

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6526418号
(P6526418)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 B 1/11 (2015.01)
C O 9 D 7/40 (2018.01)
C O 9 D 183/00 (2006.01)
C O 9 D 185/00 (2006.01)

G O 2 B 1/11
C O 9 D 7/40
C O 9 D 183/00
C O 9 D 185/00

請求項の数 6 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2014-549406 (P2014-549406)
(86) (22) 出願日 平成24年12月14日(2012.12.14)
(65) 公表番号 特表2015-507765 (P2015-507765A)
(43) 公表日 平成27年3月12日(2015.3.12)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2012/075492
(87) 国際公開番号 W02013/098090
(87) 国際公開日 平成25年7月4日(2013.7.4)
審査請求日 平成27年12月11日(2015.12.11)
審判番号 不服2018-764 (P2018-764/J1)
審判請求日 平成30年1月19日(2018.1.19)
(31) 優先権主張番号 102011057180.9
(32) 優先日 平成23年12月30日(2011.12.30)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 500449008
ライブニッツーインスティトゥート フィ
ア ノイエ マテリアーリエン ゲマイン
ニュツィゲ ゲゼルシャフト ミット
ベシュレンクタ ハフトウンク
ドイツ国 デー 6 6 1 2 3 ザールブリ
ュッケン キャンパス デー 2 2
(74) 代理人 110000796
特許業務法人三枝国際特許事務所
(72) 発明者 ドゥ オリヴィエラ ペーター ウィリア
ム
ドイツ国 6 6 1 1 1 ザールブリュッケ
ン ナウヴィーザーシュトラッセ 4 0

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止コーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反射防止コーティング作製の組成物であって、以下の構成要素：

- a) 少なくとも 1 つの加水分解性シラン化合物と、
b) 部分的に加水分解された及び/又は縮合された形態で存在することも可能な、少なくとも 1 つの加水分解性金属化合物と、
c) 少なくとも 2 つの官能基を有し、該官能基を介して前記加水分解性金属化合物及び前記加水分解性シラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 2 つの化合物と配位結合を形成することが可能である有機化合物と、
d) 少なくとも 1 つの溶媒と、
を含み、

前記有機化合物が、前記加水分解性金属化合物及び前記加水分解性シラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 2 つの化合物と配位結合することにより配位高分子を形成し

、
前記加水分解性金属化合物が、式 $M X_n$ (式中、X は加水分解性ラジカルであり、M は B、S n、T i、Z r 及び V からなる群から選択され、n は金属の価数に相当する) の化合物であり、

前記加水分解性シラン化合物が、式 $R^1_a S i X_{4-a}$ (式中、 R^1 は 1 つ又は複数の非加水分解性ラジカルであり、a は 0、1 又は 2 の値をとり、X は 1 つ又は複数の加水分解性ラジカルを表し、該加水分解性ラジカルは同一であっても又は異なってもよい)

の化合物であることを特徴とする、組成物。

【請求項 2】

前記官能基が、アミノ基、カルボン酸基、ヒドロキシル基及びチオール基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記有機化合物が、ジカルボン酸、トリカルボン酸若しくはテトラカルボン酸、ジカルボン酸エステル、トリカルボン酸エステル若しくはテトラカルボン酸エステル、及び／又はかかる化合物の無水物及び／又はエステルであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

M が Ti であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

構成要素 a) 及び構成要素 b) におけるケイ素と金属イオンとのモル比が 100 : 1 ～ 1 : 2 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組成物。

【請求項 6】

反射防止コーティングを製造する方法であって、

a) 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の組成物を作製する工程と、

b) 前記組成物を基板に塗布する工程と、

c) コーティングを熱処理する工程と、

を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反射防止コーティング、特に単層反射防止コーティングと、更にはかかるコーティングを製造する方法と、その使用とに関する。

【背景技術】

【0002】

物理蒸着 (PVD) 及び化学蒸着 (CVD) は反射防止コーティングを作製する慣用の方法である。しかしながら、これらの方法に必要とされる真空装置では、特に大表面積用にかかるコーティングを作製するのに多大なコストがかかる。ゾルゲル法等の湿式化学法が、大表面積用の反射防止コーティングを含む反射防止コーティングを作製するのに有益な方法である。一般的には、高価値の反射防止コーティングは、多層コーティングを用いることで達成される。これはとりわけ熱硬化がより複雑となることから、多大な時間を要するだけでなく、コストもかかる。そのため当業界は、例えば太陽電池等の大面積大装置容量用の単層コーティングを必要としていることが明らかとなっている。このような単層コーティングは、特に太陽電池で要求されるような太陽光スペクトルの広帯域透過を示す。

【0003】

これまでの慣用の方法に従うと、このような単層コート又は単層反射防止コートはゾルゲルプロセスにおいて多孔質 SiO_2 から作製される。

【0004】

コーティングの有孔性が、とりわけ空気を含有することにより、その気孔率及び SiO_2 マトリクスの作製方法に応じてコーティングの屈折率を理論値である 1.5 (純 SiO_2) から 1.1 ～ 1.45 へと低減させる (非特許文献 1、2、3、4、5)。そのため、高価値のコーティングを得るには、気孔率を正確に制御しなければならない。

【0005】

多孔質構造を展開する既知の化合物群の 1 つは、配位高分子、特にはいわゆる有機金属骨格 (MOF) である (非特許文献 6、7、8、9、10)。これらは配位子で架橋された有機金属中心からなる化合物である。これらの化合物では、配位子と有機金属中心とを適切に選択することによって、得られる構造の気孔率を調整することが可能である。同時

10

20

30

40

50

に、使用される溶媒又は溶媒混合物も一部関与し得る。これらの化合物は、存在する金属中心も触媒効果を有することが多いことから、主に触媒の分野で用いられる。したがって一般的には、熱処理するとこれらの能力が失われることから、これらの化合物は熱処理されない。MOFを含む反射防止コーティングが知られていない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】F. Guillemot, A. Brunet-Bruneau, E. Bourgeat-Lami, T. Gacoin, E. Barthel and J.-P. Boilot, Chem. Mater. 2010, 22, 2822-2828.

【非特許文献2】M. C. Bautista and A. Morales, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2003, 80, 217-225. 10

【非特許文献3】B. B. Troitskii, Yu. A. Mamaev, A. A. Babin, M.A. Lopatin, V. N. Denisova, M. A. Novikova, L. V. Khokhlova and T. I. Lopatina, Glass Physics and Chemistry, 2010, 36 (5), 609-616.

【非特許文献4】P. Falcaro, L. Malfatti, T. Kidchob, G. Giannini, A. Falqui, M. F. Casula, H. Amenitsch, B. Marmiroli, G. Greci and P. Innocenzi, Chem. Mater. 2009, 21, 2055-2061.

【非特許文献5】K. Biswas, S. Gangopadhyay, H.-C. Kim and R. D. Miller, Thin Solid Films 2006, 514, 350-354.

【非特許文献6】O. M. Yaghi and H. Li, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 10401-10402. 20

【非特許文献7】C. Janiak, Dalton Trans., 2003, 2781-2804.

【非特許文献8】Jesse L.C. Rowsell, Omar M. Yaghi, Microporous and Mesoporous Materials 73 (2004) 3-14.

【非特許文献9】J. D. Figueroa; T. Fout; S. Plasynski; H. McIllyried; R. D. Srivastava, Int. J. Greenhouse Gas Contr. 2008, 2, 9-20.

【非特許文献10】Corma, H. Garca and F. X. Llabres i Xamena, Chem. Rev. 2010, 110, 4606-4655.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

30

このことから本発明の目的は、コーティングの気孔率のより良好な制御を可能にする反射防止コーティングを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この目的は、独立請求項の特徴を備える本発明によって達成される。本発明の有利な形態は下位請求項によって特徴付けられる。全ての特許請求の範囲の文言は引用することにより本明細書の一部をなす。本発明には、全ての合理的な、より詳細には全ての言及される独立請求項及び/又は従属請求項の組合せも包含される。

【0009】

この目的は、少なくとも1つの加水分解性シラン化合物と、部分的に加水分解された及び/又は縮合された形態で存在することも可能な、少なくとも1つの加水分解性金属化合物と、少なくとも2つの機能的配位基又はその前駆体を有する少なくとも1つの有機化合物と、少なくとも1つの溶媒とを含むコーティング組成物を用いて達成される。 40

【発明の効果】

【0010】

得られるコートは、特にその均質な気孔率が特徴である。これは有機化合物の選択によって制御することができる。結果として、屈折率が僅かしか変動しないコーティングが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

