

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7587100号
(P7587100)

(45)発行日 令和6年11月20日(2024.11.20)

(24)登録日 令和6年11月12日(2024.11.12)

(51)国際特許分類	F I	
C 2 3 C 16/455 (2006.01)	C 2 3 C 16/455	
C 0 8 J 7/04 (2020.01)	C 0 8 J 7/04	A
C 0 8 J 7/12 (2006.01)	C 0 8 J 7/12	

請求項の数 25 (全37頁)

(21)出願番号	特願2021-503861(P2021-503861)	(73)特許権者	511196744
(86)(22)出願日	令和1年7月24日(2019.7.24)		アソシアシオン、セントロ、デ、インベ
(65)公表番号	特表2021-532263(P2021-532263 A)		スティガシオン、コオペラティバ、エン
(43)公表日	令和3年11月25日(2021.11.25)		、ナノシエンシアス “セーイーセー、ナ
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/069970		ノグネ”
(87)国際公開番号	WO2020/020972		ASOCIACION CENTRO D
(87)国際公開日	令和2年1月30日(2020.1.30)		E INVESTIGACION COO
審査請求日	令和4年6月28日(2022.6.28)		PERATIVA EN NANOCIE
(31)優先権主張番号	18382552.0		NCIAS CIC nanoGUNE
(32)優先日	平成30年7月24日(2018.7.24)		スペイン国サン、セバステアノ - ギブ
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	スコア、トローサ、ヒリビデア、7 6
			100091487
		(74)代理人	弁理士 中村 行孝
			100120031
			弁理士 宮嶋 学

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機 - 無機ハイブリッド材料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

ii) 第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子を前記反応チャンバにパルスし、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または前記単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子でコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間に曝露時間がない工程；

iii) 第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または前記単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子でコーティングされ、かつ、前記第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が5秒以上である工程；および、

iv) 共反応剤を前記反応チャンバにパルスし、次いで、場合により曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分でコーティングされ、かつ、第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材、または、前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子でコーティングされ、かつ、第2の金属、半金

10

20

属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、

工程 (i i) で単官能性またはオリゴ官能性有機分子がパルスされない場合には、前記共反応剤が、前記第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサと反応し、かつ、前記第 2 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサと反応し、

工程 (i i) で単官能性またはオリゴ官能性有機分子がパルスされる場合には、前記共反応剤が、前記第 2 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサと反応する工程

を記載の順序で含んでなる、有機 - 無機ハイブリッド材料を製造する方法であって、

前記第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサが、前記第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサとは異なる、前記方法。

10

【請求項 2】

以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

i i) 第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサを前記反応チャンバにパルスし、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間に曝露時間がない工程；

i i i) 第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサを前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサでコーティングされ、かつ、前記第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が 5 秒以上である工程；

20

i v) 共反応剤を前記反応チャンバにパルスし、次いで、場合により曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージする工程であって、前記共反応剤が、前記第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサと反応するか、あるいは、前記第 2 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサと反応する工程；および、

v) 共反応剤を前記反応チャンバにパルスし、次いで、場合により曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、第 1 の金属、半金属または半導体の化合物または成分でコーティングされ、かつ、第 2 の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、前記共反応剤が、未反応の前記第 1 または第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程

30

を記載の順序で含んでなる、有機 - 無機ハイブリッド材料を製造する方法であって、

工程 (i v) の前記共反応剤が、工程 (v) の前記共反応剤とは異なり、

前記第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサが、前記第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサとは異なる、前記方法。

【請求項 3】

以下の工程：

i) 前記反応チャンバ内に前記ポリマー基材を準備する工程；

i i) 前記第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または前記単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子を前記反応チャンバにパルスし、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または前記単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子でコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間に曝露時間がない工程；

40

i i i) 前記第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサを前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または前記単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子でコーティングされ、かつ、前記第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が 5 秒以上である工程；および、

i v) 前記共反応剤を前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで

50

、前記反応チャンバをパージして、

第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分でコーティングされ、かつ、第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材、または、前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子でコーティングされ、かつ、第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材

を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が5秒以上であり、かつ、

工程(i i)で単官能性またはオリゴ官能性有機分子がパルスされない場合には、前記共反応剤が、前記第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサと反応し、かつ、前記第2の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサと反応し、

工程(i i)で単官能性またはオリゴ官能性有機分子がパルスされる場合には、前記共反応剤が、前記第2の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサと反応する工程

を含んでなる、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

以下の工程：

i) 前記反応チャンバ内に前記ポリマー基材を準備する工程；

i i) 前記第1の金属、半金属または半導体のプリカーサを前記反応チャンバにパルスし、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記第1の金属、半金属または半導体のプリカーサでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間に曝露時間がない工程；

i i i) 前記第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記第1の金属、半金属または半導体のプリカーサでコーティングされ、かつ、前記第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が5秒以上である工程；および、

i v) 前記共反応剤を前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分でコーティングされ、かつ、第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が5秒以上であり、かつ、前記共反応剤が、前記第1および第2の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程

を含んでなる、請求項1または3に記載の方法。

【請求項5】

以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

i i) 第1の金属、半金属または半導体のプリカーサを前記反応チャンバにパルスし、前記反応チャンバをパージして、前記第1の金属、半金属または半導体のプリカーサでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間に曝露時間がない工程；

i i i) 単官能性またはオリゴ官能性有機分子を前記反応チャンバにパルスし、次いで、前記反応チャンバをパージして、第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分と、前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子とでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間に曝露時間がなく、かつ、前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子が前記第1の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程；

i i i i) 第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分と、前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子とでコーティングされ、かつ、前記第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が

10

20

30

40

50

5 秒以上である工程；および、

i v) 共反応剤を前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記第 1 の金属、半金属または半導体の化合物または成分と、前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子とでコーティングされ、かつ、第 2 の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が 5 秒以上であり、かつ、前記共反応剤が前記第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程を記載の順序で含んでなる、有機 - 無機ハイブリッド材料を製造する方法であって、前記第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサが、前記第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサとは異なる、前記方法。

10

【請求項 6】

以下の工程：

i) 前記反応チャンバ内に前記ポリマー基材を準備する工程；

i i) 前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子を前記反応チャンバにパルスし、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子でコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間に曝露時間がない工程；

i i i) 前記第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサを前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子でコーティングされ、かつ、前記第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が 5 秒以上である工程；および、

20

i v) 前記共反応剤を前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージして、前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子でコーティングされ、かつ、前記第 2 の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が 5 秒以上であり、かつ、前記共反応剤が前記第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程を含んでなる、請求項 1 または 3 に記載の方法。

【請求項 7】

前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子が、ヒドロキシル、アミノ、カルボン酸、エステル、アミド、シラン、チオール、エポキシ、ニトロおよび酸ハロゲン化物から選択される 1 個以上の官能基を有する脂肪族または芳香族の単官能性またはオリゴ官能性有機分子である、請求項 1、3、5 および 6 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子が単官能性有機分子である、請求項 1、3 および 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリマー基材が、ポリアミド、ポリアミン、ポリイミド、ポリアルキレン、ポリアクリレート、ポリアルコール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリビニル、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリスチレンおよびポリケトンから選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記ポリマー基材が、芳香族ポリアミド、例えば、パラアラミドおよびメタアラミドポリマーから選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 1 および第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサ、または前記第 1 および第 2 の金属、半金属または半導体の化合物または成分が、独立して、Al、Zn、Si、Ti、W、Sb、As、Ba、Bi、B、Cd、Ca、Ce、Cr、Co、Cu、Er、Eu、Gd、Ga、Ge、Hf、Fe、La、Mg、Mn、Mo、Ni、Nb、Os、P

50

t、Pr、Re、Rh、Ru、Sm、Se、Sr、Ta、Te、Tb、Tm、Sn、Ti、W、V、Yb、Y、Zr、Pd、In、IrまたはLiを含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記第1および第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分が、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物およびゼロ価金属から独立して選択される、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記第1および第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分が、Al₂O₃、ZnO、SiO₂、In₂O₃およびTiO₂から独立して選択される、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項14】

ポリマー基材と、

第1の金属、半金属もしくは半導体の化合物もしくは成分、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子、またはそれらの混合物を含んでなる、前記ポリマー基材の表面上に直接形成されているコーティング層と、

第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、前記ポリマー基材内の含浸層と

を備える有機-無機ハイブリッド材料であって、

前記第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分と、前記第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分とは異なり、かつ、

20

前記コーティング層は、前記第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含まない、前記有機-無機ハイブリッド材料。

【請求項15】

前記ポリマー基材と、

前記第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、前記ポリマー基材の表面上に直接形成されている前記コーティング層と、

前記第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、前記ポリマー基材内の前記含浸層と

を備える、あるいは、

30

前記ポリマー基材と、

前記単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子を含んでなる、前記ポリマー基材の表面上に直接形成されている前記コーティング層と、

前記第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、前記ポリマー基材内の前記含浸層と

を備える、あるいは、

前記ポリマー基材と、

前記ポリマー基材の表面と接触する第1の層と、前記第1の層と接触する第2の層とを備える、前記ポリマー基材の表面上に直接形成されている前記コーティング層であって、

前記第1の層が、前記第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなり、前記第2の層が、前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子を含んでなる、前記コーティング層と、

