

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4757474号
(P4757474)

(45) 発行日 平成23年8月24日(2011.8.24)

(24) 登録日 平成23年6月10日(2011.6.10)

(51) Int.Cl.

F I

B 0 5 D 1/18 (2006.01)

B 0 5 D 1/18

C 0 9 D 183/00 (2006.01)

C 0 9 D 183/00

請求項の数 17 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2004-301024 (P2004-301024)
 (22) 出願日 平成16年10月15日(2004.10.15)
 (65) 公開番号 特開2006-110476 (P2006-110476A)
 (43) 公開日 平成18年4月27日(2006.4.27)
 審査請求日 平成19年7月3日(2007.7.3)

(73) 特許権者 000004307
 日本曹達株式会社
 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 (74) 代理人 100107984
 弁理士 廣田 雅紀
 (74) 代理人 100113860
 弁理士 松橋 泰典
 (72) 発明者 高橋 敏明
 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
 (72) 発明者 藤田 佳孝
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機薄膜形成用溶液を、基材の表面に接触させる工程を有する有機薄膜形成方法であって、前記有機薄膜形成用溶液が、水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、担体に担持された金属；担体に担持された金属塩及び担体に担持された金属酸化物から選ばれる少なくとも1種、並びに水で処理することによって得られるものであることを特徴とする有機薄膜形成方法。

【請求項2】

前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を所定量範囲内にする又は保持することを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜形成方法。

【請求項3】

前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を50～1000ppmの範囲にする又は保持することを特徴とする請求項2に記載の有機薄膜形成方法。

【請求項4】

前記担体に担持された金属；担体に担持された金属塩及び担体に担持された金属酸化物から選ばれる少なくとも1種を、前記水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤1モルに対して、0.001～1モル用い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方法。

【請求項5】

前記水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式(I)

10

20

【化 1】



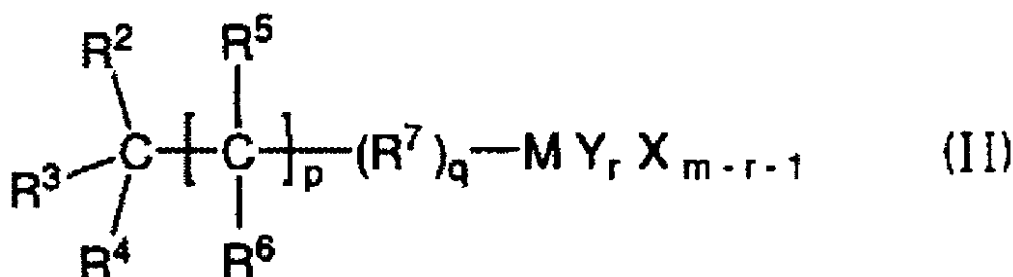
〔式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、 M は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、 X は、水酸基又は加水分解性基を表し、 n は、 $1 \sim (m-1)$ のいずれかの整数を表し、 m は M の原子価を表し、 n が2以上のとき、 R^1 は、同一であっても、相異なってもよく、 $(m-n)$ が2以上のとき、 X は同一であっても、相異なってもよい。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

10

【請求項6】

水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式(II)

【化 2】



20

〔式中、 M 、 X 及び m は前記と同じ意味を表す。 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、 R^7 は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又はケイ素原子及び/若しくは酸素原子を含む2価の連結基を表す。 Y は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基、又は含フッ素アルコキシ基を表す。 p は0又は自然数を表し、 q は0又は1を表す。 p が2以上のとき、 R^5 同士及び/又は R^6 同士は、同一であっても、相異なってもよい。 r は0又は1から $(m-2)$ の正整数を表し、 r が2以上のとき、 Y は同一であっても、相異なってもよく、 $(m-r-1)$ が2以上のとき、 X は同一であっても、相異なってもよい。〕で表される化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

30

【請求項7】

前記 X の加水分解性基が、置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、又はハロゲン原子であることが特徴とする請求項5又は6に記載の有機薄膜形成方法。

【請求項8】

前記有機溶媒が、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から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

40

【請求項9】

有機薄膜が、単分子膜であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の有機薄膜形成方法。

【請求項10】

水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、担体に担持された金属；担体に担持された金属塩及び担体に担持された金属酸化物から選ばれる少なくとも1種、並びに水で処理することによって調製したものであることを特徴とする有機薄膜形成用溶液。

【請求項11】

前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を所定量範囲内にする又は保持することを特徴とする

50

請求項 10 に記載の有機薄膜形成用溶液。

【請求項 12】

前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を 50 ~ 1000 ppm の範囲にする又は保持することを特徴とする請求項 11 に記載の有機薄膜形成用溶液。

【請求項 13】

前記担体に担持された金属；担体に担持された金属塩及び担体に担持された金属酸化物から選ばれる少なくとも 1 種を、前記水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤 1 モルに対して、0.001 ~ 1 モル用いることを特徴とする請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

【請求項 14】

前記水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【化 3】

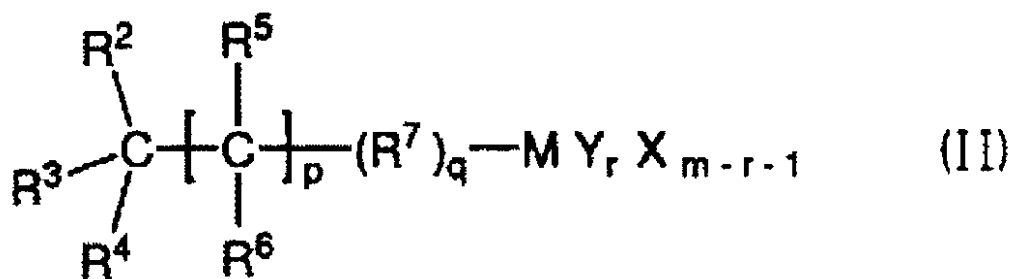


[式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、M は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、X は、水酸基又は加水分解性基を表し、n は、1 ~ (m - 1) のいずれかの整数を表し、m は M の原子価を表し、n が 2 以上のとき、 R^1 は、同一であっても、相異なってもよく、(m - n) が 2 以上のとき、X は同一であっても、相異なってもよい。] で表される化合物であることを特徴とする請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

【請求項 15】

水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (II)

【化 4】



[式中、M、X 及び m は前記と同じ意味を表す。 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、 R^7 は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又はケイ素原子及び / 若しくは酸素原子を含む 2 価の連結基を表す。Y は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基、又は含フッ素アルコキシ基を表す。p は 0 又は自然数を表し、q は 0 又は 1 を表す。p が 2 以上のとき、 R^5 同士及び / 又は R^6 同士は、同一であっても、相異なってもよい。r は 0 又は 1 から (m - 2) の正整数を表し、r が 2 以上のとき、Y は同一であっても、相異なってもよく、(m - r - 1) が 2 以上のとき、X は同一であっても、相異なってもよい。] で表される化合物であることを特徴とする請求項 10 ~ 14 のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

【請求項 16】

前記 X の加水分解性基が、置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、又はハロゲン原子であることが特徴とする請求項 14 又は 15 に記載の有機薄膜形成用溶液。

【請求項 17】

前記有機溶媒が、炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、及びシリコン系溶媒から選ばれ

10

20

30

40

50

る少なくとも１種であることを特徴とする請求項１０～１６のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、基材の表面に金属－酸素結合等を介して形成される有機薄膜を形成する方法、及びこの方法に用いる有機薄膜形成用溶液に関する。

【背景技術】

【０００２】

基材表面を改質するためのコーティング膜の形成方法として、耐剥離性に優れ、かつ透明性が高く、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幾つか知られている。（特許文献１～３を参照）

【０００３】

活性水素を含む基板の表面に化学吸着膜を形成する方法として、少なくともアルコキシシラン系界面活性剤と、活性水素を含まない非水系溶媒と、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、前記基板表面に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化学吸着膜の製造方法が知られている。（特許文献４を参照）

【０００４】

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、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。（非特許文献１を参照）

撥水性被膜の形成方法としては、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単量体または重合体を用いて、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。（特許文献５、６を参照）

【０００５】

活性水素を含む基材の表面に単分子膜を形成する方法として、乾燥雰囲気中で非水系の有機溶媒とシラン系界面活性剤を用いて調製した化学吸着液を基材表面に塗布し、前記有機溶媒を蒸発濃縮させつつ前記吸着液中の界面活性剤分子と基板表面とを化学反応させ前記界面活性剤分子を基板表面に一端で結合固定し、前記有機溶媒を蒸発させた後有機溶媒を用い基板表面に残った未反応の界面活性剤を洗浄除去する工程とを含むことを特徴とする化学吸着単分子膜の製造方法が知られている。（特許文献７を参照）

