



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 28 362 T2** 2005.02.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 849 003 B1**

(51) Int Cl.⁷: **B05D 1/18**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 28 362.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 122 296.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **17.12.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.06.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.02.2005**

(30) Unionspriorität:

33974996 19.12.1996 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

**Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma,
Osaka, JP**

(72) Erfinder:

**Ootake, Tadashi, Neyagawa City, JP; Takebe,
Yasuo, Katano City, JP; Mino, Norishisa, Nara City,
JP; Takezawa, Hiroaki, Katano City, JP**

(74) Vertreter:

JUNG HML, 80799 München

(54) Bezeichnung: **Organische ultradünne Beschichtung und Verfahren zur Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft einen organischen Ultradünnschichtfilm, insbesondere einen Dünnschichtfilm mit einer Dicke im Bereich von 5 nm bis 100 nm, sowie ein Verfahren zur Herstellung des Films.

[0002] Verschiedene Techniken für die Herstellung und Fixierung eines organischen Dünnschichtfilms auf einem Substrat sind bereits bekannt. Zu ihnen zählt ein chemisches Absorptionsverfahren (K. Ogawa et al., Langmuir, 6, 851 (1990)), das Langmuir-Blodgett Verfahren (nachfolgend als LB Verfahren bezeichnet), ein Gießverfahren und ein Drehbeschichtungsverfahren.

[0003] Ein Ultradünnschichtfilm im Angström-Bereich, d. h. eine monomolekulare Schicht, kann durch das chemische Absorptionsverfahren oder das LB Verfahren erhalten werden. Bei diesen Verfahren kann die Filmdicke durch Bildung einer monomolekularen Schicht auf der anderen erhöht werden; und die Dicke kann mit großer Genauigkeit durch Einstellung der Wiederholung des Schichtbildungsverfahrens kontrolliert werden.

[0004] Das chemische Absorptionsverfahren ist das am besten geeignete für die Herstellung eines Ultradünnschichtfilms im Angström-Bereich mit einer sehr hohen Bindungsstärke zum Substrat. Dieses Verfahren beinhaltet jedoch ein Problem bei der Bildung eines Dünnschichtfilms mit einer Dicke im Bereich von 5 nm bis 100 nm. Die Filmdicke kann durch wiederholte Bildung einer monomolekularen Schicht, wie oben erwähnt, erhalten werden. Es ist jedoch bei der Bildung einer neuen monomolekularen Schicht auf der Oberfläche der zuerst gebildeten monomolekularen Schicht notwendig, die Oberfläche der zuerst gebildeten monomolekularen Schicht mit einer hoch reaktiven funktionellen Gruppe zu modifizieren. Dieses Verfahren ist sehr mühsam. Außerdem kann innerhalb eines Durchgangs bei der Bildung einer monomolekularen Schicht die Filmdicke nur um mehrere nm erhöht werden, da die beim chemischen Absorptionsverfahren verwendeten Moleküle im allgemeinen eine Länge im Maximum von mehreren nm haben. Das bedeutet, daß zur Herstellung eines Films, der zum Beispiel nicht dünner als 10 nm sein soll, die monomolekulare Schichtbildung und Oberflächenmodifizierung abwechselnd ein paar Mal wiederholt werden muß. Diese Wiederholung nimmt viel Zeit und Arbeit in Anspruch.

[0005] Auf der anderen Seite ist das LB Verfahren im Gegensatz zum chemischen Absorptionsverfahren hinsichtlich des Laminierungsschrittes der monomolekularen Schichten gut eingeführt. Aber der erhaltene Film wird durch eine ionische Bindung auf dem Substrat fixiert, und eine Schicht wird an die andere durch eine ionische Bindung oder durch intermolekulare Kräfte gebunden. Deshalb weist der nach diesem Verfahren hergestellte Film einen unbehebbarer Fehler in Form einer geringen Bindungsstärke auf.

[0006] Der mit dem Gießverfahren oder dem Drehbeschichtungsverfahren erhaltene Film weist eine relativ große Dicke im Mikrometer-Bereich auf, und es ist daher schwierig, einen Dünnschichtfilm mit einer Dicke im Bereich von 5 nm bis 100 nm herzustellen.

[0007] Ein Film kann auch durch Pffropfpolymerisation hergestellt werden. Bei diesem Verfahren kann die Filmdicke dadurch auf eine bestimmte Ausdehnung eingestellt werden, daß die Polymerisationsdauer, die Monomerkonzentration und andere Faktoren kontrolliert werden. Aber bei diesem Verfahren besteht ein Problem darin, daß das Substrat einer speziellen Oberflächenbehandlung bzw. Modifizierung mit einer spezifischen funktionellen Gruppe auf der Oberfläche des Substrats unterzogen werden muß. Außerdem ist bisher keine Hochpräzisionsoberflächenbehandlungs-Technik eingeführt worden.

[0008] Auch wurde kürzlich mit einer Untersuchung begonnen, die die Herstellung eines gemischten Films aus anorganischen und organischen Verbindungen, so genannten Hybridpolymeren, unter Verwendung eines Sole-Gel-Verfahrens betrifft. Derartige Techniken werden grob in zwei Verfahren wie folgt eingestuft. Das eine verwendet ein organisches Polymer mit einem Metallalkoxid, das direkt in eine Seitenkette eingeführt ist. Das andere beinhaltet, ein organisches Polymer und ein Metallalkoxid zu vermischen und eine Reaktion zur Bildung des Films herbeizuführen. Beide Verfahren verwenden Metallalkoxide wie solche mit Si, Al, Ti, Zr und Zn. Es ist jedoch mit beiden Verfahren schwierig, den Hybridpolymerfilm nicht dicker als 100 nm herzustellen. Ein anderes Problem besteht darin, daß feine Partikel anorganischer Verbindungen wie Silica in der Sole oder im Gel gebildet werden, die im allgemeinen Metallalkoxide enthalten. Deshalb neigt der erhaltene Dünnschichtfilm dazu, eine Struktur aus organischen Polymeren anzunehmen, die von anorganischen feinen Partikeln durchzogen ist. Anders ausgedrückt, es ist gemäß dem Sole-Gel-Verfahren schwierig, einen Dünnschichtfilm mit einer Struktur herzustellen, die als organischer Polymerfilm angesehen werden kann.

[0009] Es ist ferner auch bekannt, das Substrat mit einem Fluorkohlenstoffharzfilm zu beschichten. Der Fluorkohlenstoffharzfilm klebt jedoch nur mechanisch am Substrat und ist am Substrat nicht durch eine feste Bindung wie z. B. eine chemische Bindung fixiert. Folglich löst sich der Fluorkohlenstoffharzfilm leicht vom Substrat. Dieser Ablösevorgang kann dadurch unterdrückt werden, daß die Filmdicke erhöht wird. Wenn die Dicke jedoch erhöht wird, kommt es zu einer Reißbildung im Film, da Fluorkohlenstoffharze im allgemeinen geringe physikalische Verzahnungs- und Wechselwirkungskräfte innerhalb der molekularen Ketten aufweisen, was mit einer schwachen Kohäsionskraft verbunden ist.

[0010] Wie oben angedeutet, ist es mit jedem konventionellen Verfahren schwierig, einen Ultradünnschichtfilm mit einer Dicke im Bereich von 5 nm bis 100 nm herzustellen, der fest am Substrat fixiert ist.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

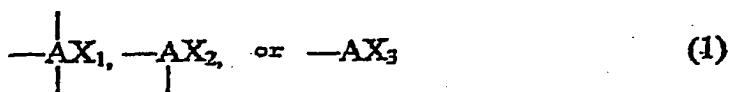
[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen organischen Ultradünnschichtfilm zu schaffen, der sehr fest am Substrat fixiert ist.

[0012] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines organischen Ultradünnschichtfilms gelöst, umfassend:

in Berührung bringen mit einem Substrat von Molekülen mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und wenigstens einer funktionellen Gruppe, welche mit dem Substrat koordiniert werden kann, um dadurch die Moleküle auf einer Oberfläche des Substrats über die funktionelle Gruppe(n), welche mit dem Substrat koordiniert werden kann, zu fixieren,

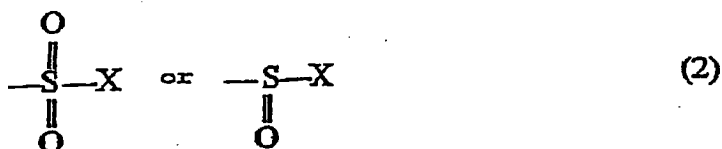
Zugeben von Monomeren zu den Molekülen und polymerisieren der Monomere, worin die funktionelle Gruppe(n), die an das Substrat koordiniert werden können/kann, ausgewählt sind/ist aus der Gruppe bestehend aus funktionellen Gruppen, die dargestellt sind durch:

Formel (1)



worin A Si, Ge, Ti, Sn oder Zr bedeutet, und X stellt ein Halogenatom, eine Alkoxygruppe oder eine Isocyanatgruppe dar;

Formel (2)



worin X ein Halogenatom, eine Alkoxygruppe oder eine Isocyanatgruppe bedeutet;

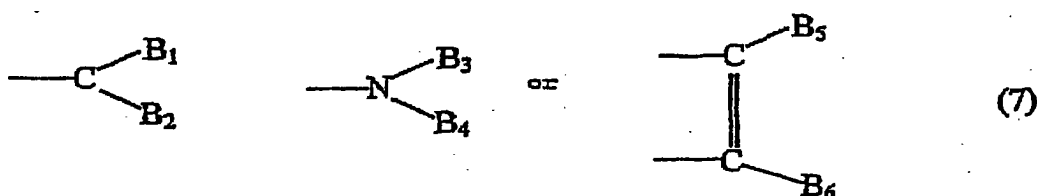
Formel (6)

[0013]



worin S Schwefel bedeutet und M_1 ein Wasserstoffatom oder ein metallisches Atom bedeutet, und

Formel (7)

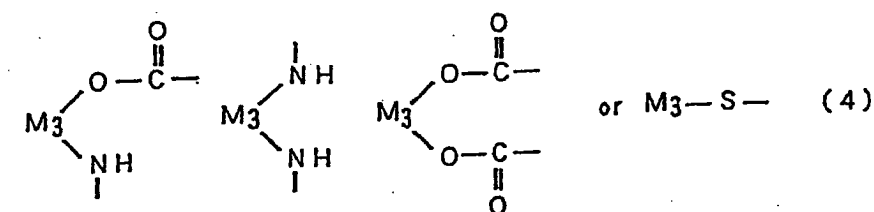


worin B_1 bis B_6 $(CH_2)_nCOOM$ bedeutet, worin n 0 bis 3 bedeutet und M ein Wasserstoffatom, ein metallisches Atom oder $(CH_2)_mNXY$ ist, worin m 0 bis 2 bedeutet, und X und Y unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, und die Doppelbindung in Formel (7) kann Teil eines aromatischen Rings sein.

[0014] Ein nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellter organischer Ultradünnschichtfilm umfaßt vorzugsweise Polymere, die durch eine in Formel (3) oder (4) dargestellte Bindung am Substrat fixiert sind, worin die Polymere durch eine Koordinationsbindung oder eine in Formel (5) definierte Bindung miteinander verbunden sind:



worin A Si, Ge, Ti, Sn oder Zr im Polymer bedeutet und M_2 ein Atom im Substrat bedeutet;



worin M_3 ein Übergangsmetall im Substrat bedeutet und S bedeutet Schwefel im Polymer;



worin A_1 und A_1' für jeden Si, Ge, Ti, Sn, Zr oder S bedeuten.