50

【図 1】可視領域における実施例 5、6 及び 7 のサンプルの透過スペクトルである。コーティングしていないスライドガラスを比較用に測定した。

【図 2】可視領域における実施例 5、6 及び 7 のサンプルの反射スペクトルである。

【図 3】実施例 8 ~ 11 のサンプルの透過スペクトルである。コーティングしていないスライドガラスを比較用に測定した。

【図 4】硬度 1 H の鉛筆を用いた引っ掻き抵抗性試験後の実施例 5 の表面の光学顕微鏡による顕微鏡写真である。

【図 5】硬度 8 H の鉛筆を用いた引っ掻き抵抗性試験後の実施例 6 の表面の光学顕微鏡による顕微鏡写真である。

【図 6】硬度 8 H の鉛筆を用いた引っ掻き抵抗性試験後の実施例 7 の表面の光学顕微鏡による顕微鏡写真である。

10

【図 7】粘着テープ試験後の実施例 5 の表面の分析域の光学顕微鏡による顕微鏡写真である。

【図 8】粘着テープ試験後の実施例 6 の表面の分析域の光学顕微鏡による顕微鏡写真である。

【図 9】粘着テープ試験後の実施例 7 の表面の分析域の光学顕微鏡による顕微鏡写真である。

【図 10】倍率 10000 倍の実施例 5 の表面の SEM による顕微鏡写真である。

【図 11】倍率 10000 倍の実施例 6 の表面の SEM による顕微鏡写真である。

【図 12】倍率 10000 倍の実施例 7 の表面の SEM による顕微鏡写真である。

20

【図 13】倍率 50000 倍の実施例 5 の表面の SEM による顕微鏡写真である。

【図 14】倍率 50000 倍の実施例 6 の表面の SEM による顕微鏡写真である。

【図 15】倍率 50000 倍の実施例 7 の表面の SEM による顕微鏡写真である。

【図 16】メチルバイオレットの分解に対する、実施例 11 のコーティングの光触媒活性の研究結果である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

「少なくとも 2 つの機能的配位基を有する少なくとも 1 つの有機化合物」という用語は、所与の金属イオンとの配位結合を展開することが可能な少なくとも 2 つの官能基を含有する有機化合物を特定するものである。本明細書では、2 つ以上の機能的結合を展開することが可能な有機基が好まれる。本明細書では、官能基を介して 2 つ以上、好ましくは 2 つの金属原子と配位結合を形成することが可能な有機化合物が好まれる。かかる好ましい化合物は配位高分子の構築に特に適している。

30

【0013】

任意の特定の理論に拘束されるものではないが、配位高分子、特に MOF は本組成物において形成されると推測される。この目的は、加水分解性金属化合物及び有機化合物によって果たされる。しかしながら、シラン化合物も MOF の形成に参与している。概して、このような配位高分子の構築には、本組成物において既定の孔形成をもたらす既定の骨格を形成するという利点がある。

【0014】

40

これらの配位結合は個々の化合物に対して形成される必要はない。有機化合物は金属化合物及び/又はシラン化合物の縮合物と連結することも可能である。当然のことながら、MOF に参与していない化合物の一部を孔内に組み込むことも可能である。

【0015】

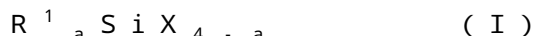
さらに本組成物内の既定の構造が、反射防止コーティングの作製に非常に重要である。反射防止コーティングを作製するのに、塗布組成物を熱処理する。この処理中に、溶媒が除去され、有機構成要素、すなわち有機化合物を含む構成要素が広く焼失する (burnt out)。これにもかかわらず、本組成物で形成される構造は、後の反射防止コート構造、より詳細には得られる屈折率に重要となるその孔構造に影響を与える。このようにして、本組成物における既定の構造によって、後の反射防止コーティングの構造に影響を与える

50

ことが可能である。

【0016】

本組成物は少なくとも1つの加水分解性シラン化合物を含む。これは式：



(式中、Xは1つ又は複数の加水分解性ラジカルを表し、該加水分解性ラジカルは同一であっても又は異なってもよい)の化合物であるのが好ましい。

【0017】

上記式中の加水分解性ラジカルXの好適な例は、水素、ハロゲン(F、Cl、Br又はI、特にCl又はBr)、アルコキシ(例えばC₁~₆アルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、並びにn-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ若しくはtert-ブトキシ)、アリーールオキシ(好ましくはC₆~₁₀アリーールオキシ、例えばフェノキシ)、アルカリーールオキシ(例えばベンゾイルオキシ)、アシルオキシ(例えばC₁~₆アシルオキシ、好ましくはC₁~₄アシルオキシ、例えばアセトキシ又はプロピオニルオキシ)、及びアルキルカルボニル(例えばC₂~₇アルキルカルボニル、例えばアセチル)である。同様に、NH₂基、アルキル、アリーール及び/又はアラルキルで置換又は二置換されたアミノ基(ここで、アルキルラジカル、アリーールラジカル及び/又はアラルキルラジカルの例は、R¹について下に示されるものである)、ベンズアミド等のアミド基、又はアルドキシム基若しくはケトキシム基も適している。例えばグリコール、グリセロール又はピロカテコールとのSi-ポリオール錯体の場合のように、2つ又は3つのX基が互いに連結していてもよい。上述の基は任意に、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ又はエポキシ等の置換基を含有していてもよい。好ましい加水分解によって除去可能なラジカルXは、ハロゲン、アルコキシ基及びアシルオキシ基である。特に好ましい加水分解によって除去可能なラジカルは、C₁~₄アルコキシ基、特にメトキシ及びエトキシである。

【0018】

式(I)では、aは0、1又は2の値をとることができ、好ましいシランはaが0又は1のものであり、より好ましくはaは0である。好ましいシランは、好ましくは全て同じである4つの加水分解性ラジカルを有するシランである。

【0019】

R¹は1つ又は複数の非加水分解性ラジカルを表す。非加水分解性ラジカルは例えば、アルキル(例えばC₁~₂₀アルキル、特にC₁~₄アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル及びtert-ブチル)、アルケニル(例えばC₂~₂₀アルケニル、特にC₂~₄アルケニル、例えばビニル、1-プロペニル、2-プロペニル及びブテニル)、アルキニル(例えばC₂~₂₀アルキニル、特にC₂~₄アルキニル、例えばエチニル又はプロパルギル)、アリーール(特にC₆~₁₀アリーール、例えばフェニル及びナフチル)、並びに対応するアラルキル基及びアルカリーール基、例えばトリル及びベンジル、並びに環状C₃~_{C₁₂}アルキル基及びアルケニル基、例えばシクロプロピル、シクロペンチル及びシクロヘキシルである。

【0020】

ラジカルR¹は必要に応じて更に架橋が可能である官能基であり得る慣用の置換基を含んでいてもよい。慣用の置換基は例えば、ハロゲン(例えば塩素又はフッ素)、エポキシド(例えばグリシジル又はグリシジルオキシ)、ヒドロキシル、エーテル、エステル、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、任意で置換されたアニリノ、アミド、カルボキシル、アルケニル、アルキニル、アクリロイル、アクリロイルオキシ、メタクリロイル、メタクリロイルオキシ、メルカプト、シアノ、アルコキシ、イソシアナト、アルデヒド、ケト、アルキルカルボニル、酸無水物及びリン酸である。これらの置換基は、二価架橋基、特にアルキレン架橋基、アルケニレン架橋基又はアリーレン架橋基を介してケイ素原子と結合する。これらには酸素又は-NH-基が間に挿入されていてもよい。架橋基は例えば、1個~18個、好ましくは1個~8個、特に1個~6個の炭素原子を含有

10

20

30

40

50

する。上述の二価架橋基は例えば、上述の一価のアルキルラジカル、アルケニルラジカル又はアリールラジカルに由来するものである。当然のことながら、ラジカル R^1 は2つ以上の官能基を有していてもよい。

【0021】

架橋が可能である官能基を有する非加水分解性ラジカル R^1 の好ましい例は、グリシジル又はグリシジロキシ - (C_{1-20}) - アルケンラジカル、例えば β - グリシジロキシエチル、 γ - グリシジロキシプロピル、 δ - グリシジロキシブチル、 ε - グリシジロキシペンチル、 ω - グリシジロキシヘキシル、及び2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル、(メタ) アクリロイルオキシ - (C_{1-6}) - アルケンラジカル、例えば、(メタ) アクリロイルオキシメチル、(メタ) アクリロイルオキシエチル、(メタ) アクリロイルオキシプロピル、又は(メタ) アクリロイルオキシブチル、及び3 - イソシアナトプロピルラジカルである。特に好ましいラジカルは、 γ - グリシジロキシプロピル及び(メタ) アクリロイルオキシプロピルである。本明細書では、(メタ) アクリロイルはアクリロイル及びメタクリロイルを指す。

【0022】

使用するのに好ましいラジカル R^1 は、置換基又は官能基を含まないラジカルであり、特にアルキル基、好ましくは1個～4個の炭素原子を有するアルキル基、特にメチル及びエチル、並びに更にフェニル等のアリールラジカルである。