40

前記第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、前記ポリマー基材内の前記含浸層と

を備える、請求項14に記載の有機-無機ハイブリッド材料。

【請求項16】

前記ポリマー基材が、ポリアミド、ポリアミン、ポリイミド、ポリアルキレン、ポリアクリレート、ポリアルコール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリビニル、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリスチレンおよびポリケトンから選択される、請求項14または15に記載の有機-無機ハイブリッド材料。

50

【請求項 17】

前記ポリマー基材が、芳香族ポリアミド、例えば、パラアラミドおよびメタアラミドポリマーから選択される、請求項 14 ~ 16 のいずれか一項に記載の有機 - 無機ハイブリッド材料。

【請求項 18】

前記第 1 および第 2 の金属、半金属または半導体の化合物または成分が、独立して、Al、Zn、Si、Ti、W、Sb、As、Ba、Bi、B、Cd、Ca、Ce、Cr、Co、Cu、Er、Eu、Gd、Ga、Ge、Hf、Fe、La、Mg、Mn、Mo、Ni、Nb、Os、Pt、Pr、Re、Rh、Ru、Sm、Se、Sr、Ta、Te、Tb、Tm、Sn、Ti、W、V、Yb、Y、Zr、Pd、In、Ir または Li を含む、請求項 14 ~ 17 のいずれか一項に記載の有機 - 無機ハイブリッド材料。

10

【請求項 19】

前記第 1 および第 2 の金属、半金属または半導体の化合物または成分が、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物およびゼロ価金属から独立して選択される、請求項 14 ~ 18 のいずれか一項に記載の有機 - 無機ハイブリッド材料。

【請求項 20】

前記第 1 および第 2 の金属、半金属または半導体の化合物または成分が、 Al_2O_3 、 ZnO 、 SiO_2 、 In_2O_3 および TiO_2 から独立して選択される、請求項 14 ~ 19 のいずれか一項に記載の有機 - 無機ハイブリッド材料。

【請求項 21】

前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子が、ヒドロキシル、アミノ、カルボン酸、エステル、アミド、シラン、チオール、エポキシ、ニトロおよび酸ハロゲン化物から選択される 1 個以上の官能基を有する脂肪族または芳香族の単官能性またはオリゴ官能性有機分子である、請求項 14 ~ 20 のいずれか一項に記載の有機 - 無機ハイブリッド材料。

20

【請求項 22】

前記単官能性またはオリゴ官能性有機分子が単官能性有機分子である、請求項 14 ~ 21 のいずれか一項に記載の有機 - 無機ハイブリッド材料。

【請求項 23】

前記含浸層が 1 nm を超える厚みを有する、請求項 14 ~ 22 のいずれか一項に記載の有機 - 無機ハイブリッド材料。

30

【請求項 24】

前記含浸層が 1 ~ 200 nm の厚みを有する、請求項 14 ~ 22 のいずれか一項に記載の有機 - 無機ハイブリッド材料。

【請求項 25】

柔軟で軽いポリマートランジスタ、コンデンサ、光電子デバイス、バリア、吸収体、個人用安全装置、スポーツ用品、保護ラミネート、建築材料、繊維製品、自動車材料および航空機材料の製造における、請求項 14 ~ 24 のいずれか一項に記載の有機 - 無機ハイブリッド材料の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

発明の分野

本発明は、有機 - 無機ハイブリッド材料を製造するための気相処理の分野に関する。より具体的には、本発明は、有機 - 無機ハイブリッド材料の製造方法、該方法によって得ることができる有機 - 無機ハイブリッド材料、有機 - 無機ハイブリッド材料、および該有機 - 無機ハイブリッド材料の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ハイブリッド有機 - 無機材料は、その独自の特性により、様々な用途で使用されている。これらの材料は、有機材料（柔軟性、軽さ、加工容易性など）および無機材料（優れた

50

熱的および化学的安定性、導電性など)の特徴的な無機特性を兼ね備えているだけでなく、それらの個々の特性を上回るか、または新しい特性を取り入れることもある。ハイブリッド材料を合成するための最も一般的な戦略は、湿式化学方法に基づいている。しかしながら、これらの方法では、相乗的な相互作用のない物理的な混合が頻繁に生じる。さらに、それらはハイブリダイゼーションレベルを十分に制御することができない。さらに、溶媒分子は、反応を遮蔽することにより、あるいは、機械的、電子的または光学的特性に悪影響を与える空洞を材料に単に生成することにより、得られるハイブリッド材料の特性に深刻なダメージを与える可能性がある。対照的に、無溶媒の気相プロセスは、高品質のハイブリッド材料を合成するための優れた代替手段である。

【0003】

原子層堆積 (ALD) は、気相コーティング技術であり、1種または2種以上のプリカーサを基材表面に順次供給して、結合および順次反応させ、これにより、優れた厚み制御の下でコーティングを形成することにより、基材上に薄膜を生成する。J. W. Elam et al. [Spatially controlled atomic layer deposition in porous materials, Applied Physics Letters 91, 243105 (2007)]には、2種類のプリカーサを使用するALD技術に基づいて、多孔質基材内に材料を堆積させ、「ストライプコーティング」を生成することが記載されている。ALD技術では、プリカーサは基材の表面とのみ反応し、含浸 (infiltration) または基材とのハイブリダイゼーションは得られない。その結果、ALD技術によって得られる製品は、層状構造に限定される。

【0004】

ALDの改変である、最近開発された気相含浸 (VPI) 技術は、化学物質が基材の表面に付着するだけでなく、拡散してポリマーのバルクと反応することを可能にすることにより、ハイブリッド有機-無機材料を製造する。VPIを使用すると、通常は無機特性を有することができない、密に詰まった秩序だったポリマーに無機材料を導入することができる。VPIに基づく方法には、複数パルスされる気相含浸 (VPI)、連続蒸気含浸 (SVI: sequential vapor infiltration) および連続含浸合成 (SIS) が含まれ、いくつかの先行技術の文献に開示されている。例えば、米国特許出願第2018127870号 (A1) には、プリカーサをポリマー基材に拡散する方法であって、連続的な堆積プロセスを必要とせず、反応チャンバ内で生成された静的雰囲気環境 (static atmosphere environment) において、ポリマーを気体プリカーサに長期間曝露する方法が記載されている。しかしながら、この技術はまた、含浸に加えて、基材の表面上に含浸材料のコーティング層を生成する。

【0005】

含浸技術とそれに続くALDの使用も開示されている。例えば、米国特許出願第US2014346142号 (A1) には、無機特性を有するパターン化されたナノ構造を製造する方法であって、ポリマー基材中の無機材料 (アルミナ、二酸化チタンまたはZnO) の連続含浸合成 (SIS) および任意選択で表面に無機コーティングを成長させるための連続的ALDプロセスを含んでなる方法が記載されている。Gong et al. [Hydrophilic mechanical buffer layers and stable hydrophilic finishes, J. Va. Sic. Technol. A 30(1), Jan/Feb 202]には、ポリマー基材に含浸させてからコーティングすることにより、親水性の安定したポリマー材料を製造する方法が記載されている。すなわち、まず、基材を有機金属プリカーサに数時間さらしてからパージし、水に数分間さらし、次いで、数回のALDサイクルを実施し、含浸させた基材にコーティングする。それでもやはり、処理時間は長く、異なる材料の組み合わせはこの技術では十分に制御されていない。さらに、含浸工程中に、第1のプリカーサは、基材の表面およびバルクの両方で利用可能な官能基と非特異的に反応し、したがって、コーティング層が常に基材の表面に生成され、これは、いくつかの用途では望ましくなく、含浸の効果を減少させることもある。

【0006】

テクニカルポリマーの中で、ケブラー (登録商標) (ポリパラフェニレンテレフタルアミド) は、機械的な要求の厳しい用途、例えば、個人の安全、スポーツ用品および航空機

10

20

30

40

50

向けの高強度ポリマーおよび選択材料として高い評価を得ている。ケブラーの卓越した機械的特性は、高分子繊維の押し出し中に発達する高度に秩序化された結晶構造から生じる。そのほとんどの用途で、ケブラーは紫外線、湿気および/または高温にさらされる。これらの環境要因は、その秩序だった構造を乱し、ポリマーの機械的性能に大きな影響を与え、その結果、その信頼性を損なう可能性がある。

【0007】

1965年の発見以来、紫外線および高温に対するケブラーの安定性を向上させることを目的として、多大な努力が払われてきた。樹脂にケブラー繊維を埋め込むと、紫外線がケブラー繊維に到達するのを妨げ、劣化を防止することが見出されたが、得られた複合材料は、熱安定性がまだかなり低い、重くて硬い材料からなっていた。続く研究では、ケブラー繊維を金属酸化物でコーティングすると、その機械的特性および安定性にプラスの影響があり、軽量性が維持されることが示された。しかしながら、無機コーティングの脆い性質のため、機械的処理により繊維から剥がれる可能性がある。原子層堆積 (ALD) は、機械的特性を改善するための、ポリマー繊維への金属酸化物の堆積に効果的であることが示されている。ALDによって堆積された無機膜はポリマーの表面に化学的に結合しているため、延伸してもその接着性は高くなる。しかしながら、繊維のUV保護のために、ケブラーの上に非常に厚い金属酸化物膜を堆積する必要があり、その柔軟性が損なわれる。最後に、Azpitarte et al. [Suppressing the Thermal and Ultraviolet Sensitivity of Kevlar by Infiltration and Hybridization with ZnO, Chem. Mater. 2017, 29, 10068-10074]では、ケブラーの熱およびUV感度が、複数パルスされた含浸 (MPI : multiple pulsed infiltration) によるZnOの含浸によって抑制され得ることが見出された。しかしながら、この方法では、繊維の機械的特性が低下する。特に、繊維の靱性係数は、元のケブラー繊維に比べて低下する。