【０００６】

また、自己組織化単分子膜を製造する方法として、少なくとも１以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属酸化物、または金属アルコキシド部分加水分解生成物と水で処理した溶液を用いることで、短時間で不純物の少ない緻密な自己組織化単分子膜を製造する方法が知られている。（特許文献８を参照）

【０００７】

しかしながら、特許文献１～７及び非特許文献１記載の方法は、成膜に時間がかかる問題、膜中にシラノール縮合触媒が残存しその触媒が化学吸着を阻害し緻密な単分子膜を製造できないという問題、酸性物質が発生するため基材が限定される問題、非水系で成膜を行わなければならない問題等があった。また、特許文献８記載の方法では、短時間で不純物の少ない緻密な自己組織化単分子膜を製造できるが、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においては、さらに短時間で不純物の少ない緻密な自己組織化単分子膜が要求されている。

【０００８】

10

20

30

40

50

【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】特開平 1 1 - 1 4 7 0 7 4 号公報
【特許文献 8】W O 0 3 7 6 0 6 4 号公報
【非特許文献 1】Bull.Chem.Soc.Jpn., 74, 1397-1401(2001)
【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】
【0009】

本発明の課題は、速やかに成膜でき、しかも不純物が少なく、緻密な有機薄膜を安定に形成する方法、及びその形成方法に用いる有機薄膜形成用溶液を提供することにある。

【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鋭意検討した結果、水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属；金属塩；金属酸化物；担体に担持された金属；担体に担持された金属塩；担体に担持された金属酸化物；キレート化又は配位化された金属化合物；及び金属ナノ粒子から選ばれる少なくとも 1 種、並びに水で処理することにより有機薄膜形成用溶液を調製した。そして、この溶液を基材の表面に処理すると、不純物が少ない緻密な単分子膜（有機薄膜）を迅速に形成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0011】

すなわち、本発明は、

（１）有機薄膜形成用溶液を、基材の表面に接触させる工程を有する有機薄膜形成方法であって、前記有機薄膜形成用溶液が、水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属；金属塩；金属酸化物；金属水酸化物；担体に担持された金属；担体に担持された金属塩；担体に担持された金属酸化物；キレート化又は配位化された金属化合物；及び金属ナノ粒子から選ばれる少なくとも 1 種、並びに水で処理することによって得られるものであることを特徴とする有機薄膜形成方法に関し、

30

（２）前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を所定量範囲にする又は保持することを特徴とする（１）に記載の有機薄膜形成方法に関し、

（３）前記有機薄膜形成用溶液に接触して水層を設けることにより、前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を所定量範囲にする又は保持することを特徴とする（２）に記載の有機薄膜形成方法に関し、

（４）前記有機薄膜形成用溶液中に、保水性物質を水分を含ませた状態で共存させておくことにより、前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を所定量範囲にする又は保持することを特徴とする（２）又は（３）に記載の有機薄膜形成方法に関し、

（５）前記保水性物質が、ガラス繊維フィルター又はセルロース繊維材料であることを特徴とする（４）に記載の有機薄膜形成方法に関し、

40

（６）前記有機薄膜形成用溶液中に、水分を含む気体を吹き込むことにより、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定量範囲にする又は保持することを特徴とする（２）～（５）のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関し、

（７）前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を 50～1000ppm の範囲にする又は保持することを特徴とする（２）～（６）のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関し、

（８）前記所定量範囲の水分量が、前記有機薄膜形成用溶液の一部を採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする（２）～（７）のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関し、

（９）前記金属；金属塩；金属酸化物；金属水酸化物；担体に担持された金属；担体に

50

担持された金属塩；担体に担持された金属酸化物；キレート化又は配位化された金属化合物；及び金属ナノ粒子から選ばれる少なくとも１種を、前記水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤１モルに対して、０．００１～１モル用いることを特徴とする（１）～（８）のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関し、

（１０）前記水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式（Ⅰ）

【００１２】

【化１】



10

【００１３】

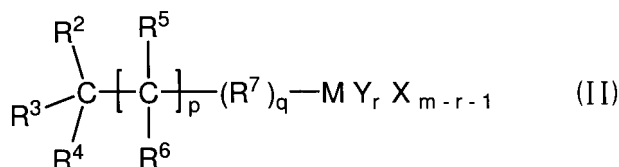
[式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、 M は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属原子を表し、 X は、水酸基又は加水分解性基を表し、 n は、１～（ $m-1$ ）のいずれかの整数を表し、 m は M の原子価を表し、 n が２以上のとき、 R^1 は、同一であっても、相異なってもよく、（ $m-n$ ）が２以上のとき、 X は同一であっても、相異なってもよい。]で表される化合物であることを特徴とする請求項１～９のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関し、

（１１）水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式（Ⅱ）

20

【００１４】

【化２】



【００１５】

[式中、 M 、 X 及び m は前記と同じ意味を表す。 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、 R^7 は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又はケイ素原子及び／若しくは酸素原子を含む２価の連結基を表す。 Y は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基、又は含フッ素アルコキシ基を表す。 p は０又は自然数を表し、 q は０又は１を表す。 p が２以上のとき、 R^5 同士及び／又は R^6 同士は、同一であっても、相異なってもよい。 r は０又は１から（ $m-2$ ）の正整数を表し、 r が２以上のとき、 Y は同一であっても、相異なってもよく、（ $m-r-1$ ）が２以上のとき、 X は同一であっても、相異なってもよい。]で表される化合物であることを特徴とする（１）～（１０）のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関し、

30

（１２）前記 X の加水分解性基が、置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、又はハロゲン原子であることが特徴とする（１０）又は（１１）に記載の有機薄膜形成方法に関し、

40

（１３）前記有機溶媒が、炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、及びシリコン系溶媒から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする（１）～（１２）のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関し、

（１４）有機薄膜が、結晶性有機薄膜であることを特徴とする（１）～（１３）のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関し、

（１５）有機薄膜が、化学吸着膜であることを特徴とする（１）～（１４）のいずれかに記載の有機薄膜製造方法に関し、

（１６）有機薄膜が、自己集合膜であることを特徴とする（１）～（１５）のいずれか

50

に記載の有機薄膜形成方法に関し、

(1 7) 有機薄膜が、単分子膜であることを特徴とする (1) ~ (1 6) のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関し、

(1 8) 前記基材が、表面に活性水素を有する基材であることを特徴とする (1) ~ (1 7) のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関し、

(1 9) 前記基材が、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、金属、プラスチック、紙、繊維、及び皮革から選ばれる少なくとも 1 種の材質からなる基材であることを特徴とする (1) ~ (1 8) のいずれかに記載の有機薄膜形成方法に関する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、

(2 0) 水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤を、有機溶媒中、金属；金属塩；金属酸化物；金属水酸化物；担体に担持された金属；担体に担持された金属塩；担体に担持された金属酸化物；キレート化又は配位化された金属化合物；及び金属ナノ粒子から選ばれる少なくとも 1 種、並びに水で処理することによって調製したものであることを特徴とする有機薄膜形成用溶液に関し、

(2 1) 前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を所定量範囲にする又は保持することを特徴とする (2 0) に記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

(2 2) 前記有機薄膜形成用溶液に接触して水層を設けることにより、前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を所定量範囲にする又は保持することを特徴とする (2 1) に記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

(2 3) 前記有機薄膜形成用溶液中に、保水性物質を水分を含ませた状態で共存させておくことにより、前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を所定量範囲にする又は保持することを特徴とする (2 1) 又は (2 2) に記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

(2 4) 前記保水性物質が、ガラス繊維フィルター又はセルロース繊維材料であることを特徴とする (2 3) に記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

(2 5) 前記有機薄膜形成用溶液中に、水分を含む気体を吹き込むことにより、前記有機溶媒溶液中の水分量を所定量範囲にする又は保持することを特徴とする (2 1) ~ (2 4) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

(2 6) 前記有機薄膜形成用溶液中の水分量を 5 0 ~ 1 0 0 0 p p m の範囲にする又は保持することを特徴とする (2 1) ~ (2 5) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

(2 7) 前記所定量範囲の水分量が、前記有機薄膜形成用溶液の一部を採取した該溶液をカールフィッシャー法で測定した値であることを特徴とする (2 1) ~ (2 6) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

(2 8) 前記金属；金属塩；金属酸化物；金属水酸化物；担体に担持された金属；担体に担持された金属塩；担体に担持された金属酸化物；キレート化又は配位化された金属化合物；及び金属ナノ粒子から選ばれる少なくとも 1 種を、前記水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤 1 モルに対して、0 . 0 0 1 ~ 1 モル用いることを特徴とする (2 0) ~ (2 7) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

(2 9) 前記水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (I)

【 0 0 1 7 】

【 化 3 】



【 0 0 1 8 】

[式中、 R^1 は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表し、M は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、X は、水酸基又は加水分解性基