【0023】

式(I)のシラン化合物の例は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、(3 - グリシジロキシプロピル) メチルジエトキシシラン、(3 - グリシジロキシプロピル) トリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、若しくはフェニルトリエトキシシラン、テトラアルコキシシラン、例えばテトラメトキシシラン($Si(OCH_3)_4$)、テトラエトキシシラン($Si(OC_2H_5)_4$)、テトラプロポキシシラン($Si(O-n-又はイソ-C_3H_7)_4$)、 $Si(OC_4H_9)_4$ 、及び更には $SiCl_4$ 、 $HSiCl_3$ 、 $Si(OOCCCH_3)_4$ 、又はかかるシラン化合物の混合物であり、テトラアルコキシシラン、例えばテトラメトキシシラン($Si(OCH_3)_4$)、テトラエトキシシラン($Si(OC_2H_5)_4$)、テトラプロポキシシラン($Si(O-n-又はイソ-C_3H_7)_4$)、 $Si(OC_4H_9)_4$ 、及び更には $SiCl_4$ 、 $HSiCl_3$ 、 $Si(OOCCCH_3)_4$ 、又はそれらの混合物が好まれる。テトラメトキシシラン若しくはテトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、又はそれらの混合物が特に好ましい。

【0024】

本組成物は加水分解性金属化合物を更に含む。

【0025】

金属化合物は、加水分解性金属化合物、換言すると水との反応によって置き換えることができる、すなわち加水分解によって除去可能な少なくとも1つの基を含有する金属化合物である。

【0026】

かかる化合物は例えば、ハロゲン化物、例えばフッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、アルコキシド、カルボン酸化合物、シアン化物、又は硫化物である。

【0027】

本発明の発展形態において、本化合物は式(II)：



(式中、Mは第Ia族、第IIa族、第IIIIa族、第IVa族～第VIa族、及び第Ib族～第VIIIIb族から選択される)の化合物である。MはMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb及びBiであるの

10

20

30

40

50

が特に好ましい。MはZn、Al、Mg、Ca、Ti、Zr、Cu、Ni、Fe、Pd、Pt、Ru、Rh及びCoであるのが特に好ましい。MはZn、Al、Ti、Zr、Ni、Cu、Mg、Ca、Feであるのがとりわけ好ましい。これらの元素のイオンに関して、特に注目すべきものは Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{2+} 、 Nb^{3+} 、 Ta^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 W^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Re^{3+} 、 Re^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Os^{3+} 、 Os^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Rh^{2+} 、 Rh^{+} 、 Ir^{2+} 、 Ir^{+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{+} 、 Pd^{2+} 、 Pd^{+} 、 Pt^{2+} 、 Pt^{+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Ag^{+} 、 Au^{+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Si^{4+} 、 Si^{2+} 、 Ge^{4+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{4+} 、 Pb^{2+} 、 As^{5+} 、 As^{3+} 、 As^{+} 、 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{+} 、 Bi^{5+} 、 Bi^{3+} 及び Bi^{+} である。式中、nは金属の価数に相当する。

10

【0028】

同様に、例えば周期表の第I族及び第II族の主族元素（例えばNa、K、Ca及びMg）、並びに周期表の第V族～第VIII族の遷移元素（例えばMn、Cr、Fe及びNi）の加水分解性化合物を使用することが可能である。Ce等のランタノイドの加水分解性化合物を使用することもできる。好ましい金属化合物は、MがAl、B、Sn、Fe、Ti、Zr、V又はZn、好ましくはAl、Fe、Ti又はZrであるものであり、Tiが特に好ましい。2つ以上の金属化合物の混合物も使用することができる。

【0029】

20

Xは好ましくは式(I)に規定される加水分解性ラジカルであり、2つのX基が1つのオキソ基で置き換えられていてもよい。

【0030】

好ましい金属化合物は例えば、B、Al、Zr、特にTiのアルコキシド又はハロゲン化物である。好適な加水分解性金属化合物は例えば、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(O-n-C_3H_7)_3$ 、 $Al(O-iso-C_3H_7)_3$ 、 $Al(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $Al(O-sec-C_4H_9)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlCl(OH)_2$ 、 $Al(OC_2H_4OC_4H_9)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(2-エチルヘキソキシ)_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(O-n-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(O-i-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、 $ZrOCl_2$ 、 $Zr(2-エチルヘキソキシ)_4$ 、並びに更に例えば錯体形成ラジカル、例えばβ-ジケトン及び(メタ)アクリロイルラジカルを有するZr化合物又はTi化合物、ホウ酸、 BCl_3 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $Sn(OC_2H_5)_4$ 、 $Sn(OC_2H_5)_4$ 、 $VOCl_3$ 、及び $VO(OC_2H_5)_3$ である。TiOCl₂等の金属化合物は、部分的又は完全に加水分解された形態で存在してもよい。加水分解は、これらの化合物を組成物に添加する前に、これらの化合物を水、好ましくは化合物の加水分解性基に対して測定して例えば2倍～10倍過剰の過剰量の水、すなわち加水分解性基1モル当たり2モル～10モルの水と反応させることによって達成することができる。代替的に加水分解は、化学量論量又は準化学量論量の水を用いて行うことができる。

30

40

【0031】

上述の配位結合を形成することができる、少なくとも1つの有機化合物の官能基としては、特に下記の官能基、例えば $-CO_2H$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-CS_2H$ 、 $-NO_2$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-Ge(OH)_3$ 、 $-Sn(OH)_3$ 、 $-Si(SH)_4$ 、 $-Ge(SH)_4$ 、 $-Sn(SH)_3$ 、 $-PO_3H$ 、 $-AsO_3H$ 、 $-AsO_4H$ 、 $-P(SH)_3$ 、 $-As(SH)_3$ 、 $-CH(RSH)_2$ 、 $-C(RSH)_3$ 、 $-CH(RNH_2)_2$ 、 $-C(RNH_2)_3$ 、 $-CH(ROH)_2$ 、 $-C(ROH)_3$ 、 $-CH(RCN)_2$ 、 $-C(RCN)_3$ （ここでRは例えば、好ましくは1個、2個、3個、4個若しくは5個の炭素原子を有するアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、tert-ブ

50

チレン基若しくは n - ペンチレン基等、又は任意に縮合していても、互いに独立してそれぞれの場合で好適な方法で少なくとも 1 つの置換基で置換されていてもよく、及び / 又は互いに独立して例えば N、O 及び / 又は S 等の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含んでいてもよい、例えば 2 つの C_6 環等の 1 個若しくは 2 個の芳香核を含有するアリール基である) が挙げられる。同様に好ましい実施の形態によれば、上述のラジカル R が存在しない官能基が言及される。かかる基としては、 $-CH(SH)_2$ 、 $-C(SH)_3$ 、 $-CH(NH_2)_2$ 、 $-C(NH_2)_3$ 、 $-CH(OH)_2$ 、 $-C(OH)_3$ 、 $-CH(CN)_2$ 又は $-C(CN)_3$ が挙げられる。

【0032】

好ましい基は、アミノ基、カルボン酸基、ヒドロキシル基及びチオール、又はかかる基の前駆体であり、カルボン酸が好ましい。

10

【0033】

カルボン酸基の前駆体は例えば、無水物基、エステル又はアミドである。化合物は複数の異なるかかる基及び / 又は前駆体も含み得る。

【0034】

少なくとも 2 つの官能基は原則として、これらの官能基を含有する有機化合物が、配位結合を形成するとともに、骨格材料を生成する、すなわち少なくとも 1 つの金属化合物及び / 又は少なくとも 1 つのシラン化合物と配位結合することが可能であれば、任意の好適な有機化合物と結合することができる。

【0035】

20

少なくとも 2 つの官能基を含有する有機化合物は、飽和若しくは不飽和脂肪族化合物、若しくは芳香族化合物、又は脂肪族化合物及び芳香族化合物の両方に由来するものであるのが好ましい。

【0036】

脂肪族化合物又は脂肪族化合物及び芳香族化合物の両方の脂肪族部分は、線形及び / 又は分岐及び / 又は環状であってもよく、1 つの化合物当たり複数の環を有することも可能である。更に好まれるのは、脂肪族化合物又は脂肪族化合物及び芳香族化合物の両方の脂肪族部分が、1 個 ~ 15 個、より好ましくは 1 個 ~ 14 個、より好ましくは 1 個 ~ 13 個、より好ましくは 1 個 ~ 12 個、より好ましくは 1 個 ~ 11 個、特に好ましくは例えば、1 個、2 個、3 個、4 個、5 個、6 個、7 個、8 個、9 個又は 10 個の C 原子等の 1 個 ~ 10 個の C 原子を含むことである。これに関してとりわけメタン、アダマンタン、アセチレン、エチレン又はブタジエンが特に好ましい。