【0008】

要約すると、有機 - 無機ハイブリッド材料を製造するための従来技術の方法では、含浸材料による基材のコーティングが起らないように、異なる材料で基材を選択的に含浸およびコーティングすることができない。したがって、選択的な方法が依然として必要である。さらに、安定性、機械的特性および耐久性が強化された有機 - 無機ハイブリッド材料を製造する新しい汎用性のある方法も必要である。

【発明の概要】

【0009】

発明の簡単な説明

本発明の発明者は、含浸中に生成される、基材の表面上の含浸材料の望ましくない特徴的なコーティングを回避しながら、基材に選択的に含浸させることを可能にする方法を見出した。それどころか、本発明の方法は、第1の材料を含浸させ、第2の材料でコーティングされている有機 - 無機ハイブリッド材料を製造することを可能にし、その結果、第1の(含浸)材料が基材の表面をコーティングせず、第2の(コーティング)材料は、基材の表面と直接相互作用する。

【0010】

この方法は、ALDおよびMPIの技術の組み合わせを基礎とする。例えば、金属、半金属または半導体のコーティングが必要な場合、方法は、金属、半金属または半導体含有プリカーサのALDタイプのパルスと、それに続く第2の金属、半金属または半導体含有プリカーサのMPIタイプのパルスと、2つの固定化された金属、半金属または半導体含有プリカーサと反応する1種または2種以上のカウンタープリカーサ(counter precursor)の最後のMPIタイプのパルスとからなる。このように、ALDタイプのサブサイクルでパルスされた第1のプリカーサは、基材の表面官能基とのみ反応し、それらを飽和させる。この飽和は、後続のMPIタイプのパルス中に、第2の金属、半金属または半導体含有プリカーサの結合を防止する。その結果、この段階において、第2のプリカーサは表面に結合しないが、表面を突き抜け、表面下の領域でさらに利用可能な官能基に結合し、その結果、基材に含浸する。最後に、パルスされたカウンタープリカーサは、表面上であ

10

20

30

40

50

る材料によりコーティングを生成する金属、半金属または半導体含有プリカーサと、別の材料である含浸させた金属化合物との両方と反応する。

【0011】

あるいは、2種の異なるカウンタプリカーサまたは共反応剤を使用することができる。この場合、第1および第2の金属、半金属または半導体含有プリカーサのうちの1種に対して選択的である第1の共反応剤が最初にパルスされる。次いで、その他の未反応の金属、半金属または半導体含有プリカーサと反応する第2の共反応剤をパルスする。このようにして、異なる性質の含浸層およびコーティング層を形成することができる。

【0012】

本発明によるALD/MPIの組み合わせはまた、有機分子または有機分子含有コーティングと共に使用することができる。例えば、基材の表面官能基と反応する有機分子のALDタイプのサブサイクル、または金属、半金属もしくは半導体含有プリカーサおよび有機分子のALDタイプのサブサイクルの1種または2種以上に基材がさらされると、表面は非反応性層で飽和しているため、続くMPIサブサイクルで使用されるプリカーサは基材の表面に結合しないが、含浸し、表面下の基材の官能基と反応する。

10

【0013】

この新しい方法は、ハイブリッド有機-無機材料の合成の制御におけるブレークスルーを表す。基材をコーティングする材料の選択とともに、含浸させる別の材料の選択を決定する機会を与え、基材の特性を十分に変更する可能性を与える。このアプローチは、ハイブリッド材料を製造するこのような方法の現在の制限を解決するため、様々な技術分野におけるハイブリッド材料の多種多様な用途にとって非常に重要である。

20

【0014】

本発明の方法は、コーティングおよび含浸のために異なる材料を可変に選択する結果、得られる有機-無機ハイブリッド材料の特性の調整可能範囲を拡張することを可能にする。したがって、正確に調整可能な特性を備えた材料を得ることができる。特に、本発明の方法に従うことにより、耐久性および機械的特性が改善された有機-無機ハイブリッド材料が得られた。

【0015】

したがって、第1の態様において、本発明は、以下の工程：

- i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；
 - ii) 第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子を前記反応チャンバにパルスし、次いで、前記反応チャンバをパージする工程であって、前記パルスと前記パージとの間に曝露時間がない工程；
 - iii) 第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを前記反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージする工程であって、前記パルスと前記パージとの間の前記曝露時間が5秒以上である工程；
 - iv) 共反応剤を前記反応チャンバにパルスし、次いで、場合により曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージする工程であって、前記共反応剤が、工程(ii)で単官能性またはオリゴ官能性有機分子がパルスされていない場合には、前記第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサと反応し、かつ/あるいは、前記共反応剤が、前記第2の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサと反応する工程；および、
 - v) 必要に応じて、共反応剤を前記反応チャンバにパルスし、次いで、場合により曝露時間を設け、次いで、前記反応チャンバをパージする工程であって、前記共反応剤が、未反応の前記第1または第2の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程を含んでなる、有機-無機ハイブリッド材料を製造する方法であって、
- 工程(iv)の前記共反応剤が、工程(v)の前記共反応剤とは異なり、
- 前記第1の金属、半金属または半導体のプリカーサが、前記第2の金属、半金属または半導体のプリカーサとは異なる、前記方法に関する。

30

40

【0016】

第2の態様において、本発明は、本発明の方法によって得ることができる有機-無機ハ

50

イブリッド材料に関する。

【0017】

第3の態様において、本発明は、
ポリマー基材と、

第1の金属、半金属もしくは半導体の化合物もしくは成分、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子、またはそれらの混合物を含んでなる、前記ポリマー基材の表面上のコーティング層と、

第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、前記ポリマー基材内の含浸層と

を備える、有機-無機ハイブリッド材料であって、

前記第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分と、前記第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分とは異なり、かつ、

前記コーティング層は、前記第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含まない、前記有機-無機ハイブリッド材料に関する。

【0018】

さらなる態様において、本発明は、柔軟で軽いポリマートランジスタ、コンデンサ、光電子デバイス、バリア (barrier)、吸収体、個人用安全装置 (例えば、防弾ベストおよび軍事用装備)、スポーツ用品、保護ラミネート、建築材料、繊維製品、自動車材料および航空機材料の製造における、本発明の有機-無機ハイブリッド材料の使用に関する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、a) アルミナでコーティングされたケブラー (C - Al_2O_3)、b) アルミナを含浸させたケブラー (I - Al_2O_3) および c) アルミナでコーティングされ、ZnO を含浸させたケブラー (TMA パルス) の FIB で作製した断面の TEM 画像、ならびに d) TMA パルスサンプルの EDS カラーマップを示す図である。

【図2】図2は、未処理のケブラー繊維、 Al_2O_3 による含浸 (I - Al_2O_3) またはコーティング (C - Al_2O_3) 後の繊維、ならびに ZnO による含浸および Al_2O_3 によるコーティング (TMA パルス) 後の繊維の機械的特性 [a) 靱性、b) 応力] を示す図である。

【図3】図3は、a) UV 光照射前のケブラー繊維、ならびに UV 光照射後の b) オリジナルのケブラー繊維、c) コーティング後のケブラー繊維、d) 含浸後のケブラー繊維、および e) コーティングおよび含浸後のケブラー繊維の破断末端の SEM 画像を示す図である。

【図4】図4は、コーティング、含浸、コーティング + 含浸の前後のケブラー繊維の指紋領域 ($1200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$) の ATR - FTIR スペクトル。

【発明を実施するための形態】

【0020】

発明の詳細な説明

別段の定義がない限り、本明細書で使用されるすべての技術用語および科学用語は、本開示が属する技術分野の当業者に一般に理解されているのと同じ意味を有する。本明細書で使用される場合、単数形「a」、「an」および「the」は、文脈が明らかに他のことを指示しない限り、複数形の言及を含む。

【0021】

有機-無機ハイブリッド材料の製造方法

本発明は、第1の態様において上で規定されたような有機-無機ハイブリッド材料を製造する方法に関する。

【0022】

工程 v) の「必要な場合」という用語は、工程 iv) で使用される共反応剤が第1および第2のプリカーサの一方のみと反応する場合には、すなわち、それらの方に対して選択的である (そして、他方と反応しない) 場合には、この工程が方法に含まれることを意

10

20

30

40

50

味する。その場合には、異なる共反応剤が工程 v) でパルスされて、未反応の第 1 または第 2 のプリカーサと反応する。

【 0 0 2 3 】

「未反応の」第 1 または第 2 のプリカーサは、工程 i v) の共反応剤と反応しないプリカーサ、すなわち、工程 i v) の共反応剤がそのプリカーサに対して選択的でないプリカーサを指す。言い換えると、工程 i v) の共反応剤が第 1 のプリカーサに対して選択的である（したがって反応する）場合には、未反応のプリカーサは第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサである。工程 i v) の共反応剤が第 2 のプリカーサに対して選択的である（したがって反応する）場合、未反応のプリカーサは第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサである。工程 v) の共反応剤は、未反応のプリカーサに対して選択的である必要はなく、これは、その他の金属、半金属または半導体のプリカーサが該共反応剤との反応にもはや利用可能でないためである。