10

20

30

40

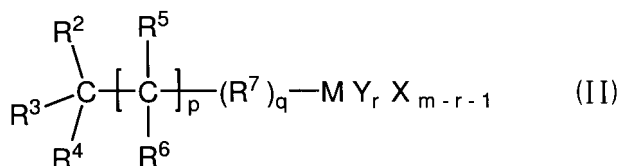
50

解性基を表し、 n は、 $1 \sim (m - 1)$ のいずれかの整数を表し、 m は M の原子価を表し、 n が 2 以上のとき、 R^1 は、同一であっても、相異なっているもよく、 $(m - n)$ が 2 以上のとき、 X は同一であっても、相異なっているもよい。] で表される化合物であることを特徴とする (20) ~ (28) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

(30) 水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤が、式 (II)

【0019】

【化4】



10

【0020】

[式中、 M 、 X 及び m は前記と同じ意味を表す。 $R^2 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素原子を表し、 R^7 は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又はケイ素原子及び / 若しくは酸素原子を含む 2 価の連結基を表す。 Y は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基、又は含フッ素アルコキシ基を表す。 p は 0 又は自然数を表し、 q は 0 又は 1 を表す。 p が 2 以上のとき、 R^5 同士及び / 又は R^6 同士は、同一であっても、相異なっているもよい。 r は 0 又は 1 から $(m - 2)$ の正整数を表し、 r が 2 以上のとき、 Y は同一であっても、相異なっているもよく、 $(m - r - 1)$ が 2 以上のとき、 X は同一であっても、相異なっているもよい。] で表される化合物であることを特徴とする (20) ~ (29) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

20

(31) 前記 X の加水分解性基が、置換基を有しているもよい炭化水素オキシ基、置換基を有しているもよいアシルオキシ基、又はハロゲン原子であることが特徴とする (29) 又は (30) に記載の有機薄膜形成用溶液に関し、

(32) 前記有機溶媒が、炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、及びシリコン系溶媒から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする (20) ~ (31) のいずれかに記載の有機薄膜形成用溶液に関する。

30

【発明の効果】

【0021】

本発明の有機薄膜形成用溶液、及び有機薄膜形成方法によれば、従来にない省エネルギー、低コスト、高生産性で、不純物が少ない緻密な単分子膜を形成でき、得られる単分子膜は、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好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0023】

本発明は、有機薄膜形成用溶液を、基材の表面に接触させる工程を有する有機薄膜形成方法であって、前記有機薄膜形成用溶液が、水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤 (以下、「A 成分」ということがある。) を、有機溶媒中、金属；金属塩；金属酸化物；担体に担持された金属；担体に担持された金属塩；担体に担持された金属酸化物；キレート化又は配位化された金属化合物；及び金属ナノ粒子から選ばれる少なくとも 1 種 (以下、これらをまとめて「B 成分」ということがある。)、並びに水で処理することによって得られるものであることを特徴とする有機薄膜形成方法。

【0024】

1) 有機薄膜形成用溶液

(1) A 成分

40

50

水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤とは、水酸基又は加水分解可能な官能基と、疎水性基とを同一分子内に有するものであれば、特に制限されないが、基材表面上の活性水素と反応して結合を形成することができる、水酸基又は加水分解性基を有するものが好ましい。また、前記水酸基又は加水分解性基は、1つ又は複数個有していてもよい。前記水酸基又は加水分解性基を有する金属系界面活性剤は、1種単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。そのようなA成分として、具体的には、前記式(I)で表される化合物を好ましく例示することができる。

【0025】

前記式(I)中、 R^1 は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、又は連結基を含むハロゲン化炭化水素基を表す。

10

【0026】

前記置換基を有していてもよい炭化水素基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、*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*-デシル基等の炭素数1~30のアルキル基；ビニル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基等の炭素数2~30のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基；等が挙げられる。

【0027】

20

前記置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基としては、炭素数1~30のハロゲン化アルキル基、炭素数2~30のハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アリール基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。具体的には、上記例示した炭化水素基中の水素原子の1個以上がフッ素原子、塩素原子又は臭素原子等のハロゲン原子に置換された基が挙げられる。

【0028】

これらの中でも、前記ハロゲン化炭化水素基としては、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く、炭素数1~30のアルキル基中の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換されたフッ素化アルキル基がより好ましい。また、フッ素化アルキル基が分岐構造を有する場合には、分岐部分は炭素数1~4、好ましくは炭素数1~2の短鎖であるのが好ましい。

30

【0029】

フッ素化アルキル基としては、末端炭素原子にフッ素原子が1個以上結合した基が好ましく、末端炭素原子にフッ素原子が3個結合した CF_3 基部分を有する基がより好ましく、末端が、フッ素原子が置換しない炭化水素基で内部の炭素鎖にフッ素原子が置換した炭素鎖であっても構わない。末端部分に、アルキル基の全ての水素原子がフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキル部分を有し、かつ後述する金属原子Mとの間に、 $-(CH_2)_h-$ （式中、*h*は1~6の整数を表し、好ましくは2~4の整数である。）で表されるアルキレン基を有する基が特に好ましい。

40

フッ素化アルキル基中のフッ素原子数は、 $[(\text{フッ素化アルキル基中のフッ素原子数}) / (\text{フッ素化アルキル基に対応する同一炭素数のアルキル基中に存在する水素原子数}) \times 100]\%$ で表現したときに、60%以上であるのが好ましく、80%以上であるのがより好ましい。

【0030】

前記置換基を有していてもよい炭化水素基又は置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基の置換基としては、カルボキシ基；アミド基；イミド基；エステル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；又は水酸基等が挙げられる。これらの置換基の数は0~3であるのが好ましい。

【0031】

50

連結基を含む炭化水素基の炭化水素基としては、具体的には、前記置換基を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

また、連結基を含むハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基としては、具体的には、前記置換基を有していてもよいハロゲン化炭化水素基のハロゲン化炭化水素基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0032】

前記連結基は、炭化水素基若しくはハロゲン化炭化水素基の炭素-炭素結合間、又は炭化水素基の炭素と後述する金属原子Mとの間に存在するのが好ましい。

連結基の具体例としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、又は $-C(=O)NR^8-$ （式中、 R^8 は、水素原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基；を表す。）等が挙げられる。

10

これらの中でも、 R^1 としては、撥水性、耐久性の観点から、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のフッ素化アルキル基、又は連結基を含むフッ素化アルキル基であるのが好ましい。

【0033】

R^1 のより好ましい具体例としては、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、 $(CH_3)_2CH-$ 、 $(CH_3)_3C-$ 、 $CH_3(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CH_2)_3-$ 、 $CH_3(CH_2)_4-$ 、 $CH_3(CH_2)_5-$ 、 $CH_3(CH_2)_6-$ 、 $CH_3(CH_2)_7-$ 、 $CH_3(CH_2)_8-$ 、 $CH_3(CH_2)_9-$ 、 $CH_3(CH_2)_{10}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{12}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{13}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{14}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{16}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{18}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{19}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{20}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{21}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{22}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{23}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{24}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{25}-$ 、

20

【0034】

CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $(CF_3)_3C-$ 、 $CF_3(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3-$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3-$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3-$ 、 $CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_3-$ 、 $CF_3(CF_2)_7O(CF_2)_2(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_2-$ 、 $CF_3(CF_2)_7CONH(CH_2)_3-$ 、 $CF_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3-$ 、

30

【0035】

$CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CF_2)_{10}(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CF_2)_{11}(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CF_2)_{12}(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CF_2)_7(CH_2)_3-$ 、 $CH_3(CF_2)_9(CH_2)_3-$ 、 $CH_3(CF_2)_{11}(CH_2)_3-$ 、 $CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2-$ 、 $CH_3CH_2(CF_2)_8(CH_2)_2-$ 、 $CH_3CH_2(CF_2)_{10}(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CF_2)_4O(CF_2)_2(CH_2)_2-$ 、 $CH_3(CF_2)_7(CH_2)_2O(CH_2)_3-$ 、 $CH_3(CF_2)_8(CH_2)_2O(CH_2)_3-$ 、 $CH_3(CF_2)_9(CH_2)_2O(CH_2)_3-$ 、 $CH_3CH_2(CF_2)_6(CH_2)_2O(CH_2)_3-$ 、 $CH_3(CF_2)_6CONH(CH_2)_3-$ 、 $CH_3(CF_2)_8CONH(CH_2)_3-$ 、 $CH_3(CF_2)_3O[CF(CF_3)CF(CF_3)O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3-$ 、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0036】

Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも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が特に好ましい。

【0037】

Xは、水酸基又は加水分解性基を表し、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。具体的には、置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基；置換基を有していてもよいアシルオキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素