30

【0037】

芳香族化合物又は芳香族化合物及び脂肪族化合物の両方の芳香族部分は、1 つ又はそうでなければ例えば 2 つ、3 つ、4 つ若しくは 5 つの核等の 2 つ以上の核を有していてもよく、核が互いに分離して存在し、及び / 又は少なくとも 2 つの核が縮合形態で存在することが可能である。特に好まれるのは、芳香族化合物又は脂肪族化合物及び芳香族化合物の両方の芳香族部分が、1 つ、2 つ又は 3 つの核を含むことであり、この場合 1 つ又は 2 つの核が特に好ましい。その上、互いに独立して、上述の化合物の各核は、例えば N、O、S、B、P、Si、Al、好ましくは N、O 及び / 又は S 等の少なくとも 1 つのヘテロ原子を含んでいてもよい。更に好まれるのは、芳香族化合物又は芳香族化合物及び脂肪族化合物の両方の芳香族部分が、1 つ又は 2 つの C_6 核を含むことであり、この場合 2 つの核が互いに別々に又は縮合形態で存在する。芳香族化合物としては特に、ベンゼン、ナフタレン及び / 又はビフェニル、及び / 又はビピリジル及び / 又はピリジルが挙げられる。

40

【0038】

例えばとりわけ、トランス - ムコン酸又はフマル酸又はフェニレンビスアクリル酸が言及される。

【0039】

本発明における例は、ジカルボン酸、例えばシュウ酸、コハク酸、酒石酸、1, 4 - ブタンジカルボン酸、4 - オキソピラン - 2, 6 - ジカルボン酸、1, 6 - ヘキサン - ジカ

50

ルボン酸、デカンジカルボン酸、1, 8 - ヘプタデカンジカルボン酸、1, 9 - ヘプタデ
 カンジカルボン酸、ヘプタデカンジカルボン酸、アセチレンジカルボン酸、1, 2 - ベン
 ゼンジカルボン酸、2, 3 - ピリジンジカルボン酸、ピリジン - 2, 3 - ジカルボン酸、
 1, 3 - ブタジエン - 1, 4 - ジカルボン酸、1, 4 - ベンゼンジカルボン酸、p - ベン
 ゼンジカルボン酸、イミダゾール - 2, 4 - ジカルボン酸、2 - メチルキノリン - 3, 4
 - ジカルボン酸、キノリン - 2, 4 - ジカルボン酸、キノキサリン - 2, 3 - ジカルボン
 酸、6 - クロロキノキサリン - 2, 3 - ジカルボン酸、4, 4' - ジアミノフェニルメタ
 ン - 3, 3' - ジカルボン酸、キノリン - 3, 4 - ジカルボン酸、7 - クロロ - 4 - ヒド
 ロキシキノリン - 2, 8 - ジカルボン酸、ジイミドジカルボン酸、ピリジン - 2, 6 - ジ
 カルボン酸、2 - メチルイミダゾール - 4, 5 - ジカルボン酸、チオフェン - 3, 4 - ジ
 カルボン酸、2 - イソプロピルイミダゾール - 4, 5 - ジカルボン酸、テトラヒドロピラ
 ン - 4, 4 - ジカルボン酸、ペリレン - 3, 9 - ジカルボン酸、ペリレンジカルボン酸、
 Pluriol E 200 - ジカルボン酸、3, 6 - ジオキサオクタンジカルボン酸、
 3, 5 - シクロヘキサジエン - 1, 2 - ジカルボン酸、オクタンジカルボン酸、ペンタン
 - 3, 3 - カルボン酸、4, 4' - ジアミノ - 1, 1' - ジフェニル - 3, 3' - ジカル
 ボン酸、4, 4' - ジアミノジフェニル - 3, 3' - ジカルボン酸、ベンジジン - 3, 3'
 ' - ジカルボン酸、1, 4 - ビス(フェニルアミノ)ベンゼン - 2, 5 - ジカルボン酸、
 1, 1' - ジナフチルジカルボン酸、7 - クロロ - 8 - メチルキノリン - 2, 3 - ジカル
 ボン酸、1 - アニリノアントラキノ - 2, 4' - ジカルボン酸、ポリテトラヒドロフラ
 ン - 250 - ジカルボン酸、1, 4 - ビス(カルボキシメチル)ピペラジン - 2, 3 - ジ
 カルボン酸、7 - クロロキノリン - 3, 8 - ジカルボン酸、1 - (4 - カルボキシ) - フェ
 ニル - 3 - (4 - クロロ) - フェニルピラゾリン - 4, 5 - ジカルボン酸、1, 4, 5
 , 6, 7, 7 - ヘキサクロロ - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸、フェニルイン
 ダンジカルボン酸、1, 3 - ジベンジル - 2 - オキソイミダゾリジン - 4, 5 - ジカルボ
 ン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレン - 1, 8 - ジカルボン酸、2 -
 ベンゾイルベンゼン - 1, 3 - ジカルボン酸、1, 3 - ジベンジル - 2 - オキソイミダゾ
 リジン - 4, 5 - cis - ジカルボン酸、2, 2' - ビキノリン - 4, 4' - ジカルボン
 酸、ピリジン - 3, 4 - ジカルボン酸、3, 6, 9 - トリオキサウンデカンジカルボン酸
 、ヒドロキシベンゾフェノンジカルボン酸、Pluriol E 300 - ジカルボン酸
 、Pluriol E 400 - ジカルボン酸、Pluriol E 600 - ジカルボン酸、ピラゾール - 3, 4 - ジカルボン酸、2, 3 - ピラジンジカルボン酸、5, 6 - ジ
 メチル - 2, 3 - ピラジンジカルボン酸、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルジイミ
 ドジカルボン酸、4, 4' - ジアミノジフェニルメタンジイミドジカルボン酸、4, 4'
 - ジアミノジフェニルスルホンジイミドジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸
 、1, 3 - アダマンタンジカルボン酸、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸、2, 3 - ナフ
 タレンジカルボン酸、8 - メトキシ - 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸、8 - ニトロ - 2
 , 3 - ナフタレンカルボン酸、8 - スルホ - 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸、アントラ
 セン - 2, 3 - ジカルボン酸、2', 3' - ジフェニル - p - ターフェニル - 4, 4''
 - ジカルボン酸、ジフェニルエーテル 4, 4' - ジカルボン酸、イミダゾール - 4, 5 -
 ジカルボン酸、4 - (1H) - オキソチオクロメン - 2, 8 - ジカルボン酸、5 - ter
 t - ブチル - 1, 3 - ベンゼンジカルボン酸、7, 8 - キノリン - ジカルボン酸、4, 5
 - イミダゾールジカルボン酸、4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸、ヘキサトリ
 アコンタンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、1, 7 - ヘプタジカルボン酸、5
 - ヒドロキシ - 1, 3 - ベンゼンジカルボン酸、ピラジン - 2, 3 - ジカルボン酸、フラ
 ン - 2, 5 - ジカルボン酸、1 - ノネン - 6, 9 - ジカルボン酸、エイコセンジカルボン
 酸、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン - 3, 3' - ジカルボン酸、1 - アミノ -
 4 - メチル - 9, 10 - ジオキソ - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2, 3 - ジカルボ
 ン酸、2, 5 - ピリジンジカルボン酸、シクロヘキセン - 2, 3 - ジカルボン酸、2, 9
 - ジクロロフルオルピン - 4, 11 - ジカルボン酸、7 - クロロ - 3 - メチルキノリン -
 6, 8 - ジカルボン酸、2, 4 - ジクロロベンゾフェノン - 2', 5' - ジカルボン酸、

10

20

30

40

50

1, 3 - ベンゼンジカルボン酸、2, 6 - ピリジンジカルボン酸、1 - メチルピロール - 3, 4 - ジカルボン酸、1 - ベンジル - 1 H - ピロール - 3, 4 - ジカルボン酸、アントラキノン - 1, 5 - ジカルボン酸、3, 5 - ピラゾールジカルボン酸、2 - ニトロベンゼン - 1, 4 - ジカルボン酸、ヘプタン - 1, 7 - ジカルボン酸、シクロブタン - 1, 1 - ジカルボン酸、1, 14 - テトラデカンジカルボン酸、5, 6 - デヒドロノルボルナン - 2, 3 - ジカルボン酸、若しくは5 - エチル - 2, 3 - ピリジンジカルボン酸等；トリカルボン酸、例えば、2 - ヒドロキシ - 1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、7 - クロロ - 2, 3, 8 - キノリントリカルボン酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、2 - ホスホノ - 1, 2, 4 - ブタントリカルボン酸、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1 - ヒドロキシ - 1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、4, 5 - ジヒドロ - 4, 5 - ジオキソ - 1 H - ピロロ [2, 3 - F] キノリン - 2, 7, 9 - トリカルボン酸、5 - アセチル - 3 - アミノ - 6 - メチルベンゼン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、3 - アミノ - 5 - ベンゾイル - 6 - メチルベンゼン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、若しくはアウリン (aurine) トリカルボン酸等；又はテトラカルボン酸、例えば1, 1 - ジオキシドペリロ [1, 12 - B C D] チオフェン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸、ペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸若しくはペリレン - 1, 12 - スルホニル - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸等のペリレンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸若しくはメソ - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸等のブタンテトラカルボン酸、デカン - 2, 4, 6, 8 - テトラカルボン酸、1, 4, 7, 10, 13, 16 - ヘキサオキサシクロオクタデカン - 2, 3, 11, 12 - テトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、1, 2, 11, 12 - ドデカンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6 - ヘキサントテトラカルボン酸、1, 2, 7, 8 - オクタンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 9, 10 - デカンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、若しくはシクロペンタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸等のシクロペンタンテトラカルボン酸である。