10

【 0 0 2 4 】

本方法の工程 (i v) または工程 (v) は、共反応剤を反応チャンバにパルスした後、独立して曝露時間を有する場合がある。

【 0 0 2 5 】

工程 i v) の共反応剤が第 2 のプリカーサとのみ反応する場合には、工程 i v) は、好ましくは、5 秒以上の曝露時間を含み、その結果、共反応剤は、含浸させた第 2 のプリカーサと反応することができる。工程 i v) の共反応剤が第 1 のプリカーサとのみ反応する場合には、曝露時間は必要ない。それでもなお、特定の実施形態において、工程 i v) は、曝露時間、好ましくは、1 秒以上、または 2 秒以上、または 3 秒以上、または 4 秒以上、または好ましくは 5 秒以上の曝露時間を含み得る。

20

【 0 0 2 6 】

同様に、工程 v) の共反応剤が第 2 のプリカーサと反応する場合には、工程 v) は、好ましくは、5 秒以上の曝露時間を含み、その結果、共反応剤は、含浸させた第 2 のプリカーサと反応することができる。工程 v) の共反応剤が第 1 のプリカーサとのみ反応する場合には、曝露時間は必要ない。それでもなお、特定の実施形態において、工程 v) は、曝露時間、好ましくは、1 秒以上、または 2 秒以上、または 3 秒以上、または 4 秒以上、または好ましくは 5 秒以上の曝露時間を含む。

【 0 0 2 7 】

特定の実施形態において、工程 i v) は、第 1 の共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージすることを含んでなる工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が 5 秒以上であり、第 1 の共反応剤が、第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサとのみ反応する工程であり、工程 v) は、第 2 の共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、場合により曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージすることを含んでなる工程であって、第 2 の共反応剤が、第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程であり、その結果、コーティングされ含浸されたポリマー基材を得る。

30

【 0 0 2 8 】

別の実施形態において、工程 i v) は、第 1 の共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、場合により曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージすることを含んでなる工程であって、第 1 の共反応剤が、第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサとのみ反応する工程であり、工程 v) は、第 2 の共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージすることを含んでなる工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が 5 秒以上であり、第 2 の共反応剤が、第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程であり、その結果、コーティングされ含浸されたポリマー基材を得る。

40

【 0 0 2 9 】

その他のものと比較して 1 種の共反応剤に対して選択性を有するプリカーサは、当技術分野で知られている。したがって、当業者は、適切な第 1 および第 2 のプリカーサ、なら

50

びに第1または第2のプリカーサのみと選択的に反応する共反応剤を選択する方法を知っている。例えば、DEZ（亜鉛プリカーサ）は硫化物（例えば、 H_2S ）と反応してZnSを形成することができるが、TMA（アルミニウムプリカーサ）は反応しないことが知られている。したがって、TMA-DEZ- H_2S - H_2O を使用した方法では、ZnSを含浸させ、 Al_2O_3 でコーティングされる結果となる。

【0030】

好ましくは、工程iv)の共反応剤は、第1および第2の金属、半金属または半導体のプリカーサの両方と反応し、すなわち、それらのうち的一方に対して選択的ではなく、したがって、工程v)を実施しない。その場合には、パルスとパージとの間に5秒以上の曝露時間があり、その結果、共反応剤は第1および第2のプリカーサと反応する。この場合、2種のプリカーサに同じ共反応剤が使用されるため、コーティング層および含浸層は同じ性質になる。したがって、一実施形態において、本発明の方法は、以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

ii) 第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子を反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパージする工程であって、パルスとパージとの間に曝露時間がない工程；

iii) 第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージする工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が5秒以上である工程；および、

iv) 共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、コーティングされ含浸されたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が5秒以上であり、共反応剤が第1の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応し（単官能性またはオリゴ官能性有機分子がパルスされていない場合）、かつ、共反応剤が第2の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程を含んでなる方法であって、

第1の金属、半金属または半導体のプリカーサが、第2の金属、半金属または半導体のプリカーサとは異なる、方法である。

【0031】

本方法の各工程を、所望の回数、例えば、（コーティングおよび含浸の）所望の厚みが達成されるまで、独立して繰り返すことができる。回数は、特に10回以上、さらにとりわけ100回以上である。

【0032】

上記のように、工程ii)は、ポリマー基材の表面を飽和させて、工程iii)の第2の金属、半金属または半導体のプリカーサがポリマー基材の表面と反応せず、基材に含浸するようにする。したがって、一実施形態において、ポリマー基材の表面の官能基が飽和するまで、すなわち、工程iii)の第2の金属、半金属または半導体のプリカーサとの反応に使用されなくなるまで、工程ii)を実施する。

【0033】

したがって、特定の実施形態において、工程ii)の後および工程iv)の後に得られるコーティングされたポリマー基材の表面は、完全にコーティングされ、好ましくは完全かつ均一にコーティングされる。

【0034】

金属、半金属または半導体のプリカーサは、金属、半金属または半導体の成分を含むプリカーサであると理解され得る。一実施形態において、それは金属プリカーサである。

【0035】

単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、好ましくは単官能性有機分子である。一実施形態において、金属、半金属または半導体のプリカーサは金属プリカーサであり、単官能性またはオリゴ官能性有機分子は単官能性有機分子である。

【0036】

特定の実施形態において、工程ii)は、第1の金属、半金属または半導体のプリカー

10

20

30

40

50

サをパルスすることを含んでなる。したがって、一実施形態において、本発明の方法は以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

ii) 第1の金属、半金属または半導体のプリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパージして、第1の金属、半金属または半導体のプリカーサでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間に曝露時間がない工程；

iii) 第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、第1の金属、半金属または半導体のプリカーサでコーティングされ、第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が5秒以上である工程；および

iv) 共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、場合により曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージする工程であって、共反応剤が、第1および/または第2の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程；および

v) 必要に応じて、共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、場合により曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分でコーティングされ、第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、共反応剤が未反応の第1または第2の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程

を含んでなる。

【0037】

好ましくは、工程(iv)の共反応剤は、第1および第2のプリカーサと反応し、したがって、工程v)は必要ない。

【0038】

特定の実施形態では、工程ii)~iv)を、それぞれ1~1,000回、好ましくは50~1,000回繰り返す。一実施形態では、工程ii)~iii)またはii)~iv)のサイクルを、1~1,000回、好ましくは50~1,000回繰り返す。

【0039】

好ましい実施形態では、工程ii)~iv)を連続して実施し、工程ii)~iv)のサイクルを、1~1,000回、好ましくは10~1,000回、より好ましくは50~1,000回、さらにより好ましくは50~500回繰り返す。

【0040】

本発明の文脈において、「サイクル」という用語は、例えば、本発明の方法の工程のうちの一連の工程、例えば、工程(ii)~(iv)を含む。

【0041】

この方法の一実施形態において、単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、第1の金属、半金属または半導体のプリカーサでコーティングされたポリマー基材上にパルスされる。この場合には、単官能性またはオリゴ官能性有機分子の官能基の1個または2個以上が、第1の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応して、非反応性有機層を生成し、この非反応性有機層は、第2の金属、半金属または半導体のプリカーサがポリマー基材の表面に結合するのを防止する。好ましくは、単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、第1の金属、半金属または半導体のプリカーサの共反応剤である。すなわち、それは、第1の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応して、第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分を生成する。この場合には、単官能性またはオリゴ官能性有機分子が、第1の金属、半金属または半導体のプリカーサでコーティングされたポリマー基材上にパルスされると、第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分(ポリマー基材の表面にコーティングされている)および単官能性またはオリゴ官能性有機分子(第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分の上にコーティングされている)でコーティングされたポリマー基材が得られる。

10

20

30

40

50

【0042】

したがって、特定の実施形態において、本方法は、以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

ii) 第1の金属、半金属または半導体のプリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパージして、第1の金属、半金属または半導体のプリカーサでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間に曝露時間がない工程；

iii') 単官能性またはオリゴ官能性有機分子を反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパージして、第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分と、単官能性またはオリゴ官能性有機分子とでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間に曝露時間がなく、かつ、単官能性またはオリゴ官能性有機分子が第1の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程；

iii) 第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、第1の金属、半金属または半導体のプリカーサと、単官能性またはオリゴ官能性有機分子とでコーティングされ、第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が5秒以上である工程；

iv) 共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、第1の金属、半金属または半導体化合物または成分と、単官能性またはオリゴ官能性有機分子とでコーティングされ、第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が5秒以上であり、共反応剤が第2の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程を含んでなる。

【0043】

特定の実施形態では、工程i)～iv)を、それぞれ1～1,000回、好ましくは50～1,000回繰り返す。一実施形態では、工程ii)～iii)またはii)～iv)のサイクルを、1～1,000回、好ましくは50～1,000回繰り返す。一実施形態では、工程ii)～iv)を連続して実施し、工程ii)～iv)のサイクルを、1～1,000回、好ましくは10～1,000回、より好ましくは50～1,000回、さらにより好ましくは50～500回繰り返す。別の実施形態では、工程ii)からiii')を連続して実施し、工程ii)～iii')のサイクルを、1～1,000回、好ましくは10～1,000回、より好ましくは10～500回、さらにより好ましくは50～500回繰り返した後に、工程iii)を実施する。一実施形態では、工程iii)およびiv)を、別個にまたは連続して、1～1,000回、好ましくは10～1,000回、より好ましくは50～1,000回、さらにより好ましくは50～500回繰り返す。