50

原子等のハロゲン原子；イソシアネート基；シアノ基；アミノ基；又はアミド基等を例示することができる。

【 0 0 3 8 】

炭化水素オキシ基としては、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の炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基；シクロプロピルオキシ基、シクロプロピルメチルオキシ、シクロヘキシル基、ノルボニルオキシ基等の脂環式炭化水素オキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基等のアルケニルオキシ基；プロパルギルオキシ基等のアルキニルオキシ基；フェノキシ基、ナフチルオキシ基等の芳香族炭化水素オキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基；などが挙げられる。

10

【 0 0 3 9 】

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、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

これらの置換基としては、カルボキシ基、アミド基、イミド基、エステル基、水酸基等が挙げられる。これらの中でも、*X*としては、水酸基；置換基を有していてもよい炭化水素オキシ基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、又はハロゲン原子が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基がより好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

m は、金属原子 *M* の原子価を表す。

n は、1 ~ (*m* - 1) 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、*n* は 1 であるのが好ましい。

n が 2 以上のとき、*R*¹ は同一であっても、相異なってもよい。

また、(*m* - *n*) が 2 以上のとき、*X* は同一であっても、相異なってもよい。

【 0 0 4 2 】

式 (I) で表される化合物中、好ましい態様の一つとして、式 (II) で表される化合物を例示することができる。

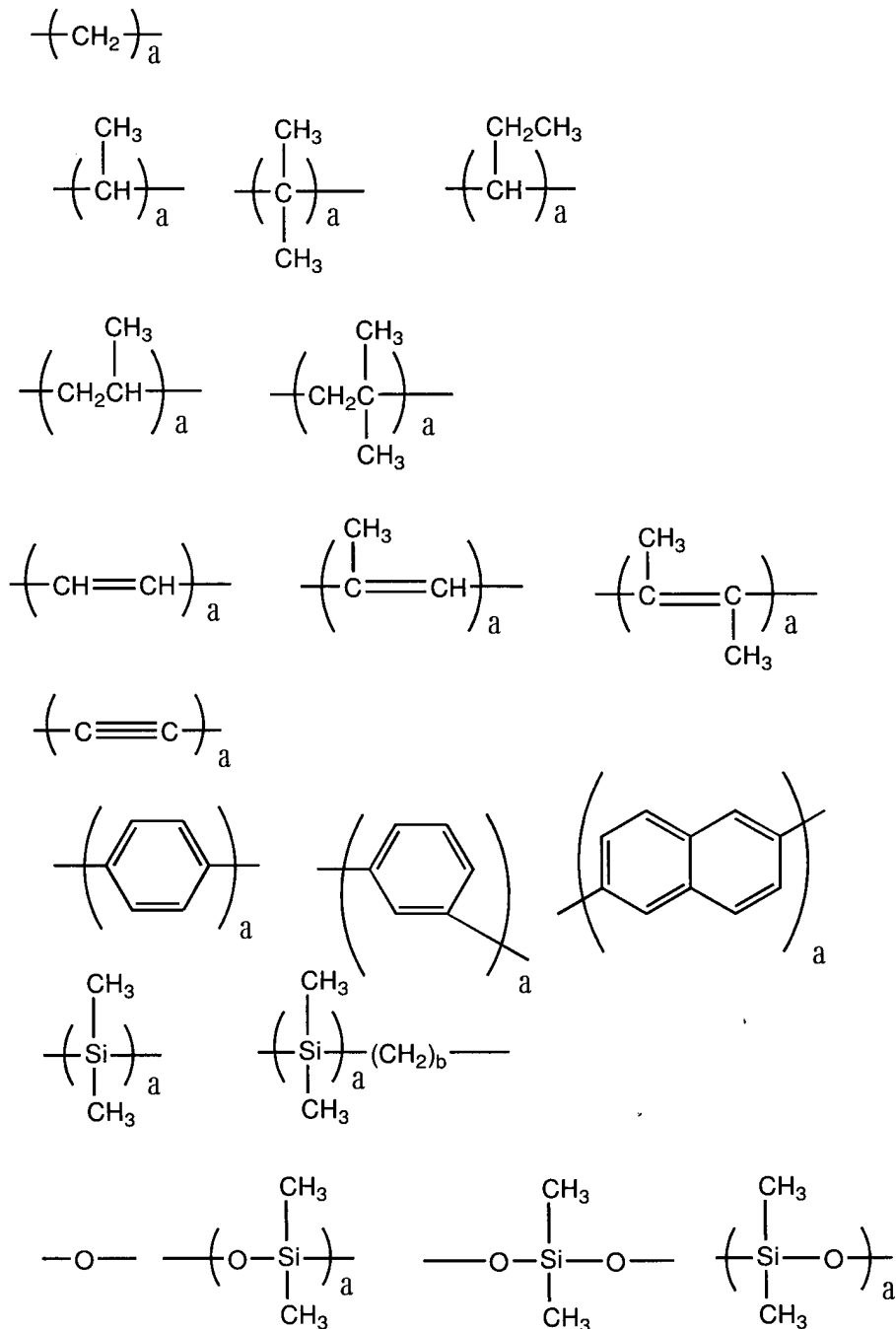
式 (II) 中、*M*、*X* 及び *m* は、前記と同じ意味を表し、*R*² ~ *R*⁶ は、それぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表す。

30

*R*⁷ は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリーレン基、又は、ケイ素原子及び/若しくは酸素原子を含む 2 価の連結基を表す。*R*⁷ の具体例を下記に示す。

【 0 0 4 3 】

【化 5】



【 0 0 4 4 】

上記式中、a 及び b は 1 以上の任意の自然数を表す。

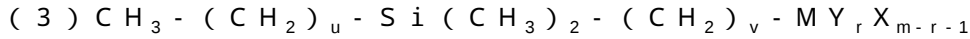
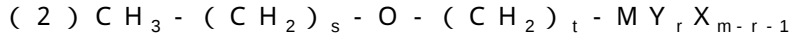
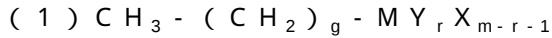
Y は、水素原子；メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t - ペンチル基、n - ヘキシル基、イソヘキシル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、sec - ブトキシ基、t - ブトキシ基、n - ペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基等のアルコキシ基；アルキル基の一部又はすべての水素原子がフッ素原子に置換された含フッ素アルキル基；又はアルコキシ基の一部若しくはすべての水素原子がフッ素原子に置換された含フッ素アルコキシ基；などを表す。

【 0 0 4 5 】

r は、0 又は $1 \sim (m - 2)$ の整数を表すが、高密度の吸着膜を製造するためには、 r が 0 の場合が好ましい。 r が 2 以上のとき、 Y は、それぞれ同一であっても、相異なっているてもよく、 $(m - r - 1)$ が 2 以上のとき、 X は、それぞれ同一であっても、相異なっているてもよい。 p は 0 又は自然数を表し、 q は 0 又は 1 を表す。 p が 2 以上のとき、 R^5 同士及び $/$ 又は R^6 同士は、同一であっても、相異なっているてもよい。

【0046】

式 (I) で表される化合物としては、式 (II) で表される化合物以外に



等を好ましい態様の一つとして例示することができる。

【0047】

式中、 g 、 s 、 t 、 u 、 v 、及び w は、任意の整数を表すが、特に好ましい範囲として、 g は $1 \sim 25$ 、 s は $0 \sim 12$ 、 t は $1 \sim 20$ 、 u は $0 \sim 12$ 、 v は $1 \sim 20$ 、 w は $1 \sim 25$ を例示することができる。