【0040】

任意に少なくとも一置換された単環式、二環式、三環式、四環式又はより高次の多環式の芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸又はテトラカルボン酸を使用することが特に好ましい。各核が少なくとも1つのヘテロ原子を含み、2つ以上の核が同一の又は異なるヘテロ原子を含むことが可能である。例えば単環式ジカルボン酸、単環式トリカルボン酸、単環式テトラカルボン酸、二環式ジカルボン酸、二環式トリカルボン酸、二環式テトラカルボン酸、三環式ジカルボン酸、三環式トリカルボン酸、三環式テトラカルボン酸、四環式ジカルボン酸、四環式トリカルボン酸及び/又は四環式テトラカルボン酸が好まれる。好適なヘテロ原子は例えば、N、O、S、B、P、Si、Alであり、本明細書で好ましいヘテロ原子はN、S及び/又はOである。これに関する好適な置換基はとりわけ、-OH、ニトロ基、アミノ基、又はアルキル基若しくはアルコキシ基である。

【0041】

少なくとも二座有機化合物としての使用に特に好ましいのは、アセチレンジカルボン酸 (ADC)、ベンゼンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、例えば4, 4' - ビフェニルジカルボン酸等のビフェニルジカルボン酸 (BPDC)、例えば2, 2' - ビピリジンジカルボン酸、例えば2, 2' - ビピリジン - 5, 5' - ジカルボン酸等のビピリジンジカルボン酸、例えば1, 2, 3 - ベンゼントリカルボン酸若しくは1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸等のベンゼントリカルボン酸 (BTC)、1, 3, 5, 7 - アダマンタンテトラカルボン酸 (ATC)、アダマンタンジベンゾエート (ADB)、ベンゼントリベンゾエート (BTB)、メタンテトラベンゾエート (MTB)、アダマンタンテトラベンゾエート、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、又は例えば2, 5 - ジヒドロキシテレフタル酸等のジヒドロキシテレフタル酸 (DHBDC)、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸 (=ピロメリット酸)、3, 3' - 4, 4' - ビフェニルテトラカ

10

20

30

40

50

ルボン酸、3, 3' - 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸 (= 3, 3' - 4, 4' - ベンゾイルベンゼンテトラカルボン酸)、3, 3' - 4, 4' - イソプロピリデンジフタル酸、3, 3' - 4, 4' - オキシジフタル酸、及び (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸である。

【0042】

とりわけイソフタル酸、テレフタル酸、2, 5 - ジヒドロキシテレフタル酸、1, 2, 3 - ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、又は 2, 2' - ビピリジン - 5, 5' - ジカルボン酸が使用に特に好ましい。

【0043】

上述の化合物に加えて、例えばこれらの無水物、エステル又はアミド等のこれらの酸の前駆体又は異形体 (variants) を使用することも可能である。低級アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール又は tert - ブタノール等のヒドロキシル基を有する溶媒を使用する場合、対応するエステルが本組成物において形成されていてもよい。無水物を使用する場合、遊離酸基の数を、水を添加することで調整することができる。有機化合物に存在するカルボン酸基が化合物内で環状無水物を形成することができる場合、無水物が特に好ましい。特に好ましい化合物については、このような対応する無水物は、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸 1, 2 : 4, 5 - 二無水物である。

【0044】

これらの最低限の二座有機化合物に加えて、MOFは、1つ又は複数の単座配位子を更に含んでいてもよい。

【0045】

MOFを調製するのに好適な溶媒としては、水、アルコール、好ましくは、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、イソプロパノール及び 1 - ブタノール等の低級脂肪族アルコール ($C_1 \sim C_8$ アルコール)、ケトン、好ましくはアセトン及びメチルイソブチルケトン等の低級ジアルキルケトン、エーテル、好ましくはジエチルエーテル等の低級ジアルキルエーテル、又はエチレングリコール若しくはプロピレングリコール等のジオール ($C_1 \sim C_6$ アルコール) のモノエーテル、ジメチルホルムアミド等のアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド、スルホン、アセトニトリル若しくはブチルグリコール、並びにそれらの混合物が挙げられる。水及びアルコールを使用するのが好ましい。高沸点溶媒を使用してもよく、この例はトリエチレングリコール、ジエチレングリコールジエチルエーテル及びテトラエチレングリコールジメチルエーテル等のポリエーテルである。或る特定の場合、他の溶媒も有用であり、この例は軽質パラフィン (石油エーテル、アルカン及びシクロアルカン)、芳香族化合物、トルエン、複素芳香族化合物及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素である。コハク酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、及びそれらの混合物等のジカルボン酸エステルも適用することができ、更に例えば炭酸プロピレン及び炭酸グリセロール等の環状カルボン酸エステルも適用することができる。

【0046】

好ましい溶媒はアルコール及びエーテルであり、より好ましくはメタノール、エタノール、1 - プロパノール、イソプロパノール及び 1 - ブタノール等の低級脂肪族アルコール、並びに更にエチレングリコール又はテトラヒドロフランである。好ましくはテトラヒドロフラン又はより好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 10、非常に好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 2 の比率のイソプロパノールと 1 - ブタノールとの混合物である。

【0047】

形成される配位高分子が、得られる組成物の溶液中にあることが重要である。塗布前に本組成物の遠心分離又は濾過が必要となる場合がある。そのため、好ましい配位高分子は選択溶媒に可溶性のものである。

【0048】

同時に溶媒の選択によって、得られる配位高分子の構造に影響を与えることが可能であ

10

20

30

40

50

る。

【0049】

配位高分子の自己集合化により、シラン化合物及び金属化合物と有機化合物との比率を広範に変更することが可能である。この比率は、例えば金属イオンに対するケイ素のmmol量で測定され、100:1~1:100であり得る。シラン化合物及び金属化合物は従来、有機化合物に対して過剰量で、好ましくはmmol量（有機化合物に対するケイ素と金属イオンとの合計量）で測定される100:1~1:1、好ましくは50:1~1:1という比率で用いられる。この比率は有機化合物が展開することができる配位結合の数、及び/又は有機化合物が少なくとも1つの配位結合を形成することができる異なる金属中心又はケイ素中心の数に応じたものであり得る。n個の配位結合を形成することができる場合の比率は少なくともn:1であるのが好ましい。この場合、比率は50:n~n:1、好ましくは10:n~n:1であるのが好ましい。例えば有機化合物が2つの金属イオンに対する配位結合を展開することができる場合、モル比は50:1~2:1、好ましくは30:1~2:1、より好ましくは10:1~2:1であるのが好ましい。

10

【0050】

別の重要な可変値はシラン化合物と金属化合物との比率である。配位高分子の構築によって、純粋なシラン系反射防止コーティングに比して、得られるコーティングの透過率を大幅に低下させることなく、高レベルの金属化合物を得られるSiO₂の構造に組み込むことが可能である。mmol量で測定される、シラン化合物中のケイ素と金属化合物中の金属イオンとの比率は、好ましくは100:1~1:2、より好ましくは100:1~1:1、非常に好ましくは50:1~1:1である。この比率は30:1~1:1又は20:1~1:1とすることもできる。

20

【0051】

高レベルの金属化合物は、反射防止コート屈折率に影響を与えることが可能であるだけではない。金属化合物はコーティングに硬度の増大等の他の特性を与えることもできる。

【0052】

1つの好ましい形態において、金属化合物はチタン化合物である。結果として、反射防止コートには、光触媒特性を有する二酸化チタン画分が含まれる。この結果、反射防止コーティングに自浄特性を与えることもできる。ここでは別個の二酸化チタン粒子が形成されない代わりに、配位高分子により二酸化チタンが構造へと組み込まれる。

30

【0053】

溶媒の量は組成物の更なる処理に応じて変動し得る。本発明の1つの好ましい形態において、組成物中のシラン化合物及び金属化合物の量は、0.001mol/l~10mol/l、好ましくは0.01mol/l~1mol/l、より好ましくは0.1mol/l~0.8mol/lである。

【0054】

本組成物の更なる用途に応じて、基板に塗布する前の組成物の固形分は、1~20wt%、より好ましくは2~5wt%であるのが好ましい。

【0055】

本組成物は更に、他の構成要素を含んでもよい。これらは光学系に慣用の添加剤とすることができる。例としては、可塑剤、増感剤、湿潤助剤、付着促進剤、流動制御剤、抗酸化剤、安定化剤、染料、及びフォトリソミック化合物又はサーモクロミック化合物である。

40

【0056】

本発明の1つの形態において、本組成物は更に、光学的に活性な物質、例えば屈折率に影響を与える物質を含んでもよい。したがって、例えば(TEMによって測定される)粒径が500nm未満の更なるナノ粒子を添加することが可能である。これらのナノ粒子は例えば、SiO₂、ZrO₂及び/又はTiO₂粒子とすることができる。