[0015] Obwohl die neuen Merkmale der Erfindung insbesondere in den abhängigen Ansprüchen dargelegt sind, wird die Erfindung, sowohl in Durchführung und Inhalt, zusammen mit anderen Zielen und Merkmalen besser durch die folgende detaillierte Beschreibung in Verbindung mit den Zeichnungen verstanden und eingeschätzt werden.

Kurze Beschreibung der verschiedenen Ansichten der Figuren

[0016] Fig. 1 zeigt eine Strukturansicht eines organischen Ultradünnschichtfilms in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0017] Fig. 2 ist ein FT-IR (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie) Spektraldiagramm eines organischen Ultradünnschichtfilms in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0018] Fig. 3 ist ein UV-VIS Spektraldiagramm des gleichen organischen Ultradünnschichtfilms.

[0019] Fig. 4 ist eine Strukturansicht des gleichen Ultradünnschichtfilms.

[0020] Fig. 5 ist ein FT-IR Spektraldiagramm eines organischen Ultradünnschichtfilms in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0021] Fig. 6 ist ein UV/VIS Spektraldiagramm des gleichen organischen Ultradünnschichtfilms.

[0022] Fig. 7 ist eine Strukturansicht des gleichen organischen Ultradünnschichtfilms.

[0023] Fig. 8 ist ein FT-IR Spektraldiagramm eines organischen Ultradünnschichtfilms vor und nach dem Polymerisationswachstum in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0024] Fig. 9 ist ein UV/VIS Spektraldiagramm des gleichen organischen Ultradünnschichtfilms vor und nach einem Polymerisationswachstum.

[0025] Fig. 10 ist eine Strukturansicht einer monomolekularen Schicht des organischen Ultradünnschichtfilms.

[0026] Fig. 11 ist eine Strukturansicht eines organischen Ultradünnschichtfilms der gleichen Ausführungsform.

[0027] Fig. 12 ist eine Strukturansicht eines organischen Ultradünnschichtfilms in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0028] Fig. 13 ist eine Strukturansicht einer monomolekularen Schicht in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0029] Fig. 14 ist eine Strukturansicht eines organischen Ultradünnschichtfilms der gleichen Ausführungsform.

[0030] Fig. 15 ist eine Strukturansicht eines organischen Ultradünnschichtfilms in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0031] Fig. 16 ist eine Strukturansicht eines organischen Ultradünnschichtfilms in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0032] Das Verfahren zur Herstellung eines organischen Ultradünnschichtfilms gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt die Schritte:

in Berührung bringen mit einem Substrat von Molekülen mit wenigstens einer funktionellen Gruppe, dargestellt durch die Formeln (1), (2), (6) oder (7), und einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe, um dadurch die Moleküle auf dem Substrat zu fixieren, und einbringen eines anderen Monomers auf die polymerisierbare funktionelle Gruppe, um eine Polymerisation zu erreichen, wodurch ein organischer Ultradünnschichtfilm gebildet wird.

[0033] Die geeigneten polymerisierbaren funktionellen Gruppen für dieses Ziel schließen C=C (einschließlich einer Vinylgruppe und eines zyklischen Olefins), C≡C, C=C-C=C (einschließlich eines zyklischen Diolefins), P=N, eine Phenylgruppe, eine 2,4-substituierte Benzolgerüstgruppe, eine 1,3-substituierte Benzolgerüstgruppe, eine Epoxygruppe, eine viergliedrige Ringethergruppe, eine fünfgliedrige Ringethergruppe, eine 2,6-substituierte Phenolgerüstgruppe, eine 2,4,6-substituierte Phenolgerüstgruppe, eine fünfgliedrige Ringacetalgerüstgruppe, eine sechsgliedrige Ringacetalgerüstgruppe, eine siebengliedrige Ringacetalgerüstgruppe, eine achtegliedrige Ringacetalgerüstgruppe, eine viergliedrige Ringlaktongerüstgruppe, eine fünfgliedrige Ringlaktongerüstgruppe, eine sechsgliedrige Ringlaktongerüstgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine halogenierte Acylgruppe, eine Säureanhydridgruppe, Halogene, eine Carboxylatgruppe, eine primäre Aminogruppe, eine sekundäre Aminogruppe (einschließlich eines dreigliedrigen Rings, eines viergliedrigen Rings, eines fünfgliedrigen Rings und sechsgliedriger Ringaminogruppen), eine tertiäre Aminogruppe (einschließlich eines dreigliedrigen Ringes, eines viergliedrigen Ringes, eines fünfgliedrigen Ringes, eines sechsgliedrigen Ringes und bicyklischer sechsgliedriger Ringaminogruppen), eine sechsgliedrige Ringiminoethergerüstgruppe, eine Isocyanatgruppe, eine Pyrrolgerüstgruppe, eine Thiophengerüstgruppe, eine Sulfidgruppe und eine zyklische Sulfidgruppe ein.

[0034] Es ist möglich, einen Ultradünnschichtfilm durch Kombination der oben erwähnten funktionellen Gruppen mit Monomeren und anschließender Polymerisierung der Monomere herzustellen.

[0035] Die geeigneten Polymerisationsreaktionen für das Polymerisationswachstum sind die radikalische Polymerisation, die anionische Polymerisation, die kationische Polymerisation und die Koordinationspolymerisation.

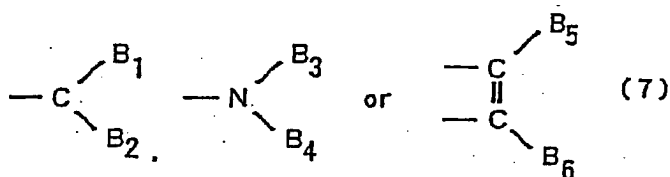
[0036] Es ist bevorzugt Licht, Wärme oder einen Katalysator zu verwenden, um eine Polymerisation zu erreichen. In einigen Fällen wird auch ein Lösungsmittel verwendet.

[0037] In jedem der oben genannten Verfahren wird bevorzugt eine durch Formel (6) dargestellte funktionelle Gruppe oder eine für die Chelatbildung geeignete und durch die Formel (7) dargestellte funktionelle Gruppe verwendet, die mit einem Metall koordiniert werden kann:



(6)

worin S Schwefel darstellt und M₁ ein Wasserstoffatom oder ein Metallatom bedeutet;



worin B₁ bis B₆ (CH₂)_nCOOM (n steht für 0 bis 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Metallatom) oder (CH₂)_mNXY (m steht für 0 bis 2, und X und Y stellen unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 oder weniger Kohlenstoffatomen dar) bedeuten. Die Doppelbindung in Formel (7) kann ein Teil eines Benzolrings oder anderer aromatischer Ringe sein.

[0038] Wenn die Moleküle, die mit dem Substrat kombiniert werden, eine durch Formel (1) dargestellte funktionelle Gruppe enthalten, werden sie am Substrat durch eine in Formel (3) dargestellte Bindung fixiert. Wenn die am Substrat zu fixierenden Moleküle eine durch Formel (6) oder (7) dargestellte funktionelle Gruppe enthalten, werden sie am Substrat durch eine in Formel (4) dargestellte Bindung fixiert. Die durch Formel (3) und Formel (4) dargestellten Bindungen sind beide feste Bindungen.

[0039] Es ist ferner bevorzugt, daß das am Substrat zu kombinierende Polymer eine der durch die Formeln (1), (2), (6) und (7) dargestellten Gruppen enthält, da die Polymere miteinander kombiniert werden können.

[0040] Bei jedem dieser Verfahren werden nach der Fixierung des Polymers auf dem Substrat die Monomere, die nicht reagiert haben, entfernt, wenn es nötig ist.

[0041] Es ist bevorzugt, daß das Substrat, auf dem ein Polymer mit der in Formel (1) oder Formel (2) dargestellten funktionellen Gruppe fixiert ist, eine aktive Wasserstoff auf der Oberfläche aufweisende funktionelle Gruppe haben sollte.

[0042] Die bevorzugten funktionellen Gruppen, die einen aktiven Wasserstoff aufweisen, schließen eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Sulfinsäuregruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Phosphorsäuregruppe, eine Phosphorgruppe, eine Thiolgruppe, eine Aminogruppe sowie diejenigen Gruppen mit den oben genannten funktionellen Gruppen ein, jedoch ersetzt ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall den aktiven Wasserstoff. Diese funktionellen Gruppen liegen bevorzugt auf der Oberfläche des Substrats oder der Oberfläche eines chemischen Absorptionsfilms vor, der zuvor auf dem Substrat fixiert wurde, das die oben genannte funktionelle Gruppe enthält.

[0043] Wenn die oben genannten funktionellen Gruppen gar nicht oder nur kaum auf der Oberfläche des Substrats vorliegen, dann ist es erwünscht, daß die Substratoberfläche durch Bearbeitungen wie z. B. eine UV/Ozon-Behandlung, eine Sauerstoffplasma-Behandlung oder eine Behandlung mit oxidierenden Agentien wie z. B. Kaliumpermanganat modifiziert wird, um die oben genannten funktionellen Gruppen hervorzubringen und zu vermehren.

[0044] Es wird vorausgesetzt, daß das Substrat, auf dem ein Molekül mit einer zur Koordination an einem Metall fähigen funktionellen Gruppe fixiert ist, ein auf der Oberfläche aufgebrachtes Übergangsmetall aufweist, d. h., daß kein Metalloxidfilm usw. vorliegen sollte.

[0045] Die folgenden Materialien können als Substrat angeführt werden, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können: Glas, Keramik, Faserstoff, Papier, Metall, und synthetisches Harz.

[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der organische Ultradünnschichtfilm Polymere auf, die auf dem Substrat durch eine in Formel (3) oder Formel (4) dargestellte Bindung fixiert sind; diese Polymere sind durch eine Koordinationsbindung oder eine in Formel (5) dargestellte Bindung aneinander gebunden.



[0047] Wenn die Polymere miteinander kombiniert werden, kann ein Film mit einer hohen Strapazierfähigkeit erhalten werden.

[0048] Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte organische Ultradünnschichtfilm weist eine am Substrat, vorzugsweise durch eine in Formel (3) oder Formel (4) dargestellte Bindung, fixierte monomolekulare erste Schicht auf, und eine zweite Schicht, die an oben genannte Monomoleküle gebundene Polymere aufweist.

[0049] Diese organischen Ultradünnschichtfilme können durch ein Verfahren gebildet werden, bei dem eine monomolekulare Schicht fest fixiert an einem Substrat gebildet wird und die Moleküle in der monomolekularen Schicht mit hinzugefügten Monomeren polykondensiert werden, oder durch ein anderes Verfahren, bei dem mit Monomolekülen imprägnierte polymerisierbare funktionelle Gruppen mit Monomeren additionspolymerisiert werden und bei dem dann diese Monomere polymerisiert werden. Bei jedem dieser Verfahren kann die erhaltene Filmdicke durch Regulierung der Länge der mit Monomolekülen zu polymerisierenden Polymere kontrolliert werden.