M 、 Y 、 X 、 r 及び m は、式 (II) における意味と同じ意味を表す。

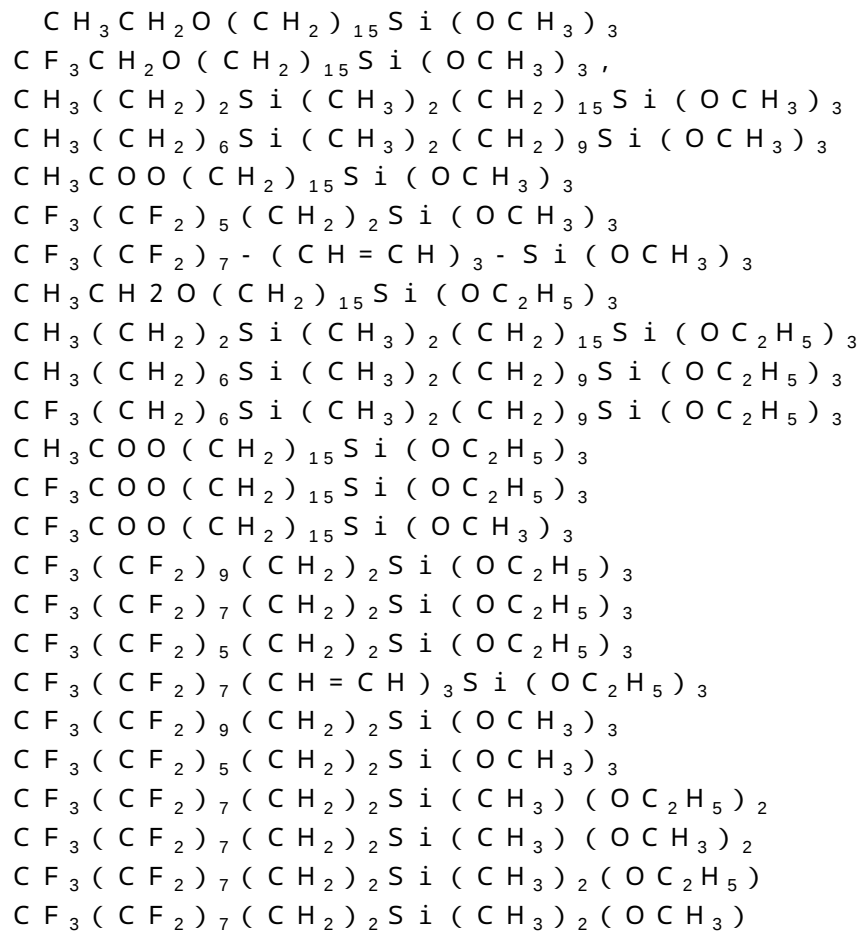
【0048】

式 (I) で表される化合物の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。

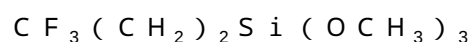
【0049】

なお、以下においては、金属原子 M がケイ素原子である化合物を代表例として示しているが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、加水分解性基についても、例示した官能基に限定されず他の加水分解性基が結合したものであってもよい。

【0050】



【0051】



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	10
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3) -$	
$\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
【0052】	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	20
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3) -$	
$\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
【0053】	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	30
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	40
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{40}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3) -$	50

CONH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

【0054】

CH₃CH₂O(CH₂)₁₅Si(OCH₃)(OH)₂
 CF₃CH₂O(CH₂)₁₅Si(OCH₃)₁(OH)₂
 CH₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₁₅Si(OCH₃)(OH)₂
 CH₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)₉Si(OCH₃)(OH)₂
 CH₃COO(CH₂)₁₅Si(OCH₃)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂Si(OCH₃)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₇(CH=CH)₃Si(OCH₃)(OH)₂
 CH₃CH₂O(CH₂)₁₅Si(OC₂H₅)(OH)₂
 CH₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₁₅Si(OC₂H₅)(OH)₂
 CH₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)₉Si(OC₂H₅)(OH)₂
 CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)₉Si(OC₂H₅)(OH)₂
 CH₃COO(CH₂)₁₅Si(OC₂H₅)(OH)₂
 CF₃COO(CH₂)₁₅Si(OC₂H₅)(OH)₂
 CF₃COO(CH₂)₁₅Si(OCH₃)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₉(CH₂)₂Si(OC₂H₅)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OC₂H₅)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂Si(OC₂H₅)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₇(CH=CH)₃Si(OC₂H₅)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₉(CH₂)₂Si(OCH₃)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂Si(OCH₃)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(CH₃)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₉(CH₂)₂Si(CH₃)(OH)₂

10

20

【0055】

CH₃CH₂O(CH₂)₁₅Si(OCH₃)₂(OH)
 CF₃CH₂O(CH₂)₁₅Si(OCH₃)₂(OH)
 CH₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₁₅Si(OCH₃)₂(OH)
 CH₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)₉Si(OCH₃)₂(OH)
 CH₃COO(CH₂)₁₅Si(OCH₃)₂(OH)
 CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂Si(OCH₃)₂(OH)
 CH₃CH₂O(CH₂)₁₅Si(OC₂H₅)₂(OH)
 CF₃(CF₂)₇(CH=CH)₃Si(OCH₃)₂(OH)
 CH₃(CH₂)₂Si(CH₃)₂(CH₂)₁₅Si(OC₂H₅)₂(OH)
 CH₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)₉Si(OC₂H₅)₂(OH)
 CF₃(CH₂)₆Si(CH₃)₂(CH₂)₉Si(OC₂H₅)₂(OH)
 CH₃COO(CH₂)₁₅Si(OC₂H₅)₂(OH)
 CF₃COO(CH₂)₁₅Si(OC₂H₅)₂(OH)
 CF₃COO(CH₂)₁₅Si(OCH₃)₂(OH)
 CF₃(CF₂)₉(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₂(OH)
 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₂(OH)
 CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₂(OH)
 CF₃(CF₂)₇(CH=CH)₃Si(OC₂H₅)₂(OH)
 CF₃(CF₂)₉(CH₂)₂Si(OCH₃)₂(OH)
 CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂Si(OCH₃)₂(OH)
 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(CH₃)(OC₂H₅)(OH)
 CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(CH₃)(OCH₃)(OH)

30

40

【0056】

CF₃(CH₂)₂Si(OCH₃)(OH)₂
 CF₃(CF₂)₃(CH₂)₂Si(OCH₃)(OH)₂

50

10

$$\begin{aligned}
& \text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) \\
& \text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})
\end{aligned}$$

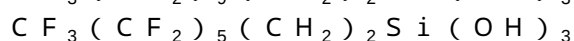
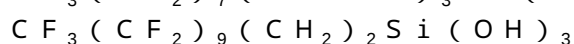
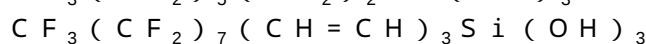
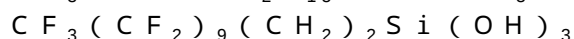
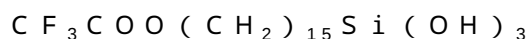
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$

30

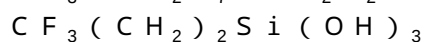
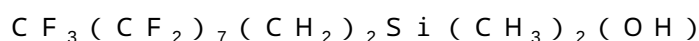
40

50

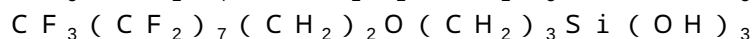
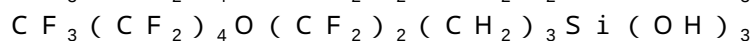
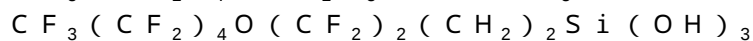
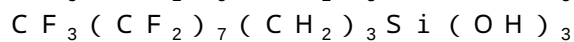
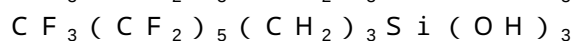
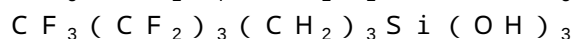
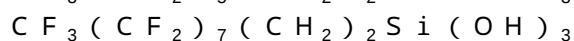
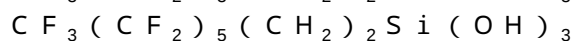
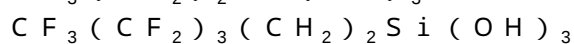
[illegible]
$$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OH})_3 \\ \text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3 \end{array}$$



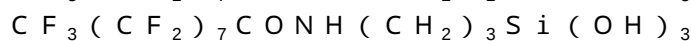
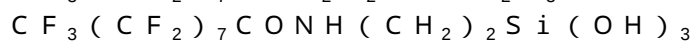
【0061】



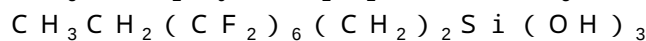
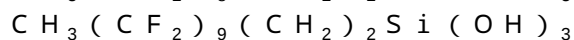
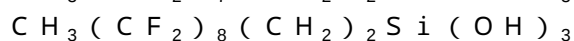
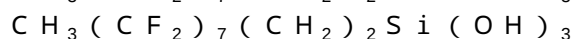
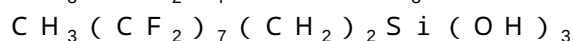
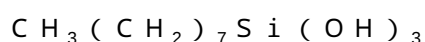
10



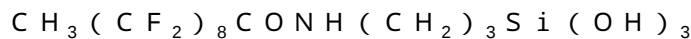
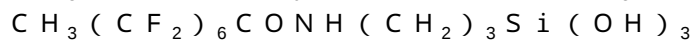
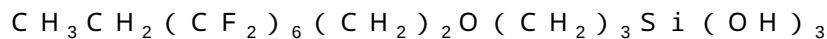
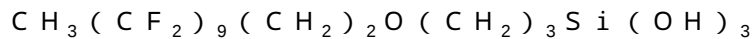
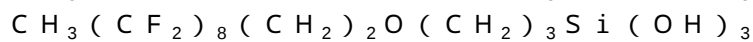
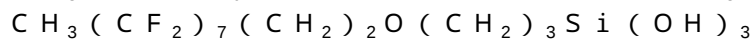
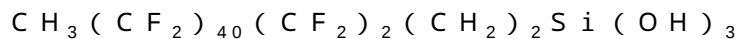
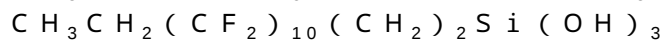
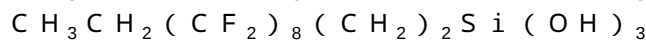
20



