下,也能够预先使Si(OR)₄或其水解缩合物与该基板的表面接触后,根据需要进行脱醇反应,或者使SiCl₄、SiHCl₃、SiH₂Cl₂或Cl-(SiCl₂O)_c-SiCl₃(式中,c表示0或自然数。)与该基板的表面接触后,使之进行脱氯化氢反应,由此能够预先在表面形成具有活性氢的二氧化硅基底层。

[0132] 使本发明的有机薄膜形成用溶液接触基板表面的方法没有特别限制,能够使用公知的方法。具体而言,可以列举浸涂法、旋涂法、喷涂法、滚涂法、迈耶棒涂布(Meyer Bar Coat)法、网板印刷法、刷涂法等,其中,优选浸涂法。

[0133] 使本发明的有机薄膜形成用溶液接触基板表面的温度,只要是本发明溶液能够保持稳定性的温度范围就没有特别限制。通常,能够在从室温到在溶液配制中使用的溶剂的回流温度的范围进行。为了设为适合接触的温度,加热本发明的有机薄膜形成用溶液,或加热基板本身即可。

[0134] 另外,为了促进膜形成,也能够使用超声波。与基板表面接触的工序,既可以1次长时间进行,也可以将短时间的涂覆分为数次进行。

[0135] 使本发明的有机薄膜形成用溶液与基板表面接触后,为了除去在膜表面附着的多余的试剂、杂质等,也能够设置清洗工序。通过设置清洗工序,还能够进一步控制膜厚。清洗方法只要是能够除去表面附着物的方法,就没有特别限制。具体而言,可以列举使基板浸渍在能够溶解所使用的有机金属化合物的溶剂中的方法;在真空中或常压下在大气中放置使之蒸发的方法;吹干燥氮气等不活泼气体而将表面附着物吹走的方法等。

[0136] 将本发明的有机薄膜形成用溶液在基板上接触或清洗后,为了使在基板表面上所形成的膜稳定化,优选加热基板。加热温度能够根据基板、所形成的有机薄膜的稳定性等适当选择。

[0137] (7) 有机薄膜

[0138] 当使本发明的有机薄膜形成用溶液在基板上接触时,上述有机薄膜形成用溶液中的有机金属化合物就被吸附在基板表面而形成薄膜。作为有机金属化合物被吸附在基板表面的机理之一,可以考虑如下机理:在表面具有活性氢的基板的情况下,有机金属化合物中

的 OH 基与基板表面的活性氢反应,与基板形成牢固的化学键。

[0139] 本发明的方法能够特别适合用于制造单分子膜。另外,也能够作为通过物理性吸附而在表面形成膜的方法使用。

[0140] 作为由本发明形成的有机薄膜,没有特别制约,优选为结晶性的有机薄膜。由本发明形成的有机薄膜是否为结晶性,能够通过使用薄膜 X 射线衍射装置测定上述有机薄膜来确认。

[0141] 由本发明形成的有机薄膜的膜厚,在单分子膜时,成为与式(I)的 R 的链长大致相等的厚度。

[0142] 由本发明形成的有机薄膜,存在是化学吸附膜的情况,也存在上述基板没有结晶性且化学吸附膜具有结晶性的情况。此时,所谓结晶性,既可以是多晶,也可以是单晶。作为化学吸附膜,能够例示通过金属 - 氧键而共价结合的有机薄膜。

[0143] 由本发明形成的有机薄膜,优选为自聚集膜或自组织化膜。其中,所谓自聚集膜,是指没有来自外部的强制力而形成有次序的结构的膜。

[0144] 如上所述,通过使用本发明的有机薄膜形成用溶液,不论基板的种类,都能够比以往高速地形成有机薄膜,且所形成有机薄膜的杂质少且致密。这样的有机薄膜作为用于形成电气装置用等的设计图案,还能够极为容易地应用于电子产品,特别是电气化产品、机动车、产业设备、镜子、眼镜镜片等需要耐热性、耐候性、耐磨耗性超薄膜涂覆的机械和器具。此外,也可用作模具等的脱模剂。

[0145] 以下,使用实施例更详细地说明本发明,但本发明不受以下的实施例限定。

[0146] 实施例 1

[0147] 在十八烷基三甲氧基硅烷(以下称为 ODS、纯度 98 质量 % 以上、1.91g)中加入甲醇(58.35g)搅拌,在其中加入 0.1N 盐酸(0.85g)(反应液中的水分含量约为 1.4 质量 %),室温下搅拌 3 日。抽滤反应液浆料,减压干燥(30°C、< 10torr)所得到的固体,得到 1.28g 白色粉末。

[0148] 由超声波处理在 SOLVESSO(注册商标) 150(29.82g)中溶解上述白色粉末(0.184g),在室温放置过夜后,用 PTFE 制的筒式过滤器(Cartridge filter)(Millipore 公司生产)过滤,得到自聚集单分子膜(SAM)形成溶液。