[0050] Die erfindungsgemäßen organischen Ultradünnschichtfilme liegen hinsichtlich ihrer Dicke in einem Bereich von 5 nm bis 100 nm vor. Dünnschichtfilme dieses Bereichs können effizient durch die oben genannten Verfahren hergestellt werden. Außerdem sind Filme innerhalb dieses Bereichs so transparent, daß Muster auf dem Substrat, die Materialbeschaffenheit usw. im allgemeinen erhalten bleiben. Es ist unnötig zu erwähnen, daß der Film koloriert werden kann, wobei die Transparenz ohne Beeinträchtigung erhalten bleibt. Diese Dünnschichtfilme können in einer Vielzahl von Anwendungen als Isolierfilm, als elektrisch leitender Film, als Transmissionsfilm, als Klebefilm, als Absorptionsfilm, als Schutzfilm usw. verwendet werden.

[0051] Insbesondere wird erwartet, daß Fluoratom aufweisende Ultradünnschichtfilme eine breite Anwendung als funktionales Material aufgrund ihrer Merkmale finden, die die Wasser- und Ölresistenz, eine geringe Reibungseigenschaft, eine große Klebefähigkeit, eine große elektrostatische Aufladungseigenschaft, einen niedrigen Brechungsindex, eine große Biokompatibilität, eine Nichtentflammbarkeit, usw. einschließen.

[0052] Diese organischen Ultradünnschichtfilme können ohne Schwierigkeit durch die vorliegende Erfindung hergestellt werden.

[0053] Für jedes Polymer, das durch Wachsen der monomolekularen Schicht gebildet wird oder auf der monomolekularen Schicht fixiert ist, gilt, daß diese Polymere sehr erfolgreich hinsichtlich ihres praktischen Gebrauchs sind, wie unten ausgeführt wird:

[0054] Für den Fall, daß das Polymer z. B. Polyethylen, Polyvinylalkohol, Polyethylenterephthalat, *it*-Polypropylen, 6-Nylon oder Polyoxymethylen ist, zeigt der Dünnschichtfilm eine große Biegefestigkeit.

[0055] Im Falle von Alamid, Polyacrylat, Polyazomethin oder einem heterozyklischen Polymer zeigt der Dünnschichtfilm Festigkeit.

[0056] Im Falle von Polyacrylamid, Polyvinylalkohol, Polyvinylmethylether oder Polystyrolsulfonsäure zeigt der Dünnschichtfilm eine große Quellfähigkeit.

[0057] Im Falle von aromatischen Polyethern, Polyacrylat, Alamid oder Polyimid zeigt der Dünnschichtfilm eine große Hitzebeständigkeit.

[0058] Im Falle von Polynorbornen, *trans*-Polyisopren, Polyurethan, Styrolbutadien-Blockcopolymer zeigt der Dünnschichtfilm Formstabilität.

[0059] Im Falle von Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polycarbonat oder Diethylenglykol-bis-allylcarbonat zeigt der Dünnschichtfilm große Transparenz.

[0060] Im Falle von aromatischem Polyamid, einem eine Carbazolgruppe aufweisendem Polymer, einem eine alicyclische Gruppe in der Seitenkette aufweisenden Polymer oder einem einen Spiropyranring in der Hauptkette aufweisenden Polymer zeigt der Dünnschichtfilm einen großen Brechungsindex.

[0061] Im Falle von Poly-N-vinylcarbazol zeigt der Dünnschichtfilm eine große Lichtpermeabilität.

[0062] Für den Fall, daß das Polymer eine hyperkonjugierte Hauptkette aufweist, zeigt der Dünnschichtfilm eine große elektrische Leitfähigkeit.

[0063] Im Falle von Polyether, Polyester, Polyamin oder Polysulfid zeigt der Dünnschichtfilm eine große Ionenleitfähigkeit.

[0064] Für den Fall, daß das Polymer eine hyperkonjugierte Hauptkette und eine Seitenkette mit einem ungepaarten Elektron wie z. B. einem Radikal aufweist, kann der Dünnschichtfilm magnetisiert sein.

[0065] Für den Fall, daß das Polymer hinsichtlich der Hauptkette eine symmetrische Struktur aufweist, zeigt der Dünnschichtfilm eine große Piezo- und Pyroelektrizität.

[0066] Für den Fall, daß das Polymer Polyester, Polylaktanoid, Polylakton, Polyacidanhydrid, Polyorthoester, Polyesteracyanoacrylat, Polyphosphagen, Polysaccharid, Nukleinsäure, Poly- β -hydroxyalkylcarbonsäure oder ein Protein ist, zeigt der Dünnschichtfilm eine große Biokompatibilität.

[0067] Im folgenden wird die vorliegende Erfindung jetzt im Detail anhand anschaulicher Ausführungsbeispiele beschrieben.

Beispiel 1

[0068] Lösung A wurde durch Mischen von 18 ml Isopropanol und 0,2 ml 4-Vinylnanthranilsäure hergestellt.

[0069] Ein Glassubstrat, auf dessen Oberfläche zuvor Kupfer aufgetragen worden ist, wurde danach in Lösung A eingetaucht und so für eine Stunde stehen gelassen. Danach wurde das Substrat mit ungefähr 100 ml Benzol gespült und an der Luft getrocknet, wodurch sich ein Dünnschichtfilm bildete.

[0070] Als der so hergestellte Dünnschichtfilm durch Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie untersucht wurde (nachfolgend mit FT-IR bezeichnet), wurden charakteristische Signale bei Wellenlängen von 1660 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} gefunden. Diese Signale stehen in dieser Reihenfolge für C=C, C-O-Cu bzw. C=C im Benzolring.

[0071] Danach wurden 50 ml destilliertes und gefiltertes Toluol mit 20 ml Styrolmonomer und 40 mg Azobisisobutyronitril gemischt, um eine Mischlösung zu erhalten. Der wie oben hergestellte Dünnschichtfilm wurde in diese Mischlösung eingetaucht. Stickstoffgasblasen wurden für 30 Minuten in die Mischlösung eingeblasen, um den darin gelösten Sauerstoff zu entfernen, und das in der Mischlösung eingetauchte Substrat wurde dann für eine Stunde auf 100°C erhitzt. Das Substrat wurde mit Toluol gespült und an der Luft getrocknet.

[0072] Als der so hergestellte Film mittels FT-IR untersucht wurde, wurde bei einer Wellenlänge von 1610 cm^{-1} keine Wellenlängenänderung festgestellt, während für das Signal bei 1450 cm^{-1} eine ungefähr fünfzehnmal größere Intensität gefunden wurde.

[0073] Der Film wurde auch mittels Ultraviolett-Spektroskopie (nachfolgend als UV/VIS bezeichnet) gemessen. Es wurde ein Absorptionspeak bei einer Wellenlänge von 230 nm beobachtet.

[0074] Diese Ergebnisse zeigen, daß der hergestellte Film die in **Fig. 1** dargestellte Struktur aufweist. D. h., eine von 4-Vinylnanthranilsäure stammende monomolekulare Schicht **2** ist auf einem Substrat **1** mit einem von der Aminogruppe stammenden Stickstoffatom und einem von der Carboxylgruppe stammendem Sauerstoffatom gebildet, wobei die Carboxylgruppe am Kupferatom im Substrat **1** koordiniert gebunden ist, und Polystyrol **3**, das auf der monomolekularen Schicht **2** gewachsen ist, ist mit der monomolekularen Schicht **2** kombiniert.

Beispiel 2

[0075] Lösung B wurde durch Mischen von 14 ml destilliertem und gefiltertem Hexadecan, 2 ml destilliertem und gefiltertem Tetrahydrofuran (nachfolgend als THF bezeichnet), 2 ml 10-Thienyldecyltrichlorsilan und 10,8 mg trockenem FeCl_3 , gefolgt von 30 minütigem Rühren hergestellt.

[0076] Ein Glassubstrat wurde in Lösung B getaucht und dort für eine Stunde stehen gelassen. Danach wurde das Substrat mit ungefähr 100 ml THF gespült und an der Luft getrocknet, wodurch sich ein Dünnschichtfilm bildete.

[0077] Als der so hergestellte Dünnschichtfilm mittels FT-IR untersucht wurde, wurden die in **Fig. 2** dargestellten charakteristischen Signale bei Wellenlängen von $2927,7\text{ cm}^{-1}$, 1525 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} und 740

cm⁻¹ gefunden. Diese Signale stehen in dieser Reihenfolge für vCH₂, einen heterozyklischen Ring, δCH₂, Si-O und einen heterozyklischen Ring.

[0078] Der Dünnschichtfilm wurde auch mittels UV/VIS gemessen, und es wurden die in **Fig. 3** dargestellten Absorptionspeaks bei Wellenlängen von 260 nm und 360 nm gefunden.

[0079] Diese Ergebnisse zeigen, daß im hergestellten Dünnschichtfilm wie in **Fig. 4** dargestellt eine Schicht **2a** aus 3-Decylthiophen auf einem Glassubstrat **1** durch Siloxanbindung fixiert ist; auf dieser Schicht **2a** ist eine Schicht **3a** gedreht fixiert, die durch Polymerisation von 10-Thienyldecyltrichlorsilan gebildet wurde. Die 10-Thienyldecyltrichlorsilanstrukturen sind miteinander in einem Polymer an der 2-Position des Thiophenrings kombiniert. Die Schicht **2a** aus 3-Decylthiophen und dieses Polymer sind ebenso an der 2-Position des Thiophenrings miteinander kombiniert. Des weiteren bildet die Trichlorsilangruppe des 10-Thienyldecyltrichlorsilans eine Siloxanbindung mit den entsprechenden benachbarten Trichlorsilangruppen in einer Feuchtigkeit enthaltenden Atmosphäre aus, so daß die entsprechenden Polymere miteinander verbunden sind.

[0080] Eine Polarisationsanalyse zeigte, daß die Dünnschichtfilmdicke 12 nm betrug (Brechungsindex 1,49).

[0081] Außerdem wurde Wasser auf die Oberfläche des Dünnschichtfilms getropft, um den Berührungswinkel zu messen und so die Wasserresistenz zu testen. Es wurde gefunden, daß er 110° betrug.

[0082] Um die Hitzebeständigkeit des Films zu untersuchen, wurden Teile des Dünnschichtfilms bei einer Lufttemperatur von 200°C für 10, 30, 50, 100 bzw. 150 Stunden erhitzt und die Wasserberührungswinkel gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Erwärmungszeit (Stunden)	0	10	30	50	100	150
Wasserberührungswinkel (Grad)	110	110	110	110	109	108

[0083] Wie in Tabelle 1 gezeigt, behält der Dünnschichtfilm sogar nach 150 Stunden Erwärmen eine große Wasserresistenz. Dies zeigt, daß der Dünnschichtfilm eine große Wasserresistenz hat.

[0084] Um die Strapazierfähigkeit zu testen, wurden Teile des Dünnschichtfilms mit einem trockenen Schwamm 1000, 3000 oder 5000 Mal unter einer Auslastung von 2 kgf abgerieben und die Berührungswinkel der abgeriebenen Dünnschichtfilme gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Anzahl der Reibungsdurchgänge	0	1000	3000	5000
Wasserberührungswinkel (Grad)	110	108	105	103

[0085] Wie in Tabelle 2 dargestellt, behält der hergestellte Film sogar noch nach 5000 Reibungsdurchläufen eine große Wasserresistenz und Strapazierfähigkeit. Dies zeigt, daß der Dünnschichtfilm eine große Strapazierfähigkeit aufweist.

Beispiel 3

[0086] Lösung C wurde durch Mischen von 14 ml destilliertem und gefiltertem Hexadecan, 2 ml destilliertem und gefiltertem THF, 2 ml 10-Thienyldecyltrichlorsilan, 12 µl 3-Octylthiophen und 10,8 mg trockenem FeCl₃ und anschließend 30 minütigem Rühren hergestellt.