【0062】

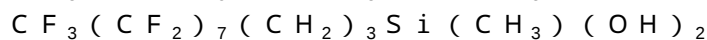
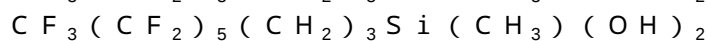
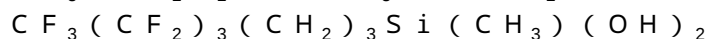
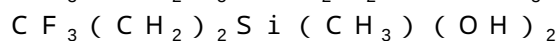
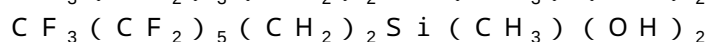
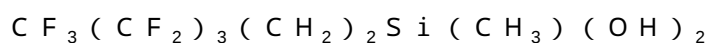


30

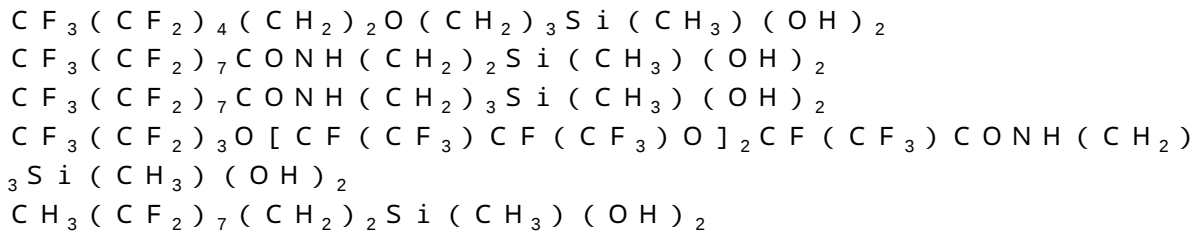


40

【0063】



50



これらの化合物は1種単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

【0064】

(2) B成分

本発明においては、前記A成分を、金属；金属塩；金属酸化物；金属水酸化物；担体に担持された金属；担体に担持された金属塩；担体に担持された金属酸化物；キレート化又は配位化された金属化合物；及び金属ナノ粒子から選ばれる少なくとも1種（B成分）を用いて処理する。前記金属；金属塩；金属酸化物；金属水酸化物；担体に担持された金属；担体に担持された金属塩；担体に担持された金属酸化物；キレート化又は配位化された金属化合物；金属ナノ粒子の金属がパラジウム又は白金であるのが好ましい。

10

【0065】

前記B成分の金属としては、特に制限されないが、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、モリブデン、レニウム、タングステン、バナジウム、オスミウム、クロム、コバルト、鉄、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、亜鉛が好ましく、パラジウム、白金が特に好ましい。

20

【0066】

前記B成分の金属塩としては、特に制限されないが、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、ギ酸塩、シュウ酸塩等が挙げられる。より具体的には、塩化ニッケル（II）、臭化ニッケル（II）、塩化パラジウム（II）、臭化パラジウム（II）、塩化白金（II）、硝酸ニッケル（II）、硝酸パラジウム（II）、硫酸ニッケル（II）、硫酸パラジウム（II）、臭化白金（II）、酢酸ニッケル（II）、酢酸パラジウム（II）、酢酸白金（II）、シュウ酸パラジウム（II）等が挙げられる。

【0067】

前記B成分の金属酸化物としては、特に制限されないが、酸化パラジウム（IV）、酸化白金（II）等が挙げられる。

30

【0068】

前記B成分の金属水酸化物としては、特に制限されないが、水酸化パラジウム（II）、水酸化白金（II）等が挙げられる。

【0069】

前記B成分の担体に担持された金属、担体に担持された金属塩、及び担体に担持された金属酸化物の担体としては、特に制限されないが、活性炭、黒鉛等の炭素材料；シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等の金属酸化物；シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、シリカ・マグネシア等の複合金属酸化物；ゼオライト（ZSM-5等）、メソポーラスシリケート（MCM-41等）等の無機酸化物；粘土、珪藻土、軽石等の天然鉱物；などが挙げられる。また、担体に担持された金属、担体に担持された金属塩、及び担体に担持された金属酸化物の金属、金属塩、及び金属酸化物としては、前記と同じものを例示することができる。これらの金属、金属塩、金属酸化物、担体に担持された金属、担体に担持された金属塩、及び担体に担持された金属酸化物は、1種単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

40

【0070】

前記B成分としてキレート化又は配位化された金属化合物を用いる場合は、金属化合物として、金属水酸化物、金属塩等を使用することができる。金属としては、パラジウム、白金が好ましい。

【0071】

50

キレート化又は配位化された金属化合物は、これらの金属化合物の溶液に、該金属化合物の金属と錯体を形成し得るキレート化剤又は配位化合物を添加することで、調製することができる。

【0072】

キレート化剤又は配位化合物としては、金属水酸化物、金属塩等の金属にキレート化又は配位して、錯体を形成し得るものであれば特に限定されない。

【0073】

キレート化剤又は配位化合物の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪族カルボン酸類；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アレイン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸類；安息香酸、トルイル酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸類；クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等のハロゲノカルボン酸類；アセチルアセトン、2, 6 - ジメチル - 3, 5 - ヘプタジオン、ジピバロイルメタン、ベンゾイルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン等のβ - ジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のβ - ケトエステル類；テトラヒドロフラン、フラン、フランカルボン酸、チオフェン、チオフェンカルボン酸、ピリジン、ニコチン酸、イソニコチン酸等の複素環化合物類；等が挙げられる。これらは1種単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

【0074】

キレート化剤又は配位化合物の添加量は、金属水酸化物、金属塩等の金属1モルに対して、0.1 ~ 10倍モル、好ましくは0.3 ~ 2倍モル、より好ましくは0.5 ~ 1.2倍モルである。

【0075】

キレート化剤又は配位化合物を添加した後は、全容を十分に攪拌することで、金属錯体の溶液を得ることができる。攪拌温度は、通常0 から用いる溶媒の沸点までの温度範囲である。攪拌時間は、通常数分から数時間である。

【0076】

キレート化又は配位化された金属化合物は、単離したものを使用することもできるし、前記金属化合物の溶液にキレート化剤又は配位化合物を添加して得られたキレート化又は配位化された金属化合物の溶液として使用することもできる。

【0077】

前記キレート化又は配位化された金属化合物としては、具体的には、パラジウム - 2, 4 - ペンタジオネート、プラチナ - 2, 4 - ペンタジオネート等が挙げられる。

【0078】

前記B成分の金属ナノ粒子のサイズは、通常、100nm以下、好ましくは、1 ~ 10nmの範囲である。また、金属ナノ粒子の金属としては、前記と同じものを例示することができる。

【0079】

金属ナノ粒子の調製方法は、特に制限されないが、例えば、気相中に高温で蒸発させた金属の蒸気を供給し、ガス分子との衝突により急冷させて微粒子を形成する気相法、金属イオンを溶解した溶液に還元剤を添加した金属イオンの還元を行う溶液法（液相法）等により合成できる。

【0080】

金属ナノ粒子は、溶媒に分散させた状態で用いるのが好ましく、このような溶媒としては、水；酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン；ジクロルメタン、1, 2 - ジクロルエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミド等のアミド；シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン等のエーテル；エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、

10

20

30

40

50

n-ブタノール、n-オクタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール；2，2，3，3-テトラフロロプロパノール等のフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；などを挙げることができる。これらの溶媒は、1種単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

【0081】

また、金属ナノ粒子分散溶液中には、金属ナノ粒子表面に吸着する、吸着性化合物（分散剤）を含有させることが好ましい。吸着性化合物により粒子表面を表面修飾した状態で溶媒中に分散することができ、安定なナノ粒子含有分散液（コロイド分散液）が得られる。この場合の吸着性化合物の使用量は分散性を十分に高める程度であればよく特に制限はない。吸着性化合物としては、-SH、-CN、-NH₂、-SO₂OH、-SOOH、-OPO(OH)₂、-COOH、又は-COH含有化合物等が有効であり、これらのうち-SH、-NH₂-COOH、又は-COH含有化合物が好ましい。また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、n-テトラデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、デシル硫酸ナトリウム、n-ノニル硫酸ナトリウム、n-オクチル硫酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤や、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ゼラチン等の親水性高分子なども用いることができる。これらの吸着性化合物は、1種単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