【0044】

本発明の方法の別の選択肢において、工程ii)は、単官能性またはオリゴ官能性有機分子でポリマー基材をパルスすることを含んでなる。この場合、単官能性またはオリゴ官能性有機分子の官能基の1個または2個以上は、ポリマー基材の表面の官能基と反応して、非反応性有機層を生じさせ、第2の金属、半金属または半導体のプリカーサがポリマー基材の表面へ結合するのを防止する。したがって、別の実施形態において、本発明のプロセスは、以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

ii) 単官能性またはオリゴ官能性有機分子を反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパージして、単官能性またはオリゴ官能性有機分子でコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間に曝露時間がない工程；

iii) 第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、単官能性またはオリゴ官能性有機分子でコーティングされ、第2の金属、半金属または半導体のプリカーサを含浸さ

10

20

30

40

50

せたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が5秒以上である工程；

i v) 場合により、共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、単官能性またはオリゴ官能性有機分子でコーティングされ、第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が5秒以上であり、共反応剤が第2の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程を含んでなる。

【0045】

工程 i i) ~ i v) を、それぞれ1 ~ 1,000回、好ましくは50 ~ 1,000回繰り返す。一実施形態では、工程 i i) ~ i i i) または i i) ~ i v) のサイクルを、1 ~ 1,000回、好ましくは50 ~ 1,000回繰り返す。一実施形態では、工程 i i) ~ i v) を連続して実施し、工程 i i) ~ i v) のサイクルを、1 ~ 1,000回、好ましくは10 ~ 1,000回、より好ましくは50 ~ 1,000回、さらにより好ましくは50 ~ 500回繰り返す。別の実施形態では、工程 i i) から i i') を連続して実施し、工程 i i) ~ i i') のサイクルを、1 ~ 1,000回、好ましくは10 ~ 1,000回、より好ましくは10 ~ 500回、さらにより好ましくは50 ~ 500回繰り返した後に、工程 i i i) を実施する。一実施形態では、工程 i i i) および i v) を、別個にまたは連続して、1 ~ 1,000回、好ましくは10 ~ 1,000回、より好ましくは50 ~ 1,000回、さらにより好ましくは50 ~ 500回繰り返す。

【0046】

本明細書の以下に開示される特定の好ましい実施形態は、本発明の上記のすべての方法に適用される。

【0047】

一実施形態では、工程 (i i) ~ (i v) を連続して実施し、工程 (i i) ~ (i v) のサイクルを、1 ~ 1,000回、好ましくは10 ~ 1,000回、より好ましくは10 ~ 500回、さらにより好ましくは50 ~ 500回繰り返す。この場合、得られた基材は、第1の材料のコーティングを示し、第2の材料を含浸させている。

【0048】

別の実施形態では、工程 i i) および/または i i') を1回実施し、次いで、工程 (i i i) および (i v) を実施し、工程 (i i i) ~ (i v) のサイクルを1 ~ 1,000回、好ましくは10 ~ 1,000回、より好ましくは10 ~ 500回、さらにより好ましくは50 ~ 500回繰り返す。この場合、得られる基材は、第1の材料のコーティングを実質的に示さない。第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサおよび/または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子の単一のコーティングは、第2の金属、半金属または半導体のプリカーサによるコーティングを阻害するのに十分であり得る。

【0049】

本発明の文脈において、「ポリマー基材」という用語は、コーティングおよび含浸され得る有機ベースのポリマー材料、例えば、ポリマー、生体高分子、ハイブリッド材料、層状構造およびそれらの組み合わせを指す。

【0050】

一実施形態において、ポリマー基材は有機ベースのポリマーである。一実施形態において、それは、ホモポリマー、コポリマー、多成分ポリマーまたはそれらの組み合わせから選択され得る。

【0051】

本発明の実施形態において、本発明のポリマー基材は、ヒドロキシル、エーテル、アミノ、ケトン、ハロゲン、カルボン酸、エステル、アミド、酸ハロゲン化物、イミド、イミン、アクリレート、テレフタレート、アルケニルおよびアリールから選択される1個または2個以上の官能基を有する有機ポリマーを含有する。

【0052】

10

20

30

40

50

特定の実施形態において、ポリマー基材は、ポリアミド、ポリアミン、ポリイミド、ポリアルキレン、ポリアクリレート、ポリアルコール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリビニル、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリスチレンおよびポリケトンから選択される。さらなる実施形態において、本発明のポリマー基材は、ポリアミド、ポリアミン、ポリイミド、ポリアルキレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアルコール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリビニル、ハロポリマー、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリスチレンおよびポリケトンから選択され、好ましくは、芳香族ポリアミド、ナイロン、ポリアニリン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリ(ブチルメタクリレート)、ポリ(プロピルメタクリレート)、ポリ(エチルメタクリレート)、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリイミド、ポリエーテルイミドおよびポリエーテルエーテルケトンから選択される。より好ましくは、それは、芳香族ポリアミド(アラミド)、例えば、パラアラミドおよびメタアラミドポリマーから選択される。さらにより好ましくは、それはポリパラフェニレンテレフタルアミドである。

【0053】

一実施形態において、ポリマー基材は、ケブラーまたはケブラー繊維である。

【0054】

別の特定の実施形態において、ポリマー基材は、ホモポリマーおよびコポリマー、例えば、交互共重合体、ブロック共重合体およびランダム共重合体から選択され得る。

【0055】

別の実施形態において、ポリマー基材は、代わりに、無機-有機ハイブリッドポリマー、または有機ポリマーと無機-有機ハイブリッド材料とのブレンドであり得る。無機-有機ハイブリッドポリマーは、従来技術からの従来の方法によって製造可能である。

【0056】

一実施形態において、バイオポリマーは、ポリペプチド、核酸、および多糖類、例えば、デンプン、ペクチン、キトサン、アルギン酸塩、カラギーナン、セルロースおよびセルロース誘導体(例えば、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース)から選択される。

【0057】

特定の実施形態において、本発明のポリマー基材は、1つまたは複数の層、例えば、1つまたは複数の異なるポリマーの層を備える。

【0058】

別の実施形態では、本発明のポリマー基材は多孔質であり、好ましくは、マクロ多孔性またはミクロ多孔性を有する。

【0059】

特定の実施形態において、本発明のポリマー基材は、球、円柱、ラメラ(lamella)、薄膜、繊維および双連続構造(bicontinuous structure)の形態である。好ましくは、それはポリマー繊維である。

【0060】

一実施形態において、ポリマー基材は、1~250 μm 、好ましくは1~100 μm 、より好ましくは1~50 μm の厚みを有する。別の実施形態において、ポリマー基材は、0.5~40cm、好ましくは0.5~20cmの間、より好ましくは1~10cm、さらにより好ましくは1~8cmの長さを有する。

【0061】

一実施形態において、ポリマー基材は、直径が1~100 μm 、好ましくは1~50 μm 、より好ましくは2~30 μm 、さらにより好ましくは5~20 μm であるポリマー繊維である。別の実施形態において、ポリマー基材は、直径が1~100 μm 、好ましくは2~20 μm であり、長さが0.5~40cm、好ましくは0.5~10cmであるポリマー繊維である。

10

20

30

40

50

【0062】

本発明に適した別個の繊維の非限定的な例には、直線上の繊維、捲縮繊維またはローピング繊維が含まれる。

【0063】

特定の実施形態において、本発明の反応チャンバは、表面に対するガスの反応のために配置されている。好ましくは、「反応チャンバ」という表現は、当技術分野で知られている化学気相処理装置（chemical vapor processing apparatus）、例えば、化学蒸着（CVD）、気相含浸（VPI）または原子層堆積（ALD）装置のチャンバを指す。好ましくは、本発明の反応チャンバは、原子層堆積反応チャンバ、例えば、マサチューセッツ州ケンブリッジのケンブリッジナノテック社から入手可能なものである。一実施形態において、反応チャンバは原子層堆積チャンバである。

10

【0064】

本発明の方法で使用されるすべての試薬（金属、半金属または半導体のプリカーサ、単官能性またはオリゴ官能性有機分子、共反応剤、パージガス）は、ガスの形態で反応チャンバに注入またはパルスされる。

【0065】

本発明の文脈において、「パルス」という用語は、化合物（例えば、金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ；有機分子；水；または任意のその他の反応剤もしくは共反応剤）が反応チャンバに投入される期間に関連する。この意味で、「パルス」という用語は、（短い）期間中に本発明の反応チャンバに化合物を投入することを指す。パルス時間は、プリカーサ、反応器のタイプ、チャンバの容積などに応じて、当技術分野の専門家によって適合させることができ、数百分の1秒～数秒続く。

20

【0066】

特定の実施形態において、パルス時間は独立して0.01～20秒、好ましくは0.01～10秒、より好ましくは0.01～5秒、さらにより好ましくは0.01～2秒である。さらなる実施形態において、パルス時間は、独立して、0.01～1秒、好ましくは0.02～0.50秒、より好ましくは0.02～0.15秒、さらにより好ましくは0.05～0.1秒である。

【0067】

本発明の文脈において、「パージ」という用語は、反応チャンバ内の未反応の化合物が除去される期間に関連する。パージ時間は、プリカーサ、反応チャンバの特性、パルス時間などに応じて当技術分野の専門家によって適合させることができ、サイクル当たり数秒～数分続いてもよい。特定の実施形態において、パージガスを反応チャンバに流すことによって、または真空によって反応チャンバを排気することによって、好ましくは不活性パージガスを流すことによって、本発明のパージを実施する。一実施形態において、不活性パージガスは、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオンおよびそれらの混合物から選択され、好ましくは、それは窒素である。