【0057】

50

本発明は更に、反射防止コーティングを製造する方法に関する。

【0058】

個々の工程を以下でより詳細に説明する。これらの工程は必ずしも示される順で行う必要はなく、概説される方法は示されていない更なる工程を含んでいてもよい。

【0059】

第1の工程では、上記の組成物を準備する。組成物の粘度及び濃度を使用されるコーティングプロセスに適合させる必要があり得る。

【0060】

続く工程では、組成物を基板に塗布する。コーティングは、ディッピング、フラッシング、ナイフコーティング、鋳込み (pouring)、遠心分離コーティング、射出、ブラッシング、スロットコーティング、メニスカスコーティング、流延成形、スピニング、又は噴霧等の慣用の技法に従って行うことができる。要求される粘度は、溶媒の添加又は除去によってもたらされ得る。好ましい (硬化状態での) コート厚は $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。塗布量は、所望の屈折率及び塗布範囲に応じて、 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 、好ましくは $100 \sim 150 \text{ nm}$ の範囲のコート厚が達成されるように選択されるのが好ましい。

【0061】

コーティングに選択される基板は、熱処理に好適である限りにおいて、例えばガラス、セラミック、シリコン、金属、半導体材料、又は PET、PE 及び PP 等の (好ましくは透明の) プラスチックといった光学用途に適したものであるのが好ましい。

【0062】

結晶性材料も可能である。この場合、特定の目的に適した任意の既知の結晶性材料が可能である。好ましい結晶性基板の例は、シリコン、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、石英、サファイア、他の宝石又は半宝石、及び他の光学結晶、例えば PbS 又はセレン等の電磁放射線の結晶検波器 (crystalline detectors)、並びに光学フィルター (UV、IR、NIR 及び VIS) の基板であり、結晶性基板にはサファイアが特に好ましい。結晶性基板は透明な基板であるのが好ましい。基板は例えば、異なる材料から作製された支持体上に表面層の形態で存在していてもよい。

【0063】

基板は任意の所望の形状を有していてもよい。例えば基板は、平板であるか、又は例えば凹凸型 (concave or convex) のようなドーム型であってもよい。光学マルチコート系を基板の片側又は両側に設けることができる。基板は例えば方形 (right-angled) 若しくは円形のプレート若しくはレンズの形態又は任意の他の形態で存在していてもよい。1つの好ましい実施の形態において、基板は、結晶性材料から作製された、ウエハ、スクリーン、計器カバーガラス、結晶検波器、光学フィルター、又は時計皿である。或る特定の適用分野では、「ガラス」という呼称は、実際のガラスもこの用途に使用することができるように、商業的に又は当該技術分野において使用される結晶性基板で慣用されるものである。

【0064】

続く工程では、塗布組成物を熱処理する。この処理では、コーティングを、好ましくは $400 \sim 800$ 、より好ましくは $400 \sim 600$ 、特に $400 \sim 500$ の温度に加熱し、例えば1分間～1時間この温度に保持する。この間に、有機 (炭素含有) 構成要素が完全に焼失する。このようにして無機反射防止コートが得られる。

【0065】

この方法によって、僅か一工程で、特に換言すると、単層コーティングのみを用いて、透過率が94%を超える、好ましくは98%を超える有効な反射防止コートを得ることが可能となる。

【0066】

この方法によって作製されたコートの厚さは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $100 \sim 150 \text{ nm}$ である。

【0067】

これらのコートは、本組成物において指定された比率に従って、二酸化ケイ素と少なくとも1つの金属酸化物とを更に含む。金属酸化物は本組成物において記載されている化合物の金属酸化物である。

【0068】

二酸化ケイ素中のSiと、金属酸化物中の金属イオンとのモル比に関しては、得られるコーティングは、反射防止特性を維持しながら、特に高い金属酸化物画分を有する。モル比は、好ましくは100:1~1:2、より好ましくは100:1~1:1、非常に好ましくは50:1~1:1である。モル比は、30:1~1:1又は20:1~1:1とすることもできる。

【0069】

得られるコートは、特にその均質な気孔率が特徴である。これは記載のように有機化合物の選択によって制御することができる。結果として、屈折率が僅かしか変動しないコーティングが得られる。

【0070】

この表面は更に、そのBET表面積を特徴とし得る。

【0071】

本発明の光学コーティングは例えば、下記用途の干渉系及び反射防止系として好適である：

光学フィルター：眼鏡（eyewear）業界の反射防止フィルター及び反射フィルター、ディスプレイ、スクリーン、半導体レーザー、マイクロレンズコーティング、太陽電池、「耐損傷」レーザー層、帯域通過フィルター、反射防止フィルター、吸収フィルター、並びにビーム分割器。

ホログラフィー層：導光系、情報記憶、レーザーカプラー、導波管、デコレーション及びアーキテクチャ。

エンボス加工（Embossable）層：検波器分野で注目を集める反射防止系、フラットディスプレイの照明、コピー機の結像、ファイバーオプティクス（光結合）。

リソグラフィー：導波管、グリッド、ピンホール、回折格子（点格子）等の微小光学素子の作製、並びにディスプレイ技術分野での、ファイバチップカップリング及び結像光学系。

【0072】

しかしながら、太陽熱収集器又は太陽電池等のソーラー用途でのコーティングも可能である。

【0073】

更なる詳細及び特徴が、従属請求項と併せて好ましい例示的な実施形態の下記記載から明らかとなる。本明細書では、各特徴はそれ自体で又は互いに組み合わされた2つ以上の特徴として実現することができる。この目的を達成する実現性は、この例示的な実施形態に限定されるものではない。このため数値範囲は例えば、全ての、すなわち述べられていない中間値、更には全ての想定される部分区間を常を含む。

【実施例】

【0074】

材料及び方法

化学物質

ピロメリット酸二無水物（1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸 1, 2 : 4, 5 - 二無水物；Merck Suchardt OHG）；塩化チタン（IV）（TiCl₄）（Fluka Analytical、Sigma-Aldrich Chemie GmbH）；テトラエトキシシラン（TEOS、ABCOR GmbH & Co. KG）；テトラヒドロフラン（THF、Alfa-Aesar GmbH & Co KG）；イソプロパノール（iPrOH、CWR International S.A.S.）；n - ブタノール（n - BuOH、Merck Suchardt OHG）。使用する水は超純水（Millipore）とした。

【0075】

コーティングの作製

10

20

30

40

50

作製したコーティング組成物をガラス基板 (Marienfeld) に塗布した。これはディップコーティング機を用いて行った。コーティングは、 1 mm/s 、 2 mm/s 、 3 mm/s 及び 4 mm/s の速度で作製した。その後コーティングを全て、 500°C で2時間熱処理した。

【0076】

実施例 1

6.67 ml の TiCl_4 を 25 ml の水に添加して、 30 分間撹拌した。

【0077】

実施例 2

2.73 g (12.5 mmol) のピロメリット酸二無水物及び 225 mg (12.5 mmol) の水を 50.0 ml の $i\text{PrOH}/n\text{-BuOH}$ 混合物 ($1:1$ (v/v)) ; 10
体積基準) に添加して、 48 時間撹拌した。

【0078】

実施例 3

2.18 g (0.01 mol) のピロメリット酸二無水物及び 0.36 g (0.02 mol) の水を 22.5 ml の THF に添加して、 48 時間撹拌した。

【0079】

実施例 4

2.73 g (12.5 mmol) のピロメリット酸二無水物及び 0.90 mg (0.05 mol) の水を 50.0 ml の $i\text{PrOH}/n\text{-BuOH}$ 混合物 ($1:1$ (v/v)) に 20
添加して、 48 時間撹拌した。

【0080】

実施例 5

25.0 ml の $i\text{PrOH}/n\text{-BuOH}$ 混合物 ($1:1$ (v/v)) を、撹拌しながら 5.0 ml の実施例 2 の溶液、 1.30 g (6.25 mmol) の TEOS 、及び 0.16 ml の実施例 1 の溶液と混ぜ合わせ、混合物を 6 時間撹拌した。

【0081】

実施例 6

25.0 ml の $i\text{PrOH}/n\text{-BuOH}$ 混合物 ($1:1$ (v/v)) を、撹拌しながら 2.82 g の実施例 3 の溶液、 1.30 g (6.25 mmol) の TEOS 、及び 0.16 ml の実施例 1 の溶液と混ぜ合わせ、混合物を 6 時間撹拌した。 30

【0082】

実施例 7

実施例 4 の溶液に、撹拌しながら、 6.50 g (31.3 mmol) の TEOS 及び 0.8 ml の実施例 1 の溶液を添加 (滴下) して、混合物を 6 時間撹拌した。

【0083】

実施例 8

50 ml の実施例 4 の溶液に、撹拌しながら、 3.12 g (14.98 mmol) の TEOS 、 5.26 ml の実施例 1 の溶液 (滴下によって)、及び 9.00 ml の $i\text{PrOH}/n\text{-BuOH}$ 混合物 ($1:1$ (v/v)) を添加して、得られた溶液を 6 時間撹拌した。 40