[0087] Ein Glassubstrat wurde in Lösung C eingetaucht und für eine Stunde dort stehen gelassen. Danach wurde das Substrat mit ungefähr 100 ml THF abgespült und an der Luft getrocknet, wodurch sich ein Dünnschichtfilm bildete.

[0088] Als der so hergestellte Dünnschichtfilm mittels FT-IR untersucht wurde, wurden die in **Fig. 5** dargestell-

ten charakteristischen Signale bei Wellenlängen von $2927,7\text{ cm}^{-1}$, 1550 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} und 740 cm^{-1} gefunden. Diese Signale stehen in dieser Reihenfolge für νCH_2 , einen heterozyklischen Ring, δCH_2 , Si-O und einen heterozyklischen Ring.

[0089] Der Dünnschichtfilm wurde auch mittels UV/VIS gemessen, und es wurden die in **Fig. 6** dargestellten Absorptionspeaks bei Wellenlängen von 270 nm und 380 nm gefunden.

[0090] Diese Ergebnisse zeigen, daß der hergestellte Dünnschichtfilm die in **Fig. 7** dargestellte Struktur aufweist. D. h., eine monomolekulare Schicht **2b** aus 3-Decylthiophen ist auf einem Glassubstrat **1** durch Siloxanbindung fixiert. Auf dieser monomolekularen Schicht **2b** ist eine durch Polymerisation von 10-Thienyldecyltrichlorsilan und 3-Octylthiophen gebildete Polymerschicht **3b** fixiert. 10-Thienyldecyltrichlorsilan und 3-Octylthiophen sind miteinander in einem Polymer an der 2-Position des Thiophenringes verbunden. Die 3-Decylthiophen enthaltende Schicht und dieses Polymer sind ebenso miteinander an der 2-Position des Thiophenrings verbunden. Des weiteren bildet die Trichlorsilangruppe des 10-Thienyldecyltrichlorsilans eine Siloxanbindung mit der entsprechenden benachbarten Trichlorsilangruppe in einer Feuchtigkeit enthaltenden Atmosphäre, so daß die entsprechenden Polymere miteinander kombiniert sind.

[0091] Eine Polarisationsanalyse zeigte, daß die Filmdicke 17,5 nm betrug (Brechungsindex 1,49).

[0092] Der Wasserberührungswinkel des Dünnschichtfilms wurde auf die gleiche Art wie in Beispiel 2 gemessen und ermittelt mit 116° .

[0093] Um die Hitzeresistenz des Dünnschichtfilms zu untersuchen, wurden Teile des Dünnschichtfilms bei einer Lufttemperatur von 200°C für 10, 30, 50, 100 bzw. 150 Stunden erhitzt und die Wasserberührungswinkel gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Erwärmungszeit (Stunden)	0	10	30	50	100	150
Wasserberührungswinkel (Grad)	116	116	116	116	115	115

[0094] Wie in Tabelle 3 dargestellt, behält der hergestellte Dünnschichtfilm seine große Wasserresistenz sogar noch nach 150 Stunden Erwärmen.

[0095] Um die Strapazierfähigkeit zu untersuchen, wurden Teile des Dünnschichtfilms mit einem trockenen Schwamm 1000, 3000 oder 5000 mal unter einer Belastung von 2 kgf abgerieben und die Berührungswinkel mit Wasser gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Anzahl der Reibungsdurchgänge	0	1000	3000	5000
Wasserberührungswinkel (Grad)	116	115	112	110

[0096] Wie in Tabelle 4 dargestellt, behält der Dünnschichtfilm sogar nach 5000 Reibungsdurchläufen seine große Wasserresistenz.

Beispiel 4

[0097] Ein Dünnschichtfilm wurde auf einem Glassubstrat auf die gleiche Art wie in Beispiel 3 gebildet. Dieses Glassubstrat mit einem darauf gebildeten Dünnschichtfilm wurde dann in eine durch Lösen von FeCl_3 in destilliertem und gefiltertem Acetonitril hergestellte Lösung für 30 Minuten eingetaucht. Das Substrat wurde dann mit Acetonitril abgespült und an der Luft getrocknet. Auf diese Art wurde der wie in Beispiel 3 gebildete Dünnschichtfilm hergestellt.

[0098] Nachdem eine elektrisch leitfähige Paste auf dem so hergestellten Film zur Elektrodenbildung aufgebracht wurde, wurde mittels Zweipolverfahren die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Es wurde gefunden, daß

diese bei 2×10^{-3} S/cm lag.

Beispiel 5

[0099] Lösung D wurde durch Mischen von 14 ml destilliertem und gefiltertem Hexadecan und 0,2 ml 10-Thienyldecyltrichlorsilan hergestellt.

[0100] Ein Glassubstrat wurde dann in die Lösung D eingetaucht und für eine Stunde stehen gelassen. Danach wurde das Substrat mit ungefähr 100 ml THF abgespült und an der Luft getrocknet, wodurch sich eine monomolekulare Schicht bildete.

[0101] Als die so hergestellte monomolekulare Schicht mittels FT-IR untersucht wurde, wurden die in **Fig. 8** dargestellten charakteristischen Signale bei Wellenlängen von $2927,7\text{ cm}^{-1}$, 1650 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} gefunden. Diese Signale stehen in dieser Reihenfolge für νCH_2 , ein Thiophengerüst, δCH_2 und Si-O.

[0102] Der Dünnschichtfilm wurde auch mittels UV/VIS gemessen, und es wurde der in **Fig. 9** dargestellte Absorptionspeak bei einer Wellenlänge von 230 nm gefunden.

[0103] Diese Ergebnisse zeigen, daß die monomolekulare Schicht die in **Fig. 10** dargestellte Struktur aufweist. D. h., daß an einem Glassubstrat **1** eine monomolekulare Schicht **2c** aus 3-Decylthiophen durch Siloxanbindung fixiert ist.

[0104] Danach wurde Lösung E durch Lösen von $4,84\text{ }\mu\text{l}$ 3-Octylthiophen und 10,4 mg trockenem FeCl_3 in 30 ml destillierten und gefiltertem Acetonitril hergestellt.

[0105] Das Substrat **1** mit der darauf gebildeten monomolekularen Schicht **2c** wurde für eine Stunde in Lösung E eingetaucht. Dieses Substrat **1** wurde dann mit ungefähr 100 ml Acetonitril abgespült und an der Luft getrocknet, wodurch sich eine Schicht **3c** mit an der monomolekularen Schicht **2c** polymerisiertem 3-Octylthiophen bildete.

[0106] Als der erhaltene Dünnschichtfilm mittels FT-IR gemessen wurde, wurden die in **Fig. 8** dargestellten Ergebnisse erhalten. D. h., es wurden Signale bei Wellenlängen von $2927,7\text{ cm}^{-1}$ und 1465 cm^{-1} gefunden, während das Signal bei 1650 cm^{-1} verschwand. Das Signal bei einer Wellenlänge von 1550 cm^{-1} kam neu hinzu, während das Signal bei 1080 cm^{-1} unverändert blieb. Das Signal bei 1550 cm^{-1} steht für einen heterozyklischen Ring.

[0107] Eine UV/VIS Messung zeigte, daß sich der in **Fig. 9** dargestellte neue Absorptionspeak bei einer Wellenlänge von 420 nm gebildet hatte.

[0108] Diese Ergebnisse zeigen, daß der erhaltene Dünnschichtfilm die in **Fig. 11** dargestellte Struktur aufweist. D. h., die mit polymerisiertem 3-Decylthiophen gebildete monomolekulare Schicht **2c** ist durch eine Siloxanbindung am Glassubstrat **1** fixiert. An diese monomolekulare Schicht **2c** ist eine durch Polymerisation von 3-Octylthiophen gebildete Polymerschicht **3c** fixiert. Die 3-Octylthiophenstrukturen sind miteinander zu einem Polymer an der 2-Position des Thiophenrings verbunden. Die monomolekulare Schicht **2c** aus 3-Decylthiophen und die Polymerschicht **3c** sind ebenfalls miteinander in der 2-Position des Thiophenrings verbunden.

[0109] Die Polarisationsanalyse zeigte, daß die Filmdicke 25,5 nm betrug (Brechungsindex 1,49). Der Wasserberührungswinkel des Dünnschichtfilms betrug bei der gleichen Messung wie in Beispiel 2 119° .

[0110] Um die Hitzebeständigkeit des Dünnschichtfilms zu untersuchen, wurden Teile des Dünnschichtfilms für 10, 30, 50, 100 bzw. 150 Stunden bei einer Lufttemperatur von 200°C erhitzt und der Wasserberührungswinkel gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Erwärmungszeit (Stunden)	0	10	30	50	100	150
Wasserberührungswinkel (Grad)	119	119	119	119	119	117

[0111] Wie in Tabelle 5 dargestellt, behält der Dünnschichtfilm sogar nach 150 Stunden Erhitzen seine große Wasserresistenz.

[0112] Um die Strapazierfähigkeit zu testen, wurden Teile des Dünnschichtfilms 1000, 3000 oder 5000 Mal mit einem trockenen Schwamm bei einer Belastung von 2 kgf abgerieben und die Berührungswinkel mit Wasser gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6

Anzahl der Reibungsdurchgänge	0	1000	3000	5000
Wasserberührungswinkel (Grad)	119	116	110	110

[0113] Wie in Tabelle 6 dargestellt, behält der Dünnschichtfilm sogar nach 5000 Reibungsdurchläufen seine große Wasserresistenz.

Beispiel 6

[0114] Lösung E wurde durch Mischen von 18 ml Isopropanol und 0,2 ml 2-Aminoterephthalsäure hergestellt. Mit dieser Lösung E wurde ein Dünnschichtfilm auf der Oberfläche eines Glassubstrats gebildet, auf welcher zuvor Kupfer wie in Beispiel 1 aufgetragen worden ist.

[0115] Als der so hergestellte Dünnschichtfilm mittels FT-IR untersucht wurde, wurden charakteristische Signale bei Wellenlängen von 1700 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} gefunden. Diese Signale stehen in dieser Reihenfolge für C=O, C=C, C-O-Cu und C=C im Benzolring.

[0116] Diese Ergebnisse zeigen, daß die 2-Aminoterephthalsäure auf dem Kupfer durch eine Koordinationsbindung fixiert ist.

[0117] Danach wurden 1,5 g wasserfreie Pyromellithsäure in 30 ml destilliertem und gefiltertem Dimethylacetamid unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Während die Lösung gerührt wurde, wurde das Substrat in diese Lösung eingetaucht und für 20 Minuten so stehen gelassen. Danach wurde die entsprechende Dimethylacetamidlösung, die zudem darin gelöste 1,6 g Bis-4-aminophenylether enthielt, innerhalb von 2 Minuten in diese Lösung getropft. Danach wurde die Mischlösung für 30 Minuten unter Rühren stehen gelassen.

[0118] Als das Substrat herausgenommen wurde, wurde das Substrat mit einem gelblich-weißen Dünnschichtfilm beschichtet. Durch Waschen mit Chloroform wurde der Dünnschichtfilm jedoch klar.

[0119] Danach wurde der auf dem Substrat gebildete Dünnschichtfilm für eine Stunde auf 250°C erhitzt. Der hitzebehandelte Dünnschichtfilm zeigte eine Wasserresistenz mit einem Wasserberührungswinkel von 127° .