[0149] 在上述 SAM 形成溶液中浸渍 3 分钟进行过 UV 臭氧处理的 Si 单晶片,用 NS CLEAN 100 清洗后,以 60°C 使之干燥,得到 SAM 成膜基板。测定在成膜面的静态接触角,在水中显示 109°,在十四碳烷中显示 41°。

[0150] 比较例 1

[0151] 在 ODS(纯度 98 质量 % 以上、1.91g)中加入甲醇(25.94g)搅拌,在其中加入水(2.60g)、0.05N 盐酸(0.10g)(反应液中的水分含量约为 8.5 质量 %),室温下搅拌 4 小时。抽滤反应液浆料,减压干燥(30°C、< 10torr)所得到的固体,得到白色粉末(ODS 水解体混合物、1.47g)。

[0152] 想要由超声波处理在 SOLVESSO(注册商标) 150(29.82g)中溶解上述白色粉末(0.184g),但是没有完全溶解。将该分散体在室温放置过夜后,用 PTFE 制的筒式过滤器(Millipore 公司生产)过滤,得到 SAM 形成溶液。

[0153] 在上述 SAM 形成溶液中浸渍 3 分钟进行过 UV 臭氧处理的 Si 单晶片,用 NS CLEAN

100 清洗后,以 60℃使之干燥,得到 SAM 成膜基板。测定在成膜面的静态接触角,结果成膜活性低(在水中显示 63°,在十四碳烷中显示 20°)。

[0154] 实施例 2

[0155] 在 ODS (纯度 98 质量 % 以上、4.78g) 中加入甲醇(25.35g) 搅拌,在其中加入 0.1N 盐酸(0.43g) (反应液中的水分含量约为 1.4 质量 %),在室温下搅拌 3 日。抽滤反应液浆料,减压干燥(90℃、< 10torr) 所得到的固体,得到 3.97g 白色粉末。

[0156] 与实施例 1 同样操作,配制 SAM 形成溶液,制成 SAM 成膜基板。在成膜面的静态接触角,在水中显示 109°,在十四碳烷中显示 44°。从掠角入射 X 射线衍射测定(GIXD) 结果可知 ODS 分子具有规则的分子排列。

[0157] 另外,X 射线反射率测定(XRR) 的结果,膜厚为 2.4nm。

[0158] 实施例 3

[0159] 在 ODS (纯度 98 质量 % 以上、150.14g) 中加入甲醇(441.46g) 搅拌,在其中加入 0.2N 盐酸(8.39g) (反应液中的水分含量约为 1.4 质量 %),在室温下搅拌 2 日。离心过滤反应液浆料,减压干燥(30℃、< 10torr) 所得到的固体,得到 131.72g 白色粉末。

[0160] 由超声波处理在 SOLVESSO (注册商标) 150 (49.69g) 中溶解上述白色粉末(0.307g),在室温放置过夜后,用 PTFE 制的筒式过滤器(Milllex、Millipore 公司生产) 过滤,得到 SAM 形成溶液。

[0161] 与实施例 1 同样操作,制成 SAM 成膜基板。在成膜面的静态接触角,在水中显示 110°,在十四碳烷中显示 42°。

[0162] 实施例 4

[0163] 在 ODS (纯度 98 质量 % 以上、4.78g) 中加入乙腈 / 甲醇(1:1)(25.35g) 搅拌,在其中加入 0.1N 盐酸(0.43g) (反应液中的水分含量约为 1.4 质量 %),在室温下搅拌 3 日。抽滤反应液浆料,减压干燥(30℃、< 10torr) 所得到的固体,得到 3.87g 白色粉末。

[0164] 与实施例 1 同样操作,配制 SAM 形成溶液,制成 SAM 成膜基板。在成膜面的静态接触角,在水中显示 110°,在十四碳烷中显示 43°。

[0165] 实施例 5

[0166] 在 ODS (纯度 98 质量 % 以上、4.78g) 中加入乙腈 / 四氢呋喃(1:1)(25.35g) 搅拌,在其中加入 0.1N 盐酸(0.43g)(反应液中的水分含量相对于 1 摩尔 ODS 为 1.9 摩尔),在室温下搅拌 3 日。抽滤反应液浆料,减压干燥(30℃、< 10torr) 所得到的固体,得到 3.85g 白色粉末。

[0167] 与实施例 1 同样操作,配制 SAM 形成溶液,制成 SAM 成膜基板。在成膜面的静态接触角,在水中显示 108°,在十四碳烷中显示 43°。

[0168] 实施例 6

[0169] 在 ODS (纯度 98 质量 % 以上、4.78g) 中加入四氢呋喃(25.35g) 搅拌,在其中加入 0.1N 盐酸(0.43g)(反应液中的水分含量相对于 1 摩尔 ODS 为 1.9 摩尔),在室温下搅拌 3 日。由蒸发器将反应液浓缩干燥固化,减压干燥(30℃、< 10torr) 所得到的固体,得到 3.25g 白色粉末。