【0082】

（3）有機薄膜形成用溶液

本発明の有機薄膜形成用溶液は、前記A成分を、有機溶媒中、B成分の存在下、水で処理することによって調製することができる。

【0083】

本発明の有機薄膜形成用溶液の調製方法としては、特に限定されないが、具体的には、
（i）A成分、及びB成分を含む有機溶媒溶液に水を添加する方法、
（ii）A成分と水との有機溶媒溶液に、B成分を添加する方法、等を例示することができる。

【0084】

また、急激な反応を抑えるためには、（i）の方法において添加する水、（ii）の方法において添加するB成分は、有機溶媒等で希釈して用いるのが好ましい。

【0085】

本発明の有機薄膜形成用溶液の調製に用いる有機溶媒としては、炭化水素系溶媒、フッ化炭素系溶媒、及びシリコン系溶媒が好ましく、炭化水素系溶媒がより好ましい。なかでも、沸点が100～250のもの特に好ましい。

【0086】

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、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；CBr₂Cl、CF₃、CClF₂CF₂CCl₃、CClF₂CF₂CHFCl、CF₃CF₂CHCl₂、CF₃CBrFCBrF₂、CClF₂CClFCF₂CCl₃、Cl(CF₂CFCl)₂Cl、Cl(CF₂CFCl)₂CF₂CCl₃、Cl(CF₂CFCl)₃Cl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；などが挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

【0087】

本発明の有機薄膜形成用溶液中のA成分の含有量は、特に制限はないが、緻密な単分子膜を製造するためには、0.1～30重量%の範囲が好ましい。

【0088】

また、本発明の有機薄膜形成用溶液の調製に用いるB成分の量は、形成する単分子の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、A成分1モルに対して、通常0.001～1モル、好ましくは0.001～0.2モルである。

【0089】

本発明の有機薄膜形成用溶液の調製に用いる水の量は、特に制限されないが、あらゆる材質の基板に対応して、緻密な有機薄膜を速やかに形成することができる点で、該溶液中の水分量を所定範囲内にする又は保持するのが好ましい。

【0090】

本発明の有機薄膜形成用溶液中における水分量は、用いる基材、A成分、B成分、有機溶媒等の種類により決定される。具体的には、基材表面への化学吸着が阻害される、緻密な単分子膜が製造できない、用いるA成分の損失量が多い、B成分が失活する、等の問題が起きない量以下で、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。

【0091】

膜の形成を促進活性化させるのに十分な量とは、例えば、ディップ法により該溶液を基材に接触させる場合、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度にしかも基材全面に形成させることができる程度をいう。具体的には、50ppm以上が好ましく、50ppmから有機溶媒への飽和水分量の範囲、より具体的には、50～1000ppmの範囲がより好ましく、200～800ppmの範囲が特に好ましい。水分量が50ppm以上であると、迅速に有機薄膜の形成を行うことができ、また、水分量が1000ppm以下であれば、金属系界面活性剤等が失活するという問題がない。

【0092】

なお、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。なお、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、その分散液をそのまま採取して測定した値を示す。

【0093】

前記A成分、有機溶媒、B成分、及び水の混合物を攪拌することで、本発明の有機薄膜形成用溶液を得ることができる。攪拌温度は、通常-100～+100、好ましくは-20～+50である。攪拌時間は、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。

【0094】

調製した有機薄膜形成溶液中に、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、ここで濾過、デカント等の操作を行い除去しておいてもよいし、後述するように有機薄膜を成膜後、洗浄することで除去してもよい。

【0095】

水分量を所定量範囲内にする又は保持する方法として、具体的には、

- (1) 有機薄膜形成用溶液に接触して水層を設ける方法、
- (2) 有機薄膜形成用溶液中に、保水性物質を水を含ませた状態で共存させる方法、
- (3) 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、
- (4) 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。

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。

【0096】

上記(1)の方法においては、炭化水素系溶媒等の、水層と分離する有機溶媒を用いた

10

20

30

40

50

場合には、有機溶媒層と分離した形で水層を共存させてもよいし、有機薄膜形成用溶液を水層中に循環又は通過させ分離した有機溶媒層を用いてもよい。

低級アルコール等の、水層と分離しない水の溶解度の大きい有機溶媒を用いた場合には、有機溶媒は浸透しないが水は浸透する膜等を介在させて有機薄膜形成用溶液と水層を接触させる方法等を例示することができる。

【0097】

上記(2)の方法において、保水性物質としては、有機薄膜形成用溶液中において水を分離せずに有機薄膜形成用溶液中に浮遊しない物質が好ましい。

具体的には、吸水性高分子等の有機系保水材；ゼオライト、珪酸白土、パーミキュライト、多孔質セラミック等の無機系保水材；界面活性剤等の、溶液中に水を核とするミセル分子を形成することのできる化合物；等が挙げられ、なかでも、ゴミ等の混入が避けられる等の理由から、ガラス繊維フィルター又はセルロース繊維材料が特に好ましい。

10

【0098】

また、保水性物質として、溶液中に水を核とするミセル分子を形成することのできる化合物、具体的には、界面活性剤等を例示することができ、水分を含ませた状態で溶液中に共存させるのが好ましい。

また、有機溶媒への水の溶解度をあげるために親水性の溶媒を用いる方法も考えられる。この場合の親水性溶媒も便宜上保水することのできる物質として含むこととする。

【0099】

保水性物質に含ませる水分量は特に制限されないが、有機薄膜形成用溶液中で水が保水性物質と分離して遊離していない状態になるまでの水分量が好ましい。また、水分を適時添加して保水できる物質に含ませることもできる。また、保水性物質を、溶液と、外気の界面又は外気から連続して溶液内に設けることにより、外気の湿気等を吸湿することにより、水分を溶液に補給することもできる。

20

【0100】

また、上記(3)の方法において、用いる気体は、溶液中の各成分に影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、具体的には、空気、窒素ガス、アルゴンガス等を例示することができる。

水分を含む気体を得る方法としては、気体に水分を含ませる方法；気体を加湿する方法；等が挙げられる。

30

気体に水分を含ませる方法として、ガスを水中に潜らせる、ガスを水又は温水表面に接触させる等の水とガスを接触させる方法；水蒸気を含むガスをそのまま用いる方法；等を例示することができる。

【0101】

気体を加湿する方法として、蒸気加湿法、水噴霧加湿法、又は気化加熱法等を例示することができる。

【0102】

水分を含む気体と有機薄膜形成用溶液とを接触させる方法としては、水分を含む気体を有機薄膜形成用溶液中に吹き込む、又は有機薄膜形成用溶液表面に吹き付ける方法；有機薄膜形成用溶液を、水分を含む気体雰囲気下に、必要に応じて攪拌しながら放置する方法；有機薄膜形成用溶液を、加湿された雰囲気下に、必要に応じて攪拌しながら放置する方法；等を例示することができる。水分を含む気体を吹き込む方法においては、必要に応じて吹き込み装置、清浄装置、ろ過装置等を付設するのが好ましい。

40

【0103】

また、上記(4)の方法において、具体的には、有機薄膜形成用溶液中の水分量の減少を観測し、減少量に応じて水、又は相溶性を有する有機溶媒若しくは同一の有機溶媒で希釈した水を適宜追加する方法；一定量の水を含有する同一組成の有機薄膜形成用溶液を供給する方法；等を例示することができる。

【0104】

2) 有機薄膜形成方法

50

本発明の有機薄膜形成方法は、上記のようにして得られた有機薄膜形成用溶液を、基材の表面に接触させる工程を有する。

【0105】

用いる基材としては、特に制約はないが、有機薄膜形成用溶液中の有機薄膜を形成する分子と相互作用し得る官能基を表面に有する基材が好ましく、特に活性水素を表面に有する基材が好ましい。活性水素を表面に有する基材を用いると、基材表面の活性水素と、有機薄膜形成用溶液中の分子が、化学的な相互作用により基材表面に容易に有機薄膜を形成することができる。

【0106】

活性水素とは、プロトンとして解離しやすいものをいい、活性水素を含む官能基としては、水酸基（ $-OH$ ）、カルボキシル基（ $-COOH$ ）、ホルミル基（ $-CHO$ ）、イミノ基（ $=NH$ ）、アミノ基（ $-NH_2$ ）、チオール基（ $-SH$ ）等が挙げられ、なかでも、水酸基が好ましい。

【0107】

基材表面に水酸基を有する基材として、具体的には、アルミニウム、銅、ステンレス等の金属；ガラス；シリコンウェハー；セラミックス；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；等からなる基材が挙げられる。なかでも、金属、ガラス、シリコンウェハー、セラミックス、又はプラスチックからなる基材が好ましい。