[0120] Als der so hergestellte Dünnschichtfilm mittels FT-IR untersucht wurde, wurden charakteristische Signale bei Wellenlängen von 3010 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} gefunden. Diese Signale stehen in dieser Reihenfolge für C-H in einem Benzolring, C=O, C-O-Cu, ein Benzolgerüst und -N-C(=O)-.

[0121] Eine Polarisationsanalyse zeigte, daß die Dünnschichtfilmdicke 18 nm betrug (Brechungsindex 1,48).

[0122] Diese Ergebnisse zeigen, daß der Dünnschichtfilm die in **Fig. 12** dargestellte Struktur aufweist. D. h., das Gerüst der Anthranilsäure **2d** ist durch Koordinationsbindung auf dem Kupfer beschichteten Glassubstrat **1** fixiert, und die Polymerschicht **3d** wurde durch Polyimidkettenverlängerung gebildet.

Beispiel 7

[0123] Lösung F wurde durch Lösen von 23,4 mg 2,4-Diaminobenzoessäure in 20 ml Isopropanol hergestellt.

[0124] Mit dieser Lösung F wurde ein Dünnschichtfilm auf der Oberfläche eines Glassubstrats gebildet, auf welcher zuvor Kupfer wie in Beispiel 1 abgelagert worden ist.

[0125] Als der so hergestellte Dünnschichtfilm mittels FT-IR untersucht wurde, wurden charakteristische Signale bei Wellenlängen von 3450 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} gefunden. Diese Signale stehen

für N-H, C=O, C-O-Cu und C=C im Benzolring.

[0126] Diese Ergebnisse zeigen, daß die 2,4-Diaminobenzoesäure durch eine Koordinationsbindung auf dem Kupfer fixiert ist.

[0127] Danach wurde der Dünnschichtfilm einer Reaktion mit Trimethylchlorsilan (Trimethylsilylierung) unterzogen, so daß die in **Fig. 13** dargestellte Schicht **2e** gebildet wurde.

[0128] 13,3 mg Lithiumchlorid wurde in 20 ml destilliertem und gefiltertem N-Methyl-2-pyrrolidon (nachfolgend als NMP bezeichnet) gelöst. Das Substrat mit der Schicht **2e** wurde in die zu rührende Lösung eingetaucht und für 15 Minuten in einer Stickstoffatmosphäre bei -15°C stehen gelassen. Danach wurden 15,3 mg 4-Aminophenylether zu der Lösung gegeben, und die Lösung wurde für weitere 30 Minuten gerührt.

[0129] Als die Schicht **2e** nach 2 stündigem Rühren einen gelartigen Zustand annahm, wurde das Substrat herausgenommen und gut mit NMP und Methanol gespült, wodurch sich auf dem Substrat ein Dünnschichtfilm bildete.

[0130] Als der Dünnschichtfilm mittels FT-IR gemessen wurde, waren die Signale bei den Wellenlängen 3350 cm^{-1} , 3010 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} vergrößert. Diese Signale stehen in dieser Reihenfolge für N-H, H im Benzolring, C=O, C-O-Cu und ein Benzolgerüst.

[0131] Die Polarisationsanalyse zeigte, daß die Dünnschichtfilmdicke 22 nm betrug (Brechungsindex 1,48).

[0132] Diese Ergebnisse zeigen, daß der hergestellte Dünnschichtfilm die in **Fig. 14** dargestellte Struktur aufweist. D. h., das Anthranilsäuregerüst ist durch eine Koordinationsbindung an dem Kupfer beschichteten Glassubstrat **1** fixiert; und die Dünnschicht **3e** wurde durch eine aromatische Polyamidkettenverlängerung gebildet.

Beispiel 8

[0133] 2-Aminoterephthalsäure wurde auf einem Glassubstrat mit Kupferbeschichtung wie in Beispiel 6 fixiert.

[0134] Danach wurde eine Lösung durch Lösen von 19,5 mg 2-Methyl-1,4-phenylendiamin in 15 ml Ethanol hergestellt.

[0135] Das Substrat mit dem Dünnschichtfilm wurde in die Lösung eingetaucht. Nach 15 minütigem Rühren wurde eine weitere durch Lösen von 15,2 mg Terephthalaldehyd in 15 ml Ethanol hergestellte Lösung zu der Lösung gegeben. Nach einstündigem Rühren wurde das Substrat aus der Mischlösung genommen, mit genügend Ethanol gespült, unter vermindertem Druck getrocknet und danach für eine Stunde auf 150°C erhitzt.

[0136] Als der hergestellte Dünnschichtfilm mittels FT-IR gemessen wurde, lagen die Signale bei den Wellenlängen 3250 cm^{-1} , 3010 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} vergrößert vor. Diese Signale stehen in dieser Reihenfolge für N-H, C-H im Benzolring, C=O, C=N, C-O-Cu und ein Benzolgerüst.

[0137] Die Polarisationsanalyse zeigte, daß die Filmdicke 9,4 nm betrug (Brechungsindex 1,48).

[0138] Diese Ergebnisse zeigen, daß der hergestellte Dünnschichtfilm die in **Fig. 15** dargestellte Struktur aufweist. D. h., das Anthranilsäuregerüst **2f** ist durch eine Koordinationsbindung an dem Kupfer beschichteten Glassubstrat **1** fixiert, und die Dünnschicht **3f** wurde durch Polyazomethinkettenverlängerung über eine Amidbindung gebildet.

Beispiel 9

[0139] Lösung G wurde durch Lösen von 20,8 mg 3,4-Diaminobenzaldehyd in 20 ml Isopropanol hergestellt.

[0140] Mit dieser Lösung G wurde ein Dünnschichtfilm auf der Oberfläche eines Glassubstrats gebildet, auf welcher zuvor Kupfer wie in Beispiel 1 abgelagert wurde.

[0141] Als der hergestellte Film mittels FT-IR gemessen wurde, lagen die Signale bei den Wellenlängen 1700 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} vergrößert vor. Diese Signale stehen in dieser Reihenfolge für C=O, C=C, C-O-Cu und ein Benzolgerüst.

[0142] Diese Ergebnisse zeigen, daß 3,4-Diaminobenzaldehyd durch eine Koordinationsbindung auf dem Kupfer fixiert ist.

[0143] Auf der anderen Seite wurde eine Lösung durch Lösen von 3 g Polypyrrol in 50 ml Acetonitril hergestellt. Das Substrat wurde in die Lösung eingetaucht und die Lösung wurde für 30 Minuten gerührt.

[0144] Danach wurde das Substrat aus der Lösung genommen, gut mit Acetonitril gespült und unter vermindertem Druck getrocknet.

[0145] Als der so hergestellte Dünnschichtfilm mittels FT-IR gemessen wurde, lagen die Signale bei den Wellenlängen 3400 cm^{-1} , 3010 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} vergrößert vor. Diese Signale stehen in dieser Reihenfolge für H im Pyrrol, H im Benzolring, C=O, C=N, C-O-Cu, ein Pyrrolgerüst und ein Benzolgerüst.

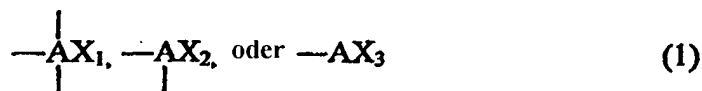
[0146] Eine Polarisationsanalyse zeigte, daß die Filmdicke 9,4 nm betrug (Brechungsindex 1,48).

[0147] Diese Ergebnisse zeigen, daß der hergestellte Dünnschichtfilm die in **Fig. 16** dargestellte Struktur aufweist. D. h., das Diaminobenzolgerüst **2g** ist durch eine Koordinationsbindung auf dem Kupfer beschichteten Glassubstrat **1** fixiert, und ferner ist das Polypyrrol **3g** über eine Imdbindung auf diesem fixiert.

Patentansprüche

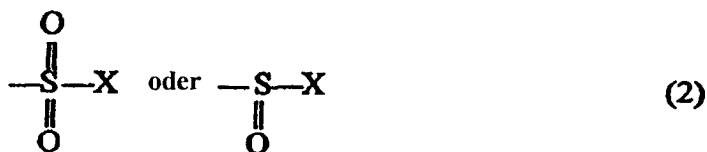
1. Verfahren zur Herstellung eines Ultradünnschichtfilms, umfassend:
in Berührung bringen mit einem Substrat von Molekülen mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und wenigstens einer funktionellen Gruppe, welche mit dem Substrat koordiniert werden kann, um dadurch die Moleküle auf einer Oberfläche des Substrats über die funktionelle Gruppe(n), welche mit dem Substrat koordiniert werden kann, zu fixieren, Zugabe von Monomeren zu den Molekülen und Polymerisieren der Monomere, worin die funktionelle Gruppe(n) ist/sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus funktionellen Gruppen, dargestellt durch:

Formel (1)



worin A Si; Ge, Ti, Sn oder Zr bedeutet, und X bedeutet ein Halogenatom, eine Alkoxygruppe oder eine Isocyanatgruppe;

Formel (2)

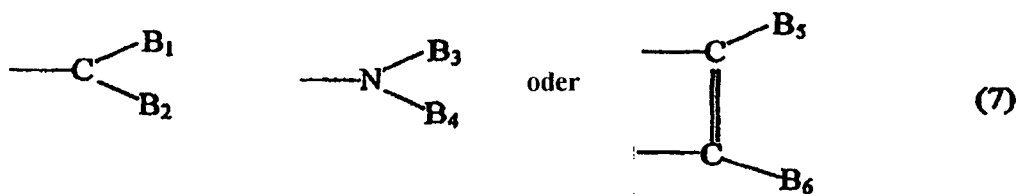


worin X ein Halogenatom, eine Alkoxygruppe oder eine Isocyanatgruppe bedeutet;
Formel (6):



worin S Schwefel bedeutet und M_1 bedeutet ein Wasserstoffatom oder ein metallisches Atom; und

Formel (7)



worin B1 bis B6 $(\text{CH}_2)_n\text{COOM}$ bedeutet, worin n 0 bis 3 bedeutet und M bedeutet ein Wasserstoffatom, ein metallisches Atom oder $(\text{CH}_2)_m\text{NXY}$, worin m 0 bis 2 bedeutet, und X und Y bedeuten unabhängig ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen, und die Doppelbindung in Formel (7) kann Teil eines aromatischen Rings sein.

2. Verfahren zur Herstellung eines organischen Ultradünnschichtfilms nach Anspruch 1, worin die polymerisierbare funktionelle Gruppe ausgewählt ist aus $\text{C}=\text{C}$; $\text{C}\equiv\text{C}$; $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$; $\text{P}=\text{N}$; Phenyl; 2,4-substituiertes Benzolgerüst; 1,3-substituiertes Benzolgerüst; Epoxy; viergliedriger Ringether; fünfgliedriger Ringether; 2,6-substituiertes Phenolgerüst; 2,4,6-substituiertes Phenolgerüst; fünfgliedriges Ringacetalgerüst; sechsgliedriges Ringacetalgerüst; siebengliedriges Ringacetalgerüst; achtegliedriges Ringacetalgerüst, viergliedriges Ringlactongerüst; fünfgliedriges Ringlactongerüst; sechsgliedriges Ringlactongerüst; Hydroxyl; Carboxyl; halogeniertes Acyl; Säureanhydrid; Halogen; Carboxylat; primäres Amino; sekundäres Amino; tertiäres Amino; sechsgliedriges Ringiminoethergerüst; Isocyanat; Pyrrolgerüst; Thiophengerüst; Sulfid, cyclisches Sulfid.