30

【0068】

特定の実施形態において、パージ時間は独立して1～300秒、好ましくは1～200秒、より好ましくは5～200秒、さらにより好ましくは5～200秒である。さらなる実施形態において、パルス時間は、独立して5～150秒、好ましくは5～90秒、より好ましくは10～60秒、さらにより好ましくは20～40秒である。

40

【0069】

本発明の文脈において、「曝露時間」という用語は、チャンバ内に静的雰囲気または非流動雰囲気が生成されていて、かつ、チャンバ内にそれ以前に導入された化合物または化合物の混合物（1回または2回以上のパルスによる）がポリマー基材の表面下に拡散することができる期間または「保持」時間に関連する。曝露時間は、ポリマー基材の特性、プリカーサ、ポリマー基材の密度、所望の含浸深さなどに応じて、当技術分野の専門家によって適合させることができる。それは数秒～数分続いてもよい。特別な場合には、それは数時間続く場合もある。当技術分野で使用されているように、曝露時間は、一般に、パル

50

スの終了とパージの開始との間の時間を指す。

【0070】

特定の実施形態において、曝露時間は5秒以上、好ましくは5～300秒、より好ましくは1～200秒、より好ましくは5～200秒、さらにより好ましくは5～200秒である。さらなる実施形態において、曝露時間は、5～150秒、好ましくは5～90秒、より好ましくは10～60秒、さらにより好ましくは20～40秒である。

【0071】

「パルスとパージとの間に曝露時間がない」または「パルスとパージとの間に曝露時間を伴わない」という表現は、パルスとパージとの間に時間遅延を設定せずに工程*i i*)または*i i'*)を実施すること、すなわち、パルスをパージのすぐ後または直後に実施することを意味する。好ましくは、パルスとパージとの間の時間間隔は、ゼロ秒または実質的にゼロ秒であり、すなわち、方法を実施するために使用されるシステムの許容誤差によって可能な限りゼロ秒に近い。特定の実施形態において、それは、パルスとパージとの間の曝露時間が、0.01秒未満、好ましくは0.001秒未満であることを意味する。

10

【0072】

単官能性またはオリゴ官能性有機分子、すなわち、1個またはいくつかの官能基を有する有機分子は、非結合部分が第2の金属、半金属または半導体のプリカーサに関して不活性である（すなわち、反応しない）限り、本発明のすべての実施形態で使用され得る。適切な単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、使用されるポリマー基質、第1のプリカーサおよび第2のプリカーサを考慮して当業者によって決定され得る。一実施形態において、単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、金属、半金属または半導体の成分を含まない。好ましくは、単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、単官能性有機分子である。

20

【0073】

一実施形態において、工程(*i i*)または(*i i'*)の単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、ヒドロキシル、アミノ、カルボン酸、エステル、アミド、シラン、チオール、エポキシ、ニトロおよび酸ハロゲン化物から選択される1個以上の官能基を有する有機分子である。好ましくは、それは、1～3個の官能基を有する有機分子であり、より好ましくは、それは二官能性(2個の官能基を有する)または単官能性(1個の官能基を有する)であり、より好ましくは、単官能性有機分子である。

【0074】

より特定の実施形態において、工程(*i i*)または(*i i'*)の単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、脂肪族または芳香族の単官能性またはオリゴ官能性有機分子、好ましくは脂肪族分子である。好ましい実施形態において、単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、ヒドロキシル、アミノ、カルボン酸、スルホン酸、エステル、エーテル、アミド、ハロゲン、シラン、チオール、ハロゲン化物、エポキシ、酸ハロゲン化物から選択される少なくとも1個の官能基で置換された、 $C_1 - C_{12}$ アルカン、ペルフルオロ化合物または $C_6 - C_{18}$ アレンである。一実施形態において、単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、 $C_1 - C_{12}$ アルカノールである。

30

【0075】

別の実施形態において、単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、単官能性またはオリゴ官能性ペルフルオロ化合物、好ましくはペルフルオロ $C_1 - C_{12}$ アルカン、ペルフルオロ $C_2 - C_{12}$ アルケンまたはペルフルオロ $C_6 - C_{18}$ アレンである。

40

【0076】

一実施形態において、単官能性またはオリゴ官能性有機分子は、単官能性有機分子であり、好ましくは、ヒドロキシル、アミノ、カルボン酸、エステル、アミド、シラン、チオール、エポキシ、ニトロおよび酸ハロゲン化物から選択される1個の官能基を有する有機分子である。一実施形態において、それは脂肪族または芳香族の単官能性有機分子であり、好ましくは脂肪族分子である。好ましい実施形態において、単官能性有機分子は、ヒドロキシル、アミノ、カルボン酸、スルホン酸、エステル、エーテル、アミド、ハロゲン、シラン、チオール、ハロゲン化物、エポキシ、酸ハロゲン化物から選択される1個の官能

50

基で置換された $C_1 - C_{12}$ アルカン、ペルフルオロ化合物または $C_6 - C_{18}$ アレーンである。一実施形態において、単官能性有機分子は $C_1 - C_{12}$ アルカノールである。別の実施形態において、単官能性有機分子は、単官能性ペルフルオロ化合物、好ましくはペルフルオロ $C_1 - C_{12}$ アルカン、ペルフルオロ $C_2 - C_{12}$ アルケンまたはペルフルオロ $C_6 - C_{18}$ アレーンであり、より好ましくは、ペルフルオロカルボン酸、例えば、トリフルオロ酢酸、ヘプタフルオロ酪酸、ペンタフルオロ安息香酸、ペルフルオロオクタン酸またはペルフルオロノナン酸である。本発明の工程 (i i) の第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサまたは単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子は、ポリマー基材表面の官能基と反応することができる。したがって、特定の実施形態において、工程 (i i) の第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサまたは単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子は、ポリマー基材の表面の官能基に結合する。

10

【 0 0 7 7 】

一実施形態において、工程 (i i) の後に得られるコーティングされたポリマー基材は、ポリマー基材の表面に、第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子のコーティング層を備える。好ましくは、第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子は、ポリマー基材表面の官能基に結合している。より好ましくは、第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子が、ポリマー基材表面のすべての官能基に結合している。

【 0 0 7 8 】

工程 (i i) または (i i ') の後のポリマー基材の表面の完全な飽和は、例えば、過剰量の第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、および/または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子を使用して、ポリマー基材の表面のすべての官能基の反応を確実にすることにより、制御され得る。工程 (i i) および (i i ') において、パルスとパージとの間に曝露時間は割り当てられていないため、未反応の過剰量はポリマー基材に含浸せず、パージされる。あるいは、ポリマー基材の表面の飽和は、工程 (i i i) を実施する前に、ポリマー基材の表面のすべての官能基が反応するまで、工程 (i i) および/または (i i ') を数回繰り返すことによって達成され得る。

20

【 0 0 7 9 】

特定の実施形態において、工程 (i i) 、または工程 (i i) ~ (i i ') のサイクルを、2 回以上、好ましくは 5 回以上繰り返す。好ましくは 1 ~ 1 0 0 0 回、より好ましくは 5 ~ 5 0 0 回、さらにより好ましくは 1 0 ~ 2 0 0 回繰り返す。したがって、工程 (i i) を繰り返すことにより、ポリマー基材の表面は、第 1 の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、および/または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子によって飽和される。

30

【 0 0 8 0 】

第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサが工程 (i i) で使用される場合には、コーティング層の厚みは、例えば、工程 (i i) ~ (i v) または (i i) ~ (v) のサイクルの反復回数を制御することによって制御され得る。

【 0 0 8 1 】

第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサは、第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサとは異なる。より好ましくは、第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサ中の金属は、第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサ中の金属とは異なる。

40

【 0 0 8 2 】

特定の実施形態において、本発明の第 1 および第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサは、金属ハロゲン化物、金属アルコキシド、金属アルキル、金属ジケトネート、金属アルキルアミド、金属アミジネート、金属アリールおよびシクロペンタジエニル金属から独立して選択され、好ましくは金属ハロゲン化物および金属アルコキシドから独立して選択され、より好ましくは金属アルコキシドから選択される。

【 0 0 8 3 】

本発明の文脈において、「金属」という用語は、当技術分野で一般に理解されているも

50

のを指し、土類金属、アルカリ土類、遷移金属、ランタニド、アクチニドおよびその他の金属（例えば、B、Al、Ga、In、Tl、Nh、Sn、Pb、Fl、MeおよびLv）を含む。本発明の文脈において、「半金属」またはメタロイドという用語は、当技術分野で一般的に理解されているものを指し、As、Sb、Te、SeおよびBiを含む。本発明の文脈において、「半導体」という用語は、当技術分野で一般的に理解されているものを指し、GeおよびSiを含む。

【0084】

特定の実施形態において、本発明の第1および第2の金属、半金属または半導体のプリカーサは、Al、Zn、Si、Ti、W、Sb、As、Ba、Bi、B、Cd、Ca、Ce、Cr、Co、Cu、Er、Eu、Gd、Ga、Ge、Hf、Fe、La、Mg、Mn、Mo、Ni、Nb、Os、Pt、Pr、Re、Rh、Ru、Sm、Se、Si、Sr、Ta、Te、Tb、Tm、Sn、Ti、W、V、Yb、Y、Zr、Pd、In、IrおよびLiから選択される金属を独立して含み、好ましくは、Al、Zn、Si、TiおよびInから選択される。