【0108】

プラスチックや合成繊維のように表面に水酸基を持たない材質からなる基材には、予め基材表面を酸素を含むプラズマ雰囲気中で（例えば100Wで20分）処理したり、コロナ処理して親水性基を導入することができる。ポリアミド樹脂又はポリウレタン樹脂等からなる基材は、表面にイミノ基が存在しており、このイミノ基の活性水素と金属系界面活性剤のアルコキシシリル基等とが脱アルコール反応し、シロキサン結合（ $-SiO-$ ）を形成するのでとくに表面処理を必要としない。

【0109】

また、表面に活性水素を持たない基材を用いる場合、この基材の表面に、予め $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、 $Cl-(SiCl_2O)_c-SiCl_3$ （式中、 c は自然数）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。

【0110】

有機薄膜形成用溶液を基材に接触させる方法としては、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、スピンコート法、スプレー法、ローラコート法、メイヤー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法等が挙げられ、なかでも、ディップ法が好ましい。

【0111】

有機薄膜形成用溶液を基材に接触させる工程は、1度に長い時間行っても、短時間の塗布を数回に分けて行ってもよい。膜形成を促進するために超音波を用いることもできる。

【0112】

接触させる温度は、該溶液が安定性を保てる範囲であれば特に制限されないが、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ある。接触に好適な温度とするには、該溶液を加熱するか、基材そのものを加熱すればよい。

【0113】

有機薄膜形成用溶液に基材を接触させる工程は、有機薄膜形成用溶液中に基材を浸漬（ディップ）させる工程であるのが好ましい。有機薄膜形成用溶液中の水分量を保持しながら、基材を浸漬させる方法としては、具体的には、

（1）水分調整槽と基材浸漬槽を設け、水分調整槽で水分調整した液を基材浸漬槽に循環させる方法、

（2）基材浸漬槽を複数設け、一つの基材浸漬槽で基材を浸漬している間に他の浸漬槽において水分調整を行う方法、

10

20

30

40

50

(3) 上述した水分量を所定範囲内に保持する手段を基材浸漬槽に直接設け、適宜、水分を補給する方法、等が挙げられる。

【0114】

また、本発明の有機薄膜形成方法においては、有機薄膜形成用溶液に基材を接触させる工程を複数回繰り返し行うこともできる。この際に、水分量を所定範囲内に保持するのが好ましい。所定量範囲とは、上記した水分量の所定範囲と同じ意味を表し、水分量をそのような範囲に保持することにより、液を交換することなく基材を接触させる工程を複数回繰り返し行なっても、緻密で均質な有機薄膜を形成することができる。

【0115】

この場合、同一溶液とは、1回の接触工程操作を行った後、その溶液の全部又は一部を廃棄して新たな溶液に交換する場合を除く意味であり、後述するように、何らかの方法で水分量を所定量範囲内に保持した溶液は、同一溶液として含むものとする。

10

【0116】

有機薄膜形成用溶液に基材を接触させる工程の後には、膜表面に付着した余分な試剤や不純物を除去するために、基材表面を洗浄する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、膜厚を制御することができる。

【0117】

洗浄方法としては、表面の付着物を除去できる方法であれば特に制限されず、具体的には、前記A成分を溶解し得る溶媒中に基材を浸漬させる方法；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ブローして吹き飛ばす方法；等を例示することができる。

20

【0118】

また、有機薄膜形成用溶液に基材を接触させる工程の後には、基材表面上に形成された膜を安定化させるために、基材を加熱する工程を設けることもできる。基材を加熱する工程は、上記洗浄工程の後に設けるのが好ましい。加熱する温度は、基材、膜の安定性によって適宜選択することができる。

【0119】

また、有機薄膜形成用溶液に基材を接触させる工程を、湿度を40%RH以上に保持した空間内において実施するのが好ましく、湿度を60%RH以上に保持した空間内において実施するのがより好ましい。このような空間内においては、有機薄膜形成用溶液中の水分量がより好ましく保持され、連続的に基材を接触させても再現性良く緻密な単分子膜を形成することができる。

30

【0120】

本発明の有機薄膜形成方法は、単分子膜の製造にも2層以上の多層膜の製造にも用いることができ、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。

【実施例】

【0121】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

40

【0122】

(実施例1)

(1) 有機薄膜形成用溶液の調製

オクタデシルトリメトキシシラン(0.5g)を、イオン交換水(30mg)を加えたトルエン(99.5g)で希釈することで固形分濃度0.5重量%の溶液を得た。この溶液に白金—活性炭を24.7mg(白金2.47mg含有)混合し1日攪拌後1日放置することで、有機薄膜形成用溶液(SO-1)を調製した。このときの水分量は390ppmであった。

【0123】

なお、水分量は、電量滴定法カールフィッシャー水分計(CA-07、(株)ダイアイ

50

ンスツルメンツ製)により測定した。

【0124】

(2) 有機薄膜の形成

上記有機薄膜形成用溶液に対し、洗剤と共に超音波洗浄、イオン交換水、エタノールで順次洗浄後、60 で乾燥し、オゾン発生装置中で洗浄したソーダライムガラス基板、又は、シリコンウェハ基板を、25 °Cにて上記有機薄膜形成用溶液中に浸漬後、基板を引き出し、トルエン中で30秒間超音波洗浄することにより多層の吸着分を除去し、60、30分間乾燥することで、化合物の有機薄膜[ソーダライムガラス基板(SAM-1)、シリコンウェハ基板(SAM-2)]を成膜した。

【0125】

(3) 有機薄膜の光照射による接触角変化測定

前記ソーダライムガラス、及びシリコンウェハ上に形成させたSAM-1、及びSAM-2の有機薄膜表面に、マイクロシリンジから水、又はテトラデカン2μlを滴下した後、5秒後に、接触角測定器(協和界面化学(株)製、DropMaster700)を用いて接触角を測定した。その結果を第1表に示す。

【0126】

(比較例1)

(1) 有機薄膜形成用溶液の調製

オクタデシルトリメトキシシラン(0.5g)を、イオン交換水(30mg)を加えたトルエン(99.5g)で希釈することで固形分濃度0.5重量%の溶液を得た。この溶液を1日攪拌後1日放置することで、有機薄膜形成用溶液(SO-2)を調製した。このときの水分量は367ppmであった。

【0127】

(2) 有機薄膜の形成

上記有機薄膜形成用溶液に対し、洗剤と共に超音波洗浄、イオン交換水、エタノールで順次洗浄後、60 で乾燥し、オゾン発生装置中で洗浄したソーダライムガラス基板、又は、シリコンウェハ基板を、25 °Cにて上記有機薄膜形成用溶液中に浸漬後、基板を引き出し、トルエン中で30秒間超音波洗浄することにより多層の吸着分を除去し、60、30分間乾燥することで、化合物の有機薄膜[ソーダライムガラス基板(SAM-3)、シリコンウェハ基板(SAM-4)]を成膜した。

【0128】

(3) 有機薄膜の光照射による接触角変化測定

前記ソーダライムガラス、及びシリコンウェハ上に形成させたSAM-3、及びSAM-4の有機薄膜表面に、マイクロシリンジから水、又はテトラデカン2μlを滴下した後、5秒後に、接触角測定器(協和界面化学(株)製、DropMaster700)を用いて接触角を測定した。その結果を表1及び表2に示す。

【0129】

【表1】

表1 ソーダライムガラス基板の接触角

浸漬時間	水滴接触角(°)		テトラデカン接触角(°)	
	SAM-1	SAM-3	SAM-1	SAM-3
10秒	98.2	43.6	37.4	11.2
30秒	110.1	38.5	38.8	10.6
1分	110.2	38.8	38.6	11.5
3分	110.0	43.6	38.7	12.8
5分	110.1	40.8	38.9	12.3
10分	109.5	42.5	38.7	11.9
30分	110.3	49.9	38.8	12.5

10

20

30

40

50

【 0 1 3 0 】

【 表 2 】

表 2 シリコンウェハー基板の接触角

浸漬時間	水滴接触角(°)		テトラデカン接触角(°)	
	SAM-2	SAM-4	SAM-2	SAM-4
10秒	79.0	83.0	19.7	7.7
30秒	95.7	84.4	31.2	10.6
1分	97.5	79.3	32.8	7.2
3分	106.2	80.0	35.7	7.4
5分	110.1	83.6	37.4	7.4
10分	110.3	81.8	37.2	7.0
30分	109.9	80.3	36.5	5.5

10

【 0 1 3 1 】

表 1 及び表 2 より、実施例 1 で得られた有機薄膜形成溶液は、基材を短時間浸漬するだけで、高速で基材表面に有機薄膜を形成することができる。

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 12-54 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内

(72)発明者 佐宗 春男

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

審査官 佐藤 健史

(56)参考文献 国際公開第03/076064(WO, A1)

特開2003-080694(JP, A)

特開平02-169067(JP, A)

特開2004-349639(JP, A)

特表2002-507146(JP, A)

特開平07-223867(JP, A)

国際公開第2004/091810(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05D1/00~7/26、

C09D1/00~10/00、101/00~201/10