3. Verfahren zur Herstellung eines organischen Ultradünnschichtfilms nach Anspruch 1, worin das Monomer mit Licht oder Elektronenstrahlen bestrahlt wird oder während der Polymerisation erhitzt wird.

Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

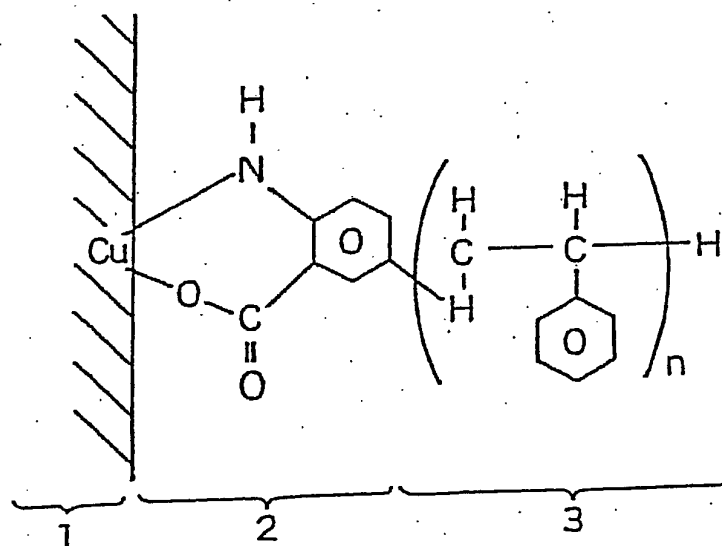


FIG. 2

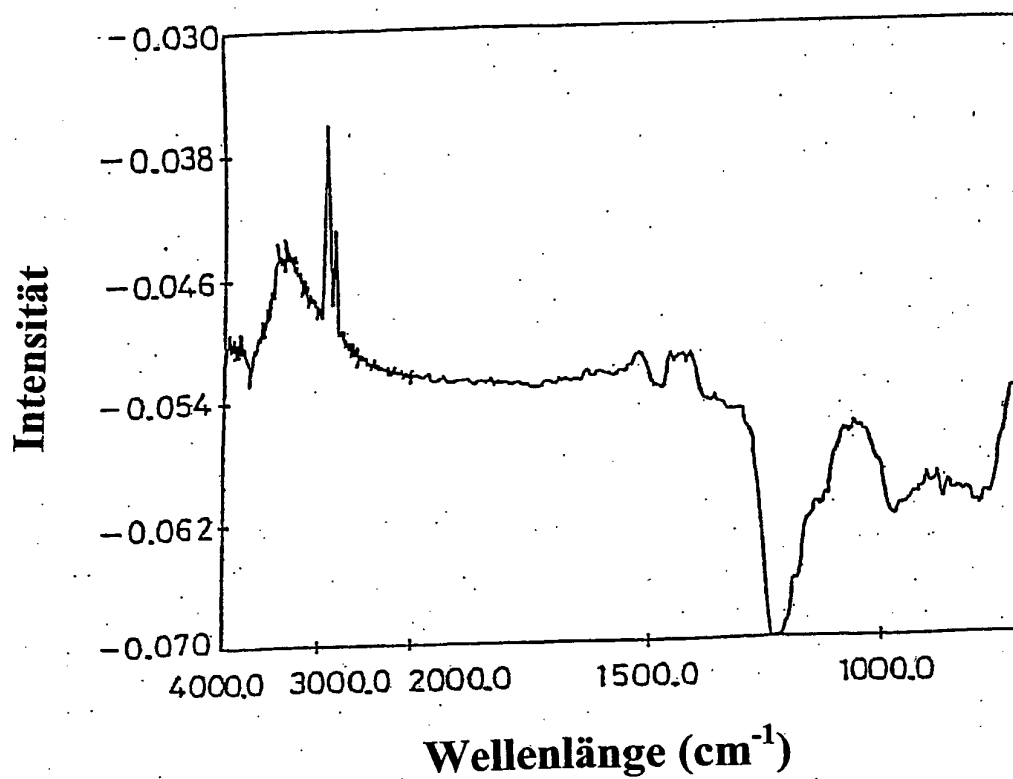