【0084】

実施例 9

50 ml の実施例 4 の溶液に、撹拌しながら、 3.73 g (17.90 mmol) の TEOS 、 4.10 ml の実施例 1 の溶液 (滴下によって)、及び 9.00 ml の $i\text{PrOH}/n\text{-BuOH}$ 混合物 ($1:1$ (v/v)) を添加して、得られた溶液を 6 時間撹拌した。

【0085】

実施例 10

50 ml の実施例 4 の溶液に、撹拌しながら、 4.36 g (20.93 mmol) の T 50

E O S、3 . 1 5 m l の実施例 1 の溶液（滴下によって）、及び 7 . 0 0 m l の i P r O H / n - B u O H 混合物（1 : 1（v / v））を添加して、得られた溶液を 6 時間撹拌した。

【 0 0 8 6 】

実施例 1 1

5 0 m l の実施例 4 の溶液に、撹拌しながら、4 . 9 8 g（2 3 . 9 0 m m o l）の T E O S、2 . 1 0 m l の実施例 1 の溶液（滴下によって）、及び 7 . 0 0 m l の i P r O H / n - B u O H 混合物（1 : 1（v / v））を添加して、得られた溶液を 6 時間撹拌した。

【 0 0 8 7 】

全ての実施例の溶液は、希釈する前に 0 . 2 μ m のフィルターを用いて濾過した。

【 0 0 8 8 】

コーティングの特性

光学特性

作製される全てのコーティングにおいて、反射防止効果は既に、直接的な目視による観察により明らかであった。

【 0 0 8 9 】

反射スペクトル及び透過スペクトルとともに、C a r y 5 0 0 0 分光計を用いて記録した。実施例 5 ~ 7 の透過スペクトル及び反射スペクトルを図 1 及び 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

機械的安定性の測定

コーティングの引っ掻き抵抗性を、A S T M D 3 3 6 3 鉛筆引っ掻き試験を用いて調べて、光学顕微鏡を用いて確認した。引っ掻き抵抗性を調べるのに、様々な鉛筆硬度を用いた。結果を図 4 ~ 6 に示す。

【 0 0 9 1 】

接着試験

コーティングの接着品質を、クロスカット試験及び A S T M D 3 3 5 9 粘着テープ試験によって調べた。測定される接着値は、実施例 6 及び 7 では 5 / 5（これはクロスカット試験における 1 0 0 % の接着、及び切断試験域での粘着テープ試験後の 1 0 0 % の接着を意味する）、実施例 5 では 4 / 4 である。さらに試験結果を図 7 ~ 9 に示し、表 1 にまとめる。

【 0 0 9 2 】

コーティングの屈折率（n）及び厚さ

コーティングの屈折率及び厚さを偏光解析法（J. A. Woollan Co, Inc., M - 2 0 0 0 D I、S p e c t r o s c o p i c E l l i p s o m e t e r）によって測定した。結果を表 2 で報告する。

【 0 0 9 3 】

モルフォロジー及び微小構造の研究

構造のモルフォロジー及び微小構造を、走査型電子顕微鏡検査（S E M）を用いて調べた。実施例 5、6 及び 7 のコーティングの画像を図 1 0 ~ 1 5 に示す。

【 0 0 9 4 】

光触媒活性

図 1 6 に、実施例 1 1 のコーティングの光触媒活性の測定結果を示す。

【 0 0 9 5 】

測定は、キセノンエミッタ（xenon emitter）を備える H e r a e u s S u n t e s t C P S において、コーティングスライドを、1 0 m g / l のメチルバイオレットの水溶液 1 5 0 g で被覆し、1 0 時間曝露することで行った。蒸発水を一定間隔で（3 0 分毎に）作製した。測定は 1 0 時間の実験終了後に行った。

【 0 0 9 6 】

比較実験

10

20

30

40

50

金属化合物なしでは、すなわち実施例 1 では、有用なコートは得られなかった。

【 0 0 9 7 】

【表 1】

	引っ掻き抵抗性試験 (鉛筆硬度)	接着 (クロスカット試験／粘着テープ試験)
実施例 5	1 H	4 / 4
実施例 6	8 H	5 / 5
実施例 7	8 H	5 / 5