10

【0085】

本発明に適した第1および第2の金属、半金属または半導体のプリカーサの非限定的な例は、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、アルミニウムトリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、トリス(ジメチルアミド)アルミニウム、三塩化アルミニウム、トリフェニルアンチモン、トリス(ジメチルアミド)アンチモン、五塩化アンチモン、トリフェニルアルシン、トリフェニルアルシンオキシド、バリウムビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、硝酸バリウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)バリウム、ビス(トリイソプロピルシクロペンタジエニル)バリウム、ビス(アセト-O)トリフェニルビスマス、トリス(2-メトキシフェニル)ビスムチン、トリイソプロピルボレート、トリフェニルボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、カドミウムアセチルアセトナート、ジメチルカドミウム、カルシウムビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、トリス(テトラメチルシクロペンタジエニル)セリウム(III)、ビス(シクロペンタジエニル)クロム(II)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロム(II)、クロム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、ビス(シクロペンタジエニル)コバルト(II)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)コバルト(II)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)コバルト(II)、コバルトトリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、銅ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、銅ビス(6, 6, 7, 7, 8, 8, 8, -ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート)、銅ヘキサフルオロアセチルアセトナート、ビス(N, N'-ジイソプロピルアセトアミジナト)銅(I)、エルビウムトリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、トリス(N, N-ビス(トリメチルシリル)アミド)ユーロピウム(III)、トリス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ユーロピウム(III)、トリス(N, N-ビス(トリメチルシリル)アミド)ガドリニウム(III)、トリス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ガドリニウム(III)、トリス(シクロペンタジエニル)ガドリニウム(III)、トリエチルガリウム、トリメチルガリウム、トリス(ジメチルアミド)ガリウム(III)、ヘキサメチルジゲルマニウム(IV)、テトラメチルゲルマニウム、トリブチルゲルマニウムヒドريد、トリエチルゲルマニウムヒドريد、トリフェニルゲルマニウムヒドريد、ビス(メチル-⁵-シクロペンタジエニル)メトキシメチルハフニウム、ビス(トリメチルシリル)アミドハフニウム(IV)クロリド、ジメチルビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム(IV)、ハフニウム(IV)tert-ブトキシド、ハフニウムイソプロポキシド、エトラキス(ジエチルアミド)ハフニウム、エトラキス(ジメチルアミド)ハフニウム、テトラキス(エチルメチルアミド)ハフニウム(IV)、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]テトラカルボニルモリブデン(0)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)鉄(II)

20

30

40

50

I)、1, 1'-ジエチルフェロセン、鉄(0)ペンタカルボニル、鉄(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、シクロヘキサジエン鉄トリカルボニル、フェロセン、ランタン(III)イソプロポキシド、トリス(N, N-ビス(トリメチルシリル)アミド)ランタン(III)、トリス(シクロペンタジエニル)ランタン(III)、トリス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ランタン(III)、トリス(イソプロピルシクロペンタジエニル)ランタン(III)、ビス(シクロペンタジエニル)マグネシウム(II)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)マグネシウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)マンガン(II)、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)マンガン(II)、プロモペンタカルボニルマンガン(II)、シクロペンタジエニルマンガン(I)トリカルボニル、マンガン(0)カルボニル、(ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-2, 5-ジエン)テトラカルボニルモリブデン(0)、ビス(シクロペンタジエニル)モリブデン(IV)ジクロリド、シクロペンタジエニルモリブデン(II)トリカルボニル、モリブデンヘキサカルボニル、(プロピルシクロペンタジエニル)モリブデン(I)トリカルボニルダイマー、六フッ化モリブデン、アリル(シクロペンタジエニル)ニッケル(II)、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル(II)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ニッケル(II)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)ジクロリド、ニッケル(II)ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、ニッケル(II)アセチルアセトナート、ビス(シクロペンタジエニル)ニオブ(V)ジクロリド、五フッ化ニオブ、五塩化ニオブ、ニオブペンタエトキシド、ニオブ(V)ヨウ化物、ドデカカルボニル三オスミウム、トリメチル(メチルシクロペンタジエニル)白金(IV)、プラセオジミウム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、ジレニウムデカカルボニル、(アセチルアセトナート)(1, 5-シクロオクタジエン)ロジウム(I)、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(II)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム(II)、トリルテニウムドデカカルボニル、トリス(テトラメチルシクロペンタジエニル)サマリウム(III)、セレン化ジメチル、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン、N-sec-ブチル(トリメチルシリル)アミン、クロロペンタメチルジシラン、1, 2-ジクロロテトラメチルジシラン、1, 3-ジエチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ドデカメチルシクロヘキサシラン、ヘキサメチルジシラン、ヘキサメチルジシラザン、2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、ペンタメチルジシラン、四臭化ケイ素、四塩化ケイ素、テトラエチルシラン、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、N, N', N''-トリ-tert-ブチルシラントリアミン、トリス(tert-ブトキシ)シラノール、トリス(tert-ペントキシ)シラノール、ジシラン、ストロンチウムテトラメチルヘプタンジオネート、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ストロンチウム、ペンタキス(ジメチルアミノ)タンタル(V)、タンタル(V)エトキシド、トリス(ジエチルアミド)(tert-ブチルイミド)タンタル(V)、トリス(エチルメチルアミド)(tert-ブチルイミド)タンタル(V)、四塩化テルル、テルビウム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、トリス(シクロペンタジエニル)テルビウム(III)、トリス(テトラメチルシクロペンタジエニル)テルビウム(III)、トリス(N, N-ビス(トリメチルシリル)アミド)ツリウム(III)、トリス(シクロペンタジエニル)ツリウム(III)、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミノ]スズ(II)、ヘキサフェニルジスズ(IV)、テトラアリルスズ、テトラキス(ジエチルアミド)スズ、テトラキス(ジメチルアミド)スズ、スズ(IV)ヨウ化物、テトラメチルスズ、テトラビニルスズ、スズ(II)アセチルアセトナート、トリメチル(フェニルエチニル)スズ、トリメチル(フェニル)スズ、テトラキス(ジエチルアミド)チタン(IV)、テトラキス(ジメチルアミド)チタン(IV)、テトラキス(エチルメチルアミド)チタン(IV)、チタン(IV)ジイソプロポキシドビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、チタン(IV)イソプロポキシド、四塩化チタン、ビス(tert-ブチルイミノ)ビス(tert-ブチルアミノ)タンゲステン、

10

20

30

40

50

ビス(tert-ブチルイミノ)ビス(ジメチルアミノ)タングステン(VI)、ビス(シクロペンタジエニル)タングステン(IV)ジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)タングステン(IV)、六フッ化タングステン、ビス(イソプロピルシクロペンタジエニル)タングステン(IV)、テトラカルボニル(1,5-シクロオクタジエン)タングステン(0)、トリアミンタングステン(IV)トリカルボニル、タングステンヘキサカルボニル、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウム(II)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)バナジウム(II)、バナジウム(V)オキシトリイソプロポキシド、トリス(N,N-ビス(トリメチルシリル)アミド)イッテルビウム(III)、トリス(シクロペンタジエニル)イッテルビウム(III)、トリス(N,N-ビス(トリメチルシリル)アミド)イットリウム、トリス(ブチルシクロペンタジエニル)イットリウム(III)、トリス(シクロペンタジエニル)イットリウム(III)、イットリウム2-メトキシエトキシド、イットリウム(III)トリス(イソプロポキシド)、イットリウム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタネジオネート)亜鉛(II)、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチル-5-シクロペンタジエニル)メトキシエチルジルコニウム、ジメチルビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)、テトラキス(ジエチルアミド)ジルコニウム(IV)、テトラキス(ジメチルアミド)ジルコニウム(IV)、テトラキス(エチルメチルアミド)ジルコニウム(IV)、ジルコニウム(IV)ジプトキシド(ビス-2,4-ペンタンジオネート)、ジルコニウム(IV)2-エチルヘキサノエート、ジルコニウムテトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、パラジウム(II)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、シクロペンタジエニルインジウム、トリメチルインジウム、イリジウム(III)アセチルアセトナートおよびリチウムtert-ブトキシドである。

10

20

【0086】

好ましい実施形態において、本発明の第1および第2の金属、半金属または半導体のプリカーサは、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、アルミニウムトリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、トリス(ジメチルアミド)アルミニウム、三塩化アルミニウム、トリフェニルアンチモン、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)亜鉛(II)、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛、テトラキス(ジエチルアミド)チタン(IV)、テトラキス(ジメチルアミド)チタン(IV)、テトラキス(エチルメチルアミド)チタン(IV)、チタン(IV)ジイソプロポキシドビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、チタン(IV)イソプロポキシド、四塩化チタン、シクロペンタジエニルインジウムおよびトリメチルインジウムから独立して選択される。

30

【0087】

特定の実施形態において、工程(iii)および(iv)におけるパルスとパージとの間の曝露時間は、5秒以上、好ましくは5~300秒、より好ましくは10~180秒、より好ましくは20~60秒、さらにより好ましくは20~40秒である。