FIG. 3

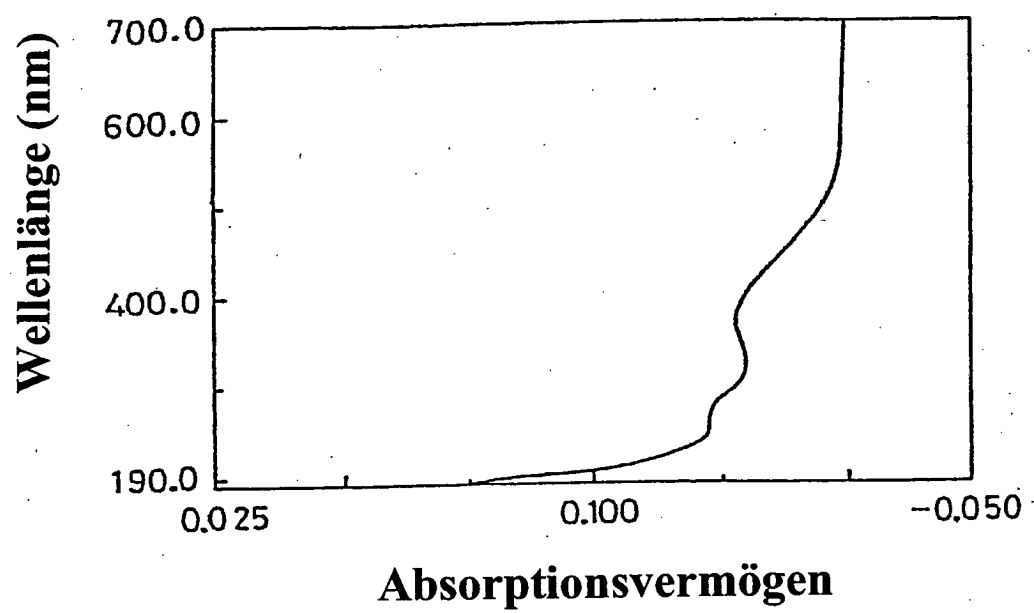


FIG. 4

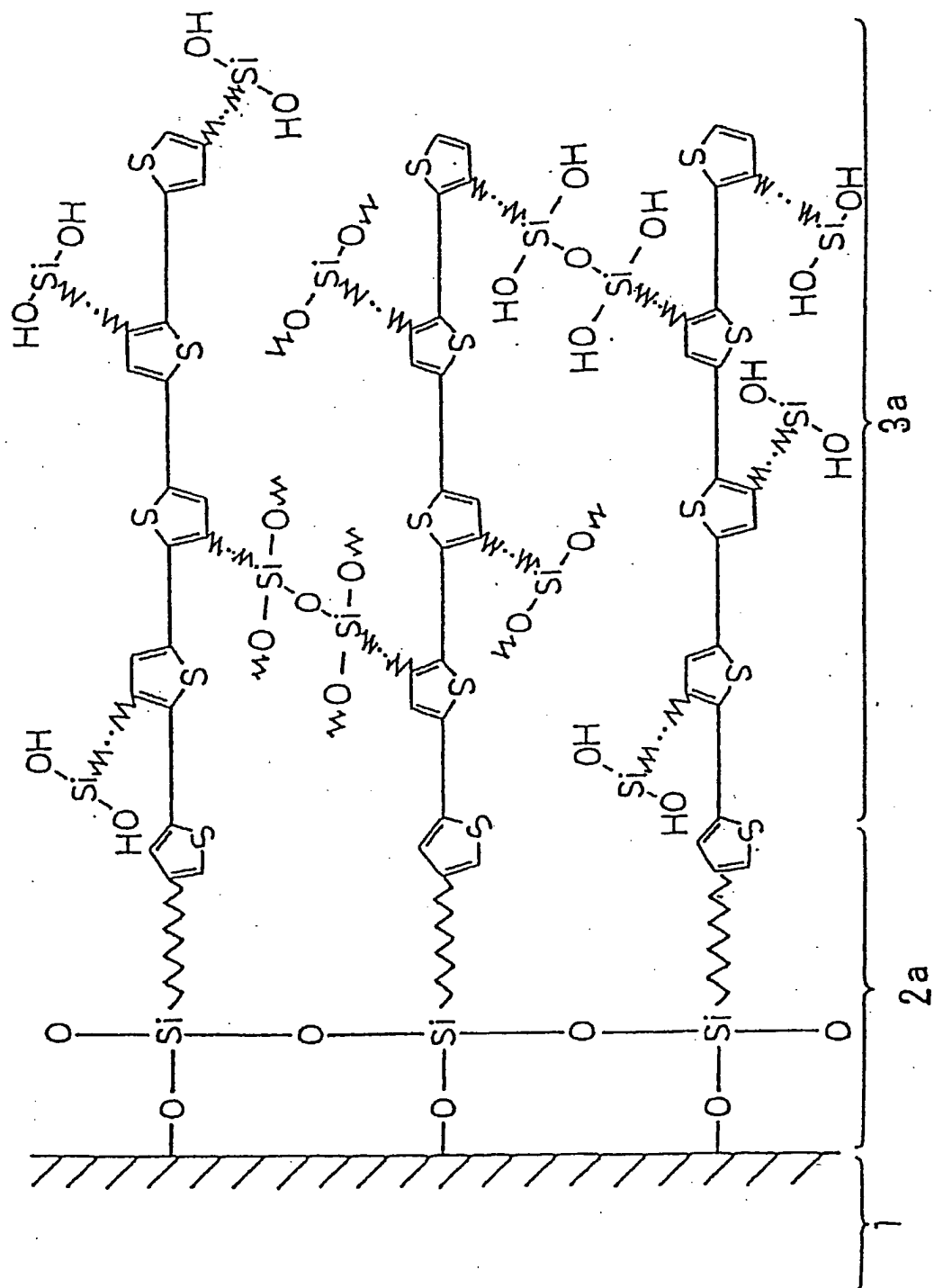


FIG. 5

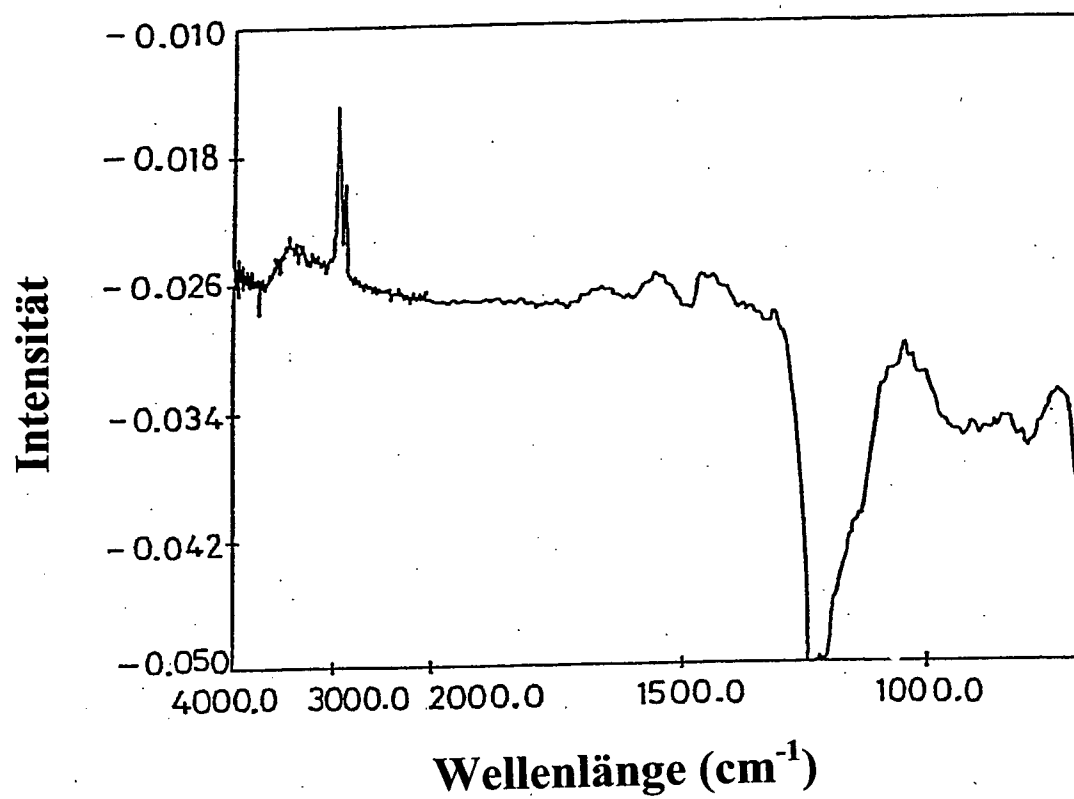


FIG. 6

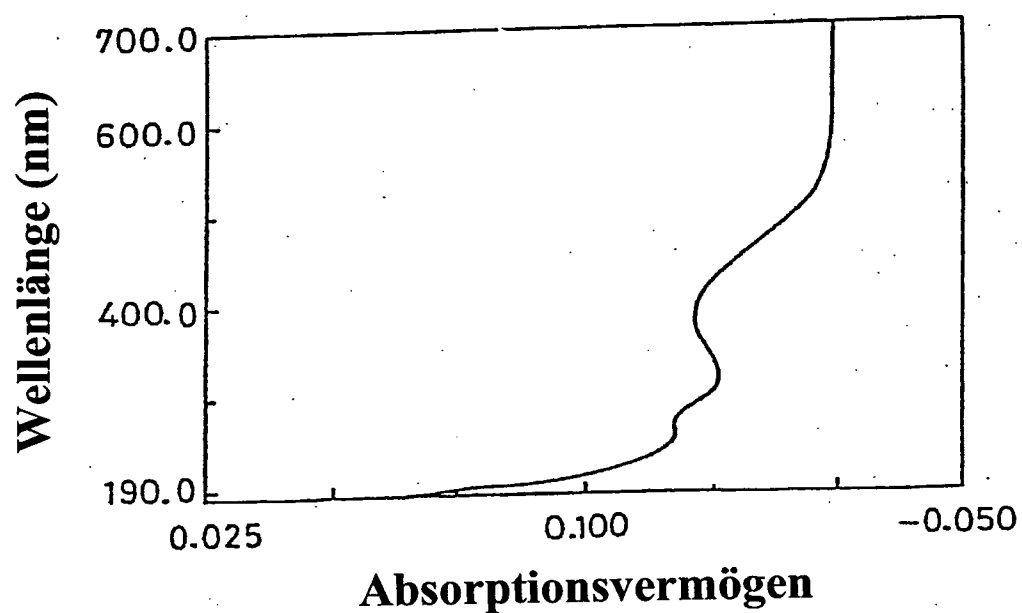


FIG. 7

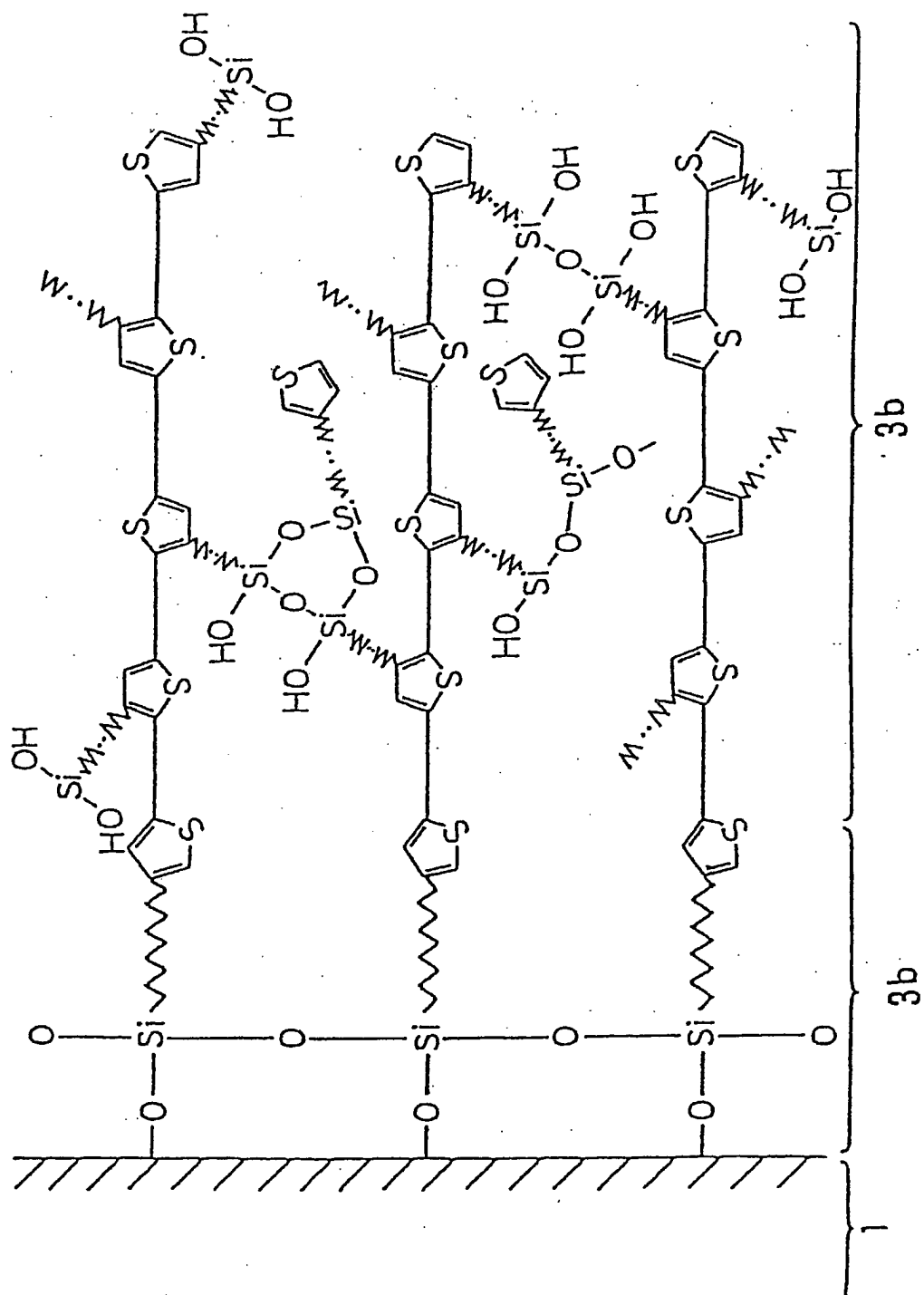


FIG. 8

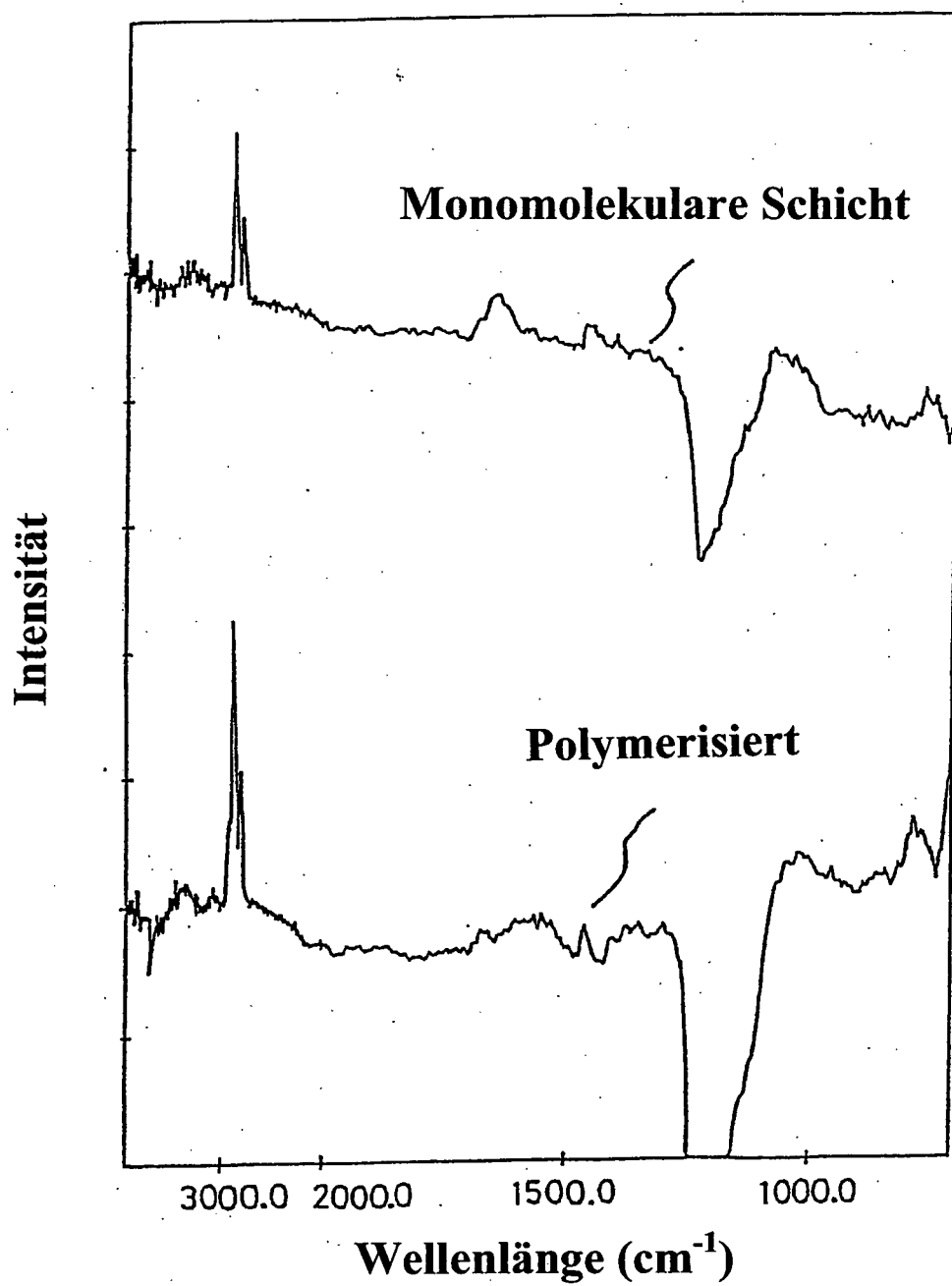


FIG. 9

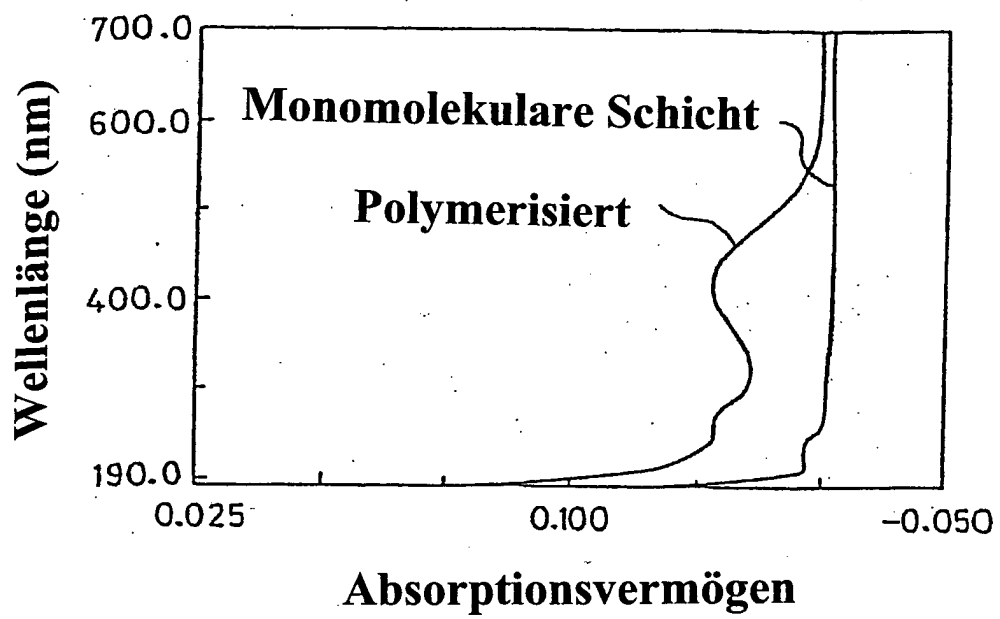