【 0 0 9 8 】

10

【表 2】

	厚さ (nm)	屈折率 (n)
実施例 5	96	1.3189
実施例 6	88	1.4090
実施例 7	104	1.4588

【図 1】

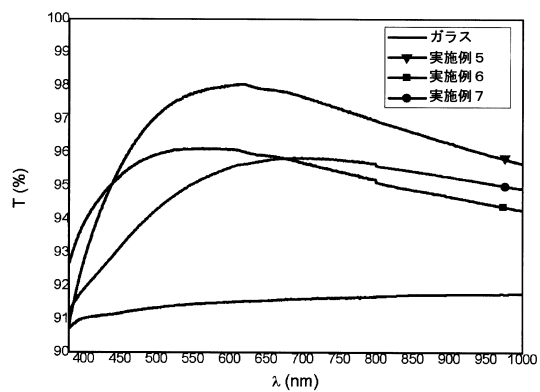


Fig. 1

【図 2】

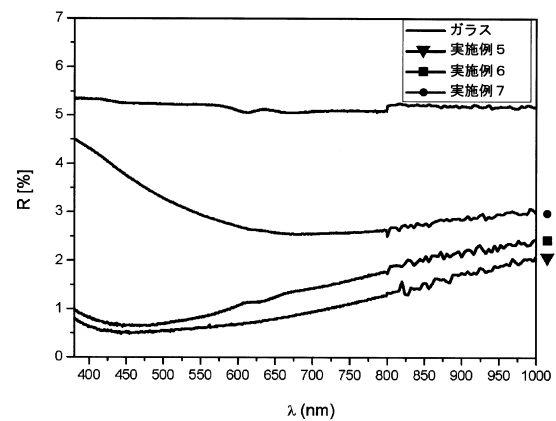


Fig. 2

【図 3】

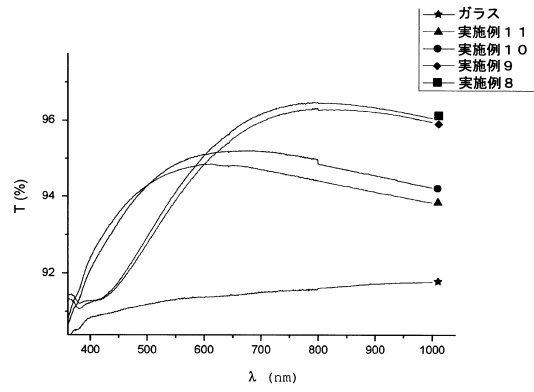


Fig. 3

【図 4】

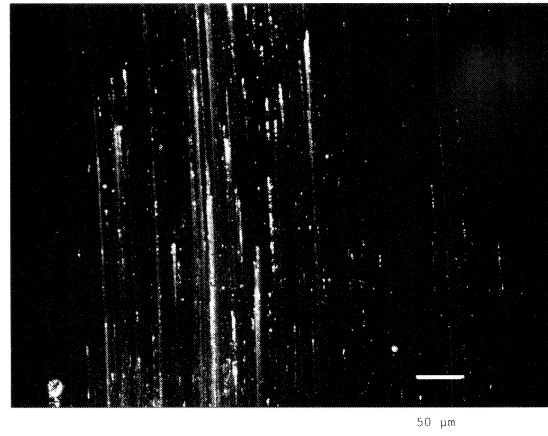


Fig. 4

【図 5】

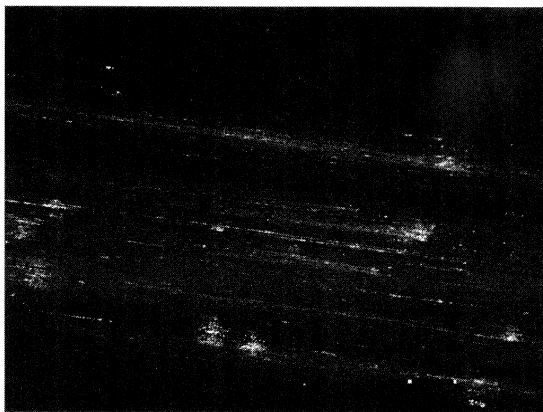


Fig. 5

【図 6】

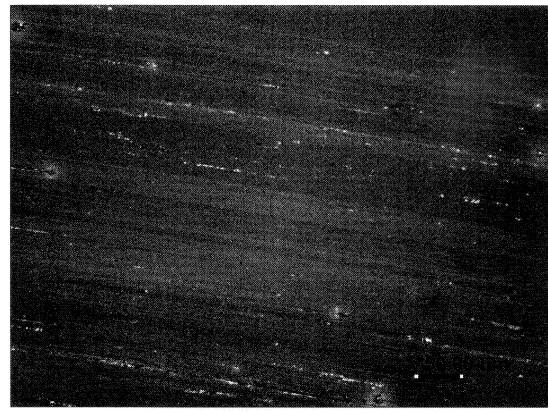


Fig. 6

【図 7】

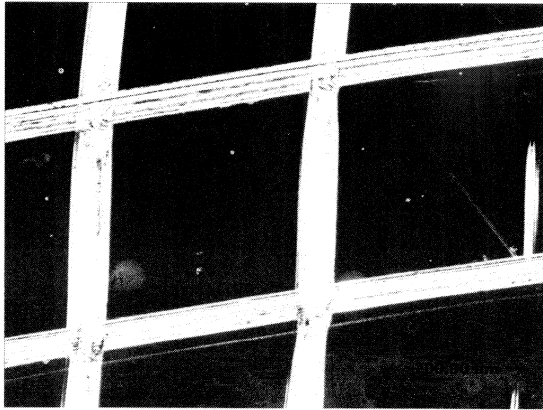


Fig. 7

【図 8】

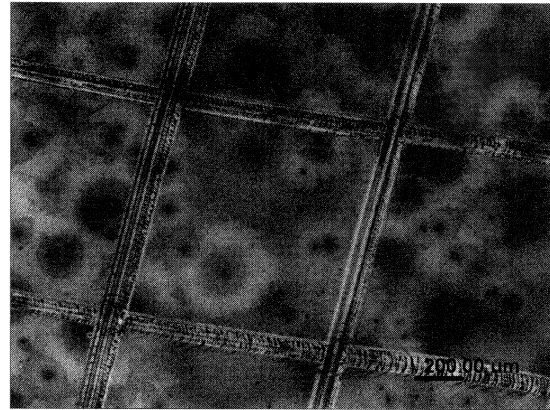


Fig. 8

【図 9】

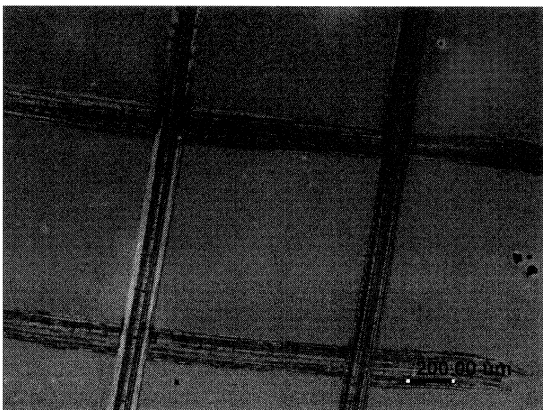


Fig. 9

【図 10】

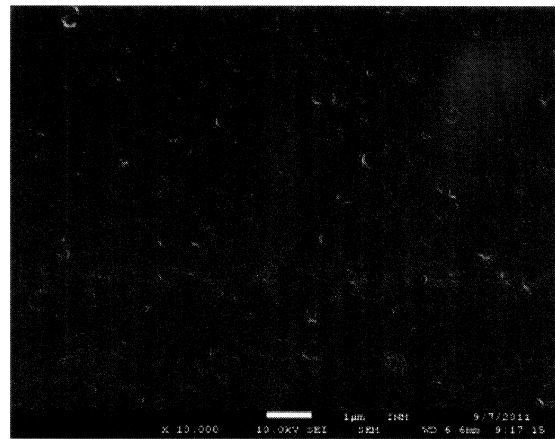


Fig. 10

【図 1 1】

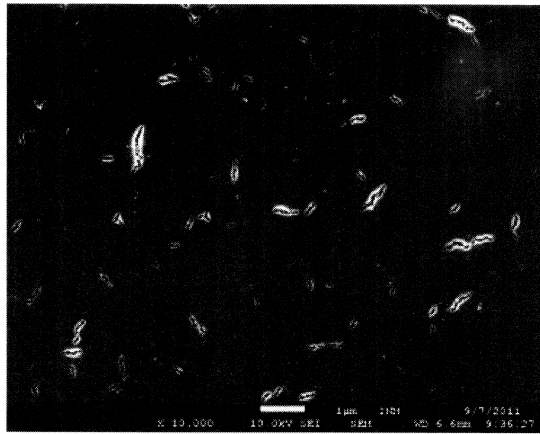


Fig. 11

【図 1 2】

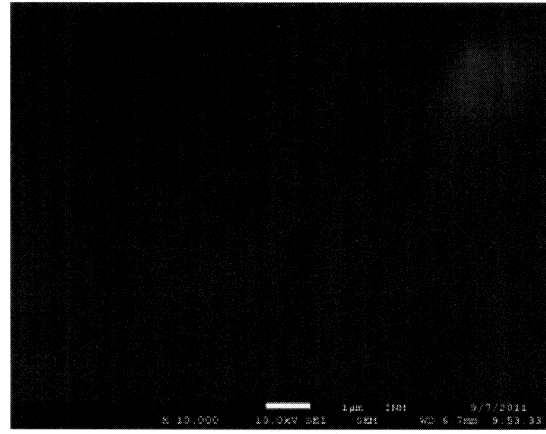


Fig. 12

【図 1 3】

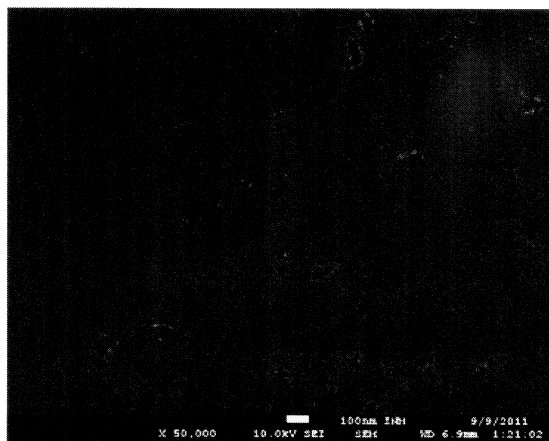


Fig. 13

【図 1 4】

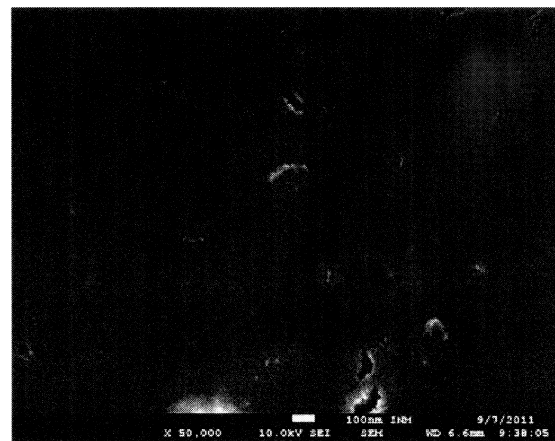


Fig. 14

【図 15】

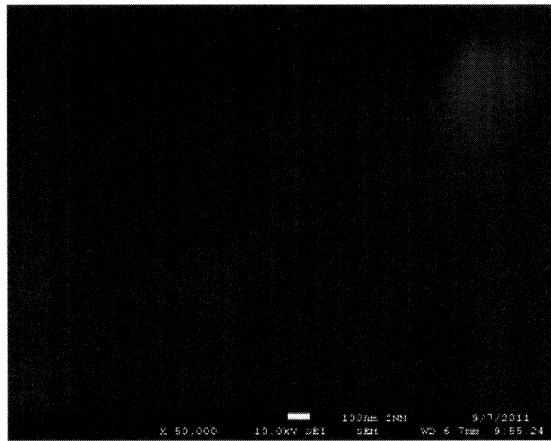


Fig. 15

【図 16】

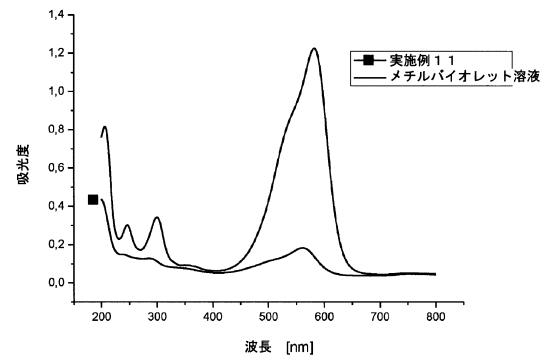


Fig. 16

フロントページの続き

- (72)発明者 カルヴァーリョ メネセス エリザベータ エンリケッタ ソアレス デ
ブラジル国 5 2 0 6 0 - 4 4 0 レシフェ - ペルナンブコ パイロ : サンタナ フーア アマラ
ジ 1 5 1 アパート 6 0 1
- (72)発明者 ジラヴィ モハマド
ドイツ国 6 6 4 5 9 キルケル ブリースカステラー シュトラーセ 5 9
- (72)発明者 ケーニヒ ペーター
ドイツ国 6 6 8 2 2 レーバッハ ザールブリュッカー シュトラーセ 8 3

合議体

審判長 樋口 信宏

審判官 川村 大輔

審判官 宮澤 浩

- (56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 2 0 6 1 1 1 2 (C N , A)
特表 2 0 0 9 - 5 2 6 0 1 9 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 1 8 7 8 1 (J P , A)
米国特許第 5 6 4 8 5 0 8 (U S , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
IPC G02B 1/10-1/18