40

【0088】

本発明の文脈において、「含浸する」または「含浸」という用語は、特に気体状態のプリカーサ、例えば、金属、半金属または半導体のプリカーサのポリマー基材内への拡散に関する。このプリカーサは、ポリマー基材内の官能基と反応し得る。特定の実施形態において、プリカーサは、ポリマー基材の官能基と反応し、特に、この反応は、ポリマーを分解しない。

【0089】

有機-無機ハイブリッド材料の含浸層の厚みは、工程(iii)で曝露時間を制御することによって制御され得る。一方で、含浸層の密度は、工程(iii)の反復回数によっ

50

て制御され得る。これらのパラメータはすべて、所望の密度および厚みの含浸層を有する最終材料を得るために、使用されるポリマー基材およびプリカーサに応じて、当業者によって制御され得る。特定の実施形態において、含浸層の厚みは、ポリマー中の含浸層が到達する深さとして理解される。

【0090】

特定の実施形態において、工程(iii)の第2の金属、半金属または半導体のプリカーサは、工程(ii)または(ii')のコーティングされたポリマー基材に含浸し、ポリマー基材内、好ましくはポリマー基材のバルク内の官能基と結合する。

【0091】

一実施形態において、工程(iii)の第2の金属、半金属または半導体のプリカーサは、工程(ii)または(ii')で得られたコーティング層と反応することができない。特定の実施形態において、工程(iii)の第2の金属、半金属または半導体のプリカーサは、ポリマー基材の表面の官能基に結合した、第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、および/または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子と反応することができず、したがって、コーティングされたポリマー基材のバルク内に拡散する。

10

【0092】

一実施形態において、工程(iii)で得られる、コーティングされ含浸されたポリマー基材は、

第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ；単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子；または第1の金属、半金属もしくは半導体の化合物もしくは成分、および単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子の、ポリマー基材の表面上のコーティング層と、

20

第2の金属、半金属または半導体のプリカーサの、ポリマー基材内の含浸層とを備え、好ましくは、第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子がポリマー基材表面の官能基に結合し、第2の金属、半金属または半導体のプリカーサがポリマー基材のバルクの官能基に結合し、より好ましくは、第1の金属、半金属もしくは半導体のプリカーサ、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子がポリマー基材表面のすべての官能基に結合し、第2の金属、半金属または半導体のプリカーサがポリマー基材のバルクの官能基に結合する。

【0093】

共反応剤という用語は、金属、半金属または半導体のプリカーサを活性化して、金属、半金属または半導体のプリカーサを修飾して、あるいは、金属、半金属または半導体のプリカーサの反応を触媒して、それを所望の金属、半金属または半導体の化合物または成分に変換し、コーティング層または含浸層のいずれかを形成するためにポリマー基材に組み込まれる化合物を指す。適切な共反応剤は当技術分野でよく知られている。

30

【0094】

特定の実施形態において、工程(iv)または工程(v)の共反応剤は、酸素源、水素源、硫黄源および窒素源から選択され、好ましくは酸素源である。より特定の実施形態において、工程(iv)または工程(v)の共反応剤は、 H_2O 、 O_2 、 O_3 、水素、 BH_3 、 B_2H_6 、 H_2S 、金属水素化物、 NH_3 およびヒドラジンから選択され、好ましくは H_2O 、 O_2 または O_3 であり、より好ましくは H_2O である。

40

【0095】

特定の実施形態において、工程(iv)または工程(v)の共反応剤は、第1の金属、半金属または半導体のプリカーサおよび/または第2の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応して、金属、半金属または半導体の化合物または成分をもたらす。この金属、半金属または半導体の化合物または成分は、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物およびゼロ価金属から独立して選択され、好ましくは金属酸化物である。

【0096】

一実施形態において、工程(iv)または工程(v)で得られる、コーティングされ含浸されたポリマー基材は、

第1の金属、半金属もしくは半導体の化合物もしくは成分；単官能性もしくはオリゴ官

50

能性有機分子；または第1の金属、半金属もしくは半導体の化合物もしくは成分、および単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子の、ポリマー基材の表面上のコーティング層と、

第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含む、ポリマー基材内の含浸層とを備え、第1および第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分とが異なり、コーティング層が、第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含まない。

【0097】

特定の実施形態において、第1の金属、半金属もしくは半導体の化合物もしくは成分を含むコーティング層および/または第2の金属、半金属もしくは半導体の化合物もしくは成分を含む含浸層は、Al、Zn、Si、TiおよびInから選択される金属を含む。より特定の実施形態において、第1の金属、半金属もしくは半導体の化合物もしくは成分を含むコーティング層および/または第2の金属、半金属もしくは半導体の化合物もしくは成分を含む含浸層は、金属酸化物、好ましくはAl₂O₃、ZnO、SiO₂、TiO₂およびIn₂O₃から独立して選択される金属酸化物、より好ましくはAl₂O₃、ZnO、TiO₂およびIn₂O₃から独立して選択される金属酸化物を含む。

【0098】

特定の実施形態において、共反応剤は酸素源、好ましくはH₂Oであり、ポリマー基材にコーティングされ、かつ/あるいは含浸する金属、半金属または半導体の化合物または成分は、金属酸化物、好ましくはAl₂O₃、ZnO、SiO₂、TiO₂またはIn₂O₃であり、より好ましくはAl₂O₃、ZnO、TiO₂およびIn₂O₃から選択される。

【0099】

特定の実施形態において、金属、半金属または半導体の化合物または成分は、1種以上の金属、半金属または半導体の成分、および1種以上の別の成分を含む金属、半金属または半導体である。別の実施形態において、それは、酸化状態がゼロの金属、半金属、または半導体の成分である。

【0100】

特定の実施形態において、本発明の方法を、50~300、好ましくは100~200、より好ましくは約150の温度で実施する。一実施形態において、本発明の方法を、1mbar~1034mbar、好ましくは100mbar~800mbar、より好ましくは500mbar~700mbarの圧力で実施する。より特定の実施形態において、本発明の方法を、10~500標準状態立方センチメートル/分(sccm: standard cubic centimeters per minute)、好ましくは15~50標準立方センチメートル/分(sccm)、より好ましくは20標準立方センチメートル/分(sccm)の一定の窒素ガス流の下で実施する。

【0101】

特定の実施形態において、本発明のコーティング層は、1~200nm、好ましくは5~100nm、より好ましくは10~50nmの厚みを有する。

【0102】

特定の実施形態において、本発明の含浸層は、1~1000nm、好ましくは5~500nm、より好ましくは10~100nmの厚みを有する。

【0103】

より特定の実施形態において、本発明の方法は、以下の工程：

i) 反応チャンバ内に芳香族ポリアミド基材、好ましくは、ポリパラフェニレンテレフタルアミド基材を準備する工程；

ii) トリメチルアルミニウム(TMA)、チタネートライソプロポキシド(TTIP)、ジエチル亜鉛(DEZ)およびトリメチルインジウムから選択された第1の金属、半金属または半導体のプリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパージして、トリメチルアルミニウム(TMA)、チタネートライソプロポキシド(TTIP)、ジエチル亜鉛(DEZ)またはトリメチルインジウムでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間に曝露時間がない工程；

i i i) トリメチルアルミニウム (T M A)、チタンテトライソプロポキシド (T T I P)、ジエチル亜鉛 (D E Z) およびトリメチルインジウムから選択された第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、トリメチルアルミニウム (T M A)、チタンテトライソプロポキシド (T T I P)、ジエチル亜鉛 (D E Z) およびトリメチルインジウムから選択された第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサでコーティングされ、トリメチルアルミニウム (T M A)、チタンテトライソプロポキシド (T T I P)、ジエチル亜鉛 (D E Z) およびトリメチルインジウムから選択された第 1 の金属、半金属または半導体のプリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が 5 秒以上である工程；および、

10

i v) 水を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、 $A l_2 O_3$ 、 $T i O_2$ 、 $Z n O$ および $I n_2 O_3$ から選択されたコーティング層を備え、 $A l_2 O_3$ 、 $T i O_2$ 、 $Z n O$ および $I n_2 O_3$ から選択された無機特性を有する、含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が 5 秒以上であり、水が、第 1 および第 2 の金属、半金属または半導体のプリカーサと反応する工程

を含んでなる。ただし、コーティング層の金属、半金属または半導体の化合物または成分と、含浸層の金属、半金属または半導体の化合物または成分とは異なる。

【 0 1 0 4 】

別の特定の実施形態において、本発明の方法は、以下の工程：

20

i) 反応チャンバ内にポリパラフェニレンテレフタルアミド基材を準備する工程；

i i) トリメチルアルミニウム (T M A) を反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパージして、トリメチルアルミニウム (T M A) でコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間に曝露時間がない工程；

i i i) ジエチル亜鉛 (D E Z) を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、トリメチルアルミニウム (T M A) でコーティングされ、ジエチル亜鉛 (D E Z) を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が 1 0 ~ 5 0 秒である工程；および、

i v) 場合により、水を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、 $A l_2 O_3$ でコーティングされ、 $Z n O$ を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が 1 0 ~ 5 0 秒であり、水が第 1 及び第 2 の金属プリカーサと反応する工程を含んでなる。

30

【 0 1 0 5 】

特定の実施形態では、その特定の実施形態のいずれかにおける本発明の方法の工程 (i i) ~ (i i i) または (i i) ~ (i v) または (i i) ~ (v) のサイクルを、5 0 回以上、好ましくは 