[0170] 与实施例 1 同样操作,配制 SAM 形成溶液,制成 SAM 成膜基板。在成膜面的静态接触角,在水中显示 110°,在十四碳烷中显示 41°。

[0171] 实施例 7

[0172] 在十四烷基三甲氧基硅烷(TDS、纯度 95 质量%以上、0.81g)中加入甲醇(29.17g)搅拌,在其中加入 0.1N 盐酸(0.43g)(反应液中的水分含量约为 1.4 质量%),在室温下搅拌 3 日。抽滤反应液浆料,减压干燥(30℃、<10torr)所得到的固体,得到 0.13g 白色粉末。

[0173] 与实施例 1 同样操作,配制 SAM 形成溶液,制成 SAM 成膜基板。在成膜面的静态接触角,在水中显示 107°,在十四碳烷中显示 42°。

[0174] 如上所述,可知相比于将水分浓度提高为约 8.5 质量%的比较例 1,将反应液中的水分浓度设为 0.5~5 质量%的实施例 1~7,产物的溶解性良好且成膜活性高。

[0175] [稳定性试验]

[0176] 在聚乙烯制的瓶中加入 10g 在上述实施例 3 中得到的固体,盖上盖,将在室温保存 5 日、3 个月、6 个月和 12 个月的上述固体与实施例 1 同样操作,配制 SAM 溶液,制成 SAM 成膜基板后,测定在成膜面的静态接触角,在表 1 中表示其结果。

[0177] [表 1]

固体保存期	静态接触角	
	水	十四碳烷
5 日	110°	42°
3 个月	110°	41°
6 个月	109°	42°
12 个月	110°	41°

[0178] [0179] 稳定性试验的结果,实施例 3 的固体即使保存 12 个月,静态接触角即、成膜活性也不下降,可知稳定性优异。

[0180] 实施例 8

[0181] 在 ODS (纯度 98 质量%以上、25.0g) 中加入甲醇(73.6g) 搅拌,在其中加入 0.2N 盐酸(1.88g) (反应液中的水分含量约为 1.9 质量%),在室温下搅拌 2 日。抽滤反应液浆料,以甲醇(8ml) 清洗 3 次。

[0182] 减压干燥(90℃、<10torr) 所得到的固体,得到(21.2g)白色粉末 A。

[0183] 由超声波处理在 SOLVESSO(注册商标)150(79.52g)中溶解上述白色固体(0.48g),得到 SAM 形成溶液。

[0184] 在上述 SAM 形成溶液中浸渍 3 分钟进行过 UV 臭氧处理的 Si 单晶片,用 NS CLEAN 100 清洗后,以 60℃ 使之干燥,得到 SAM 形成基板。测定在成膜面的静态接触角,结果在水中显示 108°,在十四碳烷中显示 41°。

[0185] 实施例 9

[0186] 在 ODS (纯度 98 质量%以上、25.0g) 中加入甲醇(73.6g) 搅拌,在其中加入 0.2N 盐酸(1.88g)(反应液中的水分含量约为 1.9 质量%),在室温下搅拌 2 日。在该反应液浆料中加入 0.2N 氢氧化钠水溶液(1.7g) 搅拌 1 小时后,进行抽滤,以甲醇(8ml) 清洗 3 次。

[0187] 减压干燥(90℃、<10torr) 所得到的固体,得到(20.8g)白色粉末 B。

[0188] 由超声波处理在 SOLVESSO(注册商标)150(79.52g)中溶解上述白色固体(0.48g),

得到 SAM 形成溶液。

[0189] 在上述 SAM 形成溶液中浸渍 3 分钟进行过 UV 臭氧处理的 Si 单晶片,用 NS CLEAN 100 清洗后,以 60℃使之干燥,得到 SAM 形成基板。测定在成膜面的静态接触角,结果在水中显示 110°,在十四碳烷中显示 40°。

[0190] [稳定性试验]

[0191] 在常温保存在实施例 8 和实施例 9 中得到的白色固体,由 GPC 分析确认稳定性。在表 2 中表示其结果。

[0192] *GPC 条件

[0193] • 柱 :KF-802/Shodex (分离范围 :150 ~ 5000)

[0194] • 流动相 :THF

[0195] • 流量 :1ml/min

[0196] • 柱温 :40°C

[0197] [表 2]

[0198] 白色固体的 GPC 分析结果

		成分组成					
		单体	二聚体	三聚体	四聚体	四聚体以上	
[0199]	实施例 8	干燥后	4.1%	77.2%	15.5%	3.2%	0%
		2 周后	0.7%	47.1%	18.5%	13.8%	19.9%
	实施例 9	干燥后	4.6%	81.8%	13.6%	0%	0%
		2 周后	3.4%	78.6%	13.6%	4.3%	0%

[0200] 稳定性试验的结果,相比于实施例 8,实施例 9 的 2 周后的缩合度,从 2 聚体向 3 聚体以上的缩合体的增加更为受到抑制。由此判断,相比于不进行中和的实施例 8 的白色固体,在过滤前进行了中和的实施例 9 的白色固体的稳定性优异。

[0201] 工业上的可利用性

[0202] 通过使用本发明的方法,只要准备有机薄膜形成用固体物等和将其溶解的溶剂,就能够在任何地方形成具有高功能的单分子膜等有机薄膜,可以说产业上的利用价值高。