FIG. 10

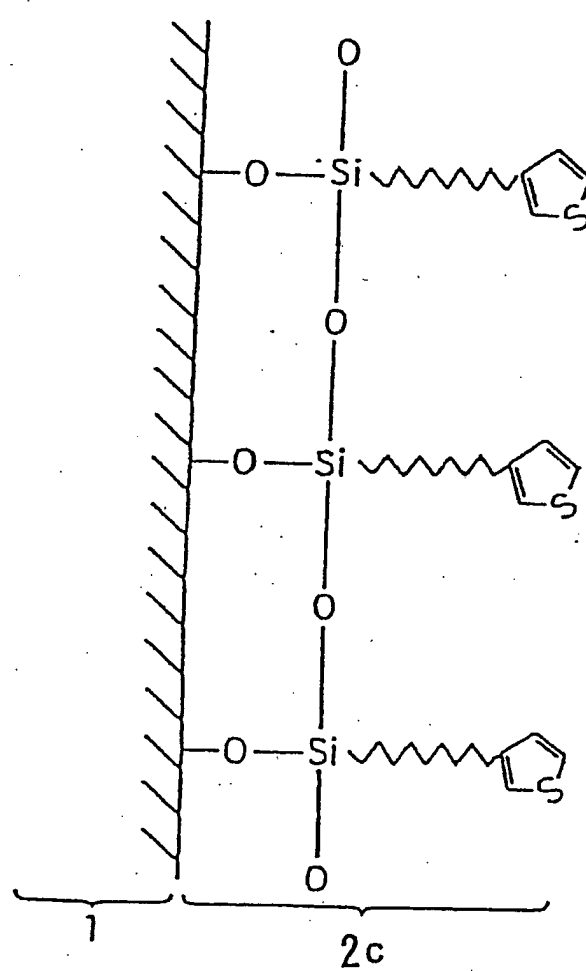


FIG. 11

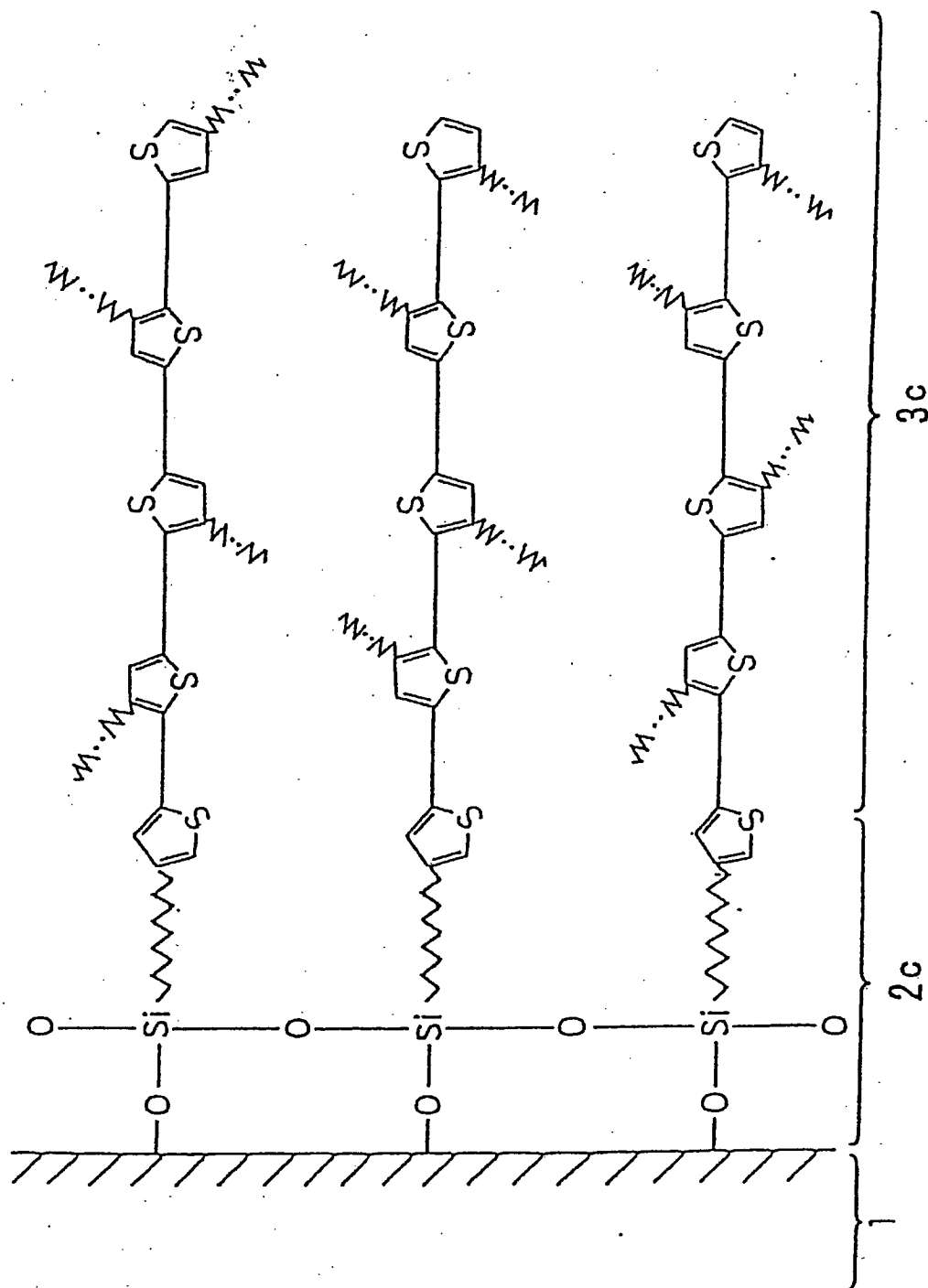


FIG. 12

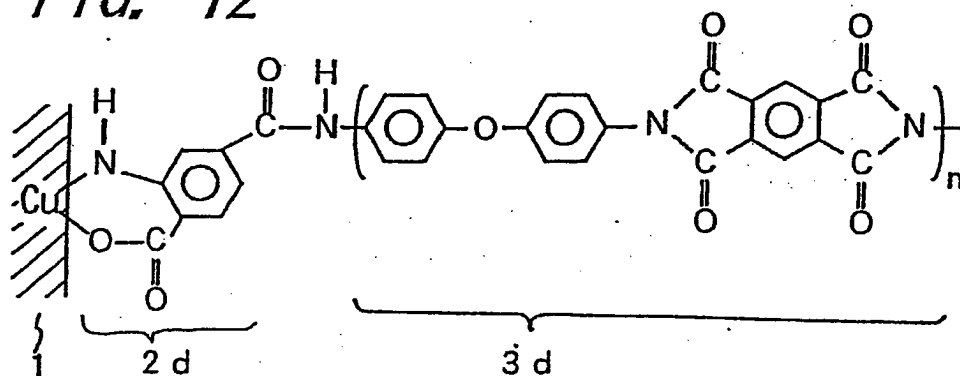


FIG. 13

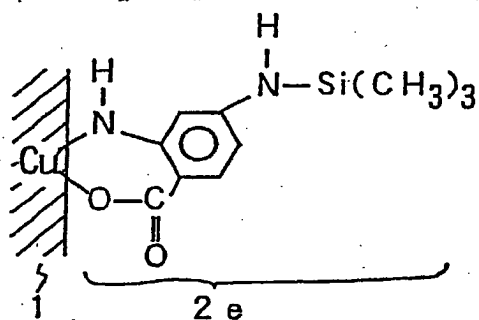


FIG. 14

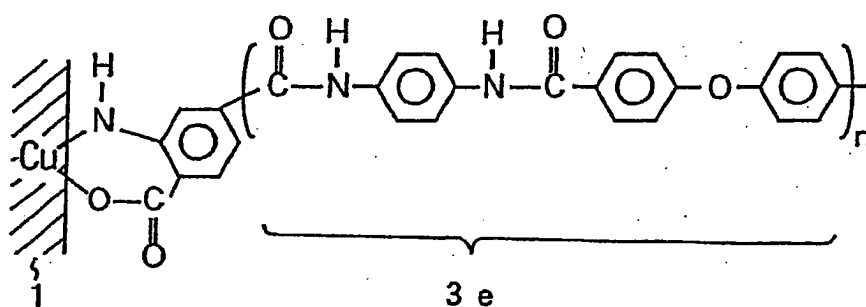


FIG. 15

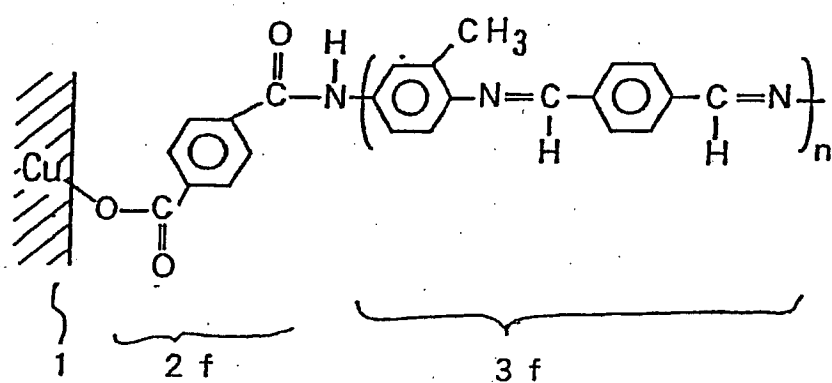


FIG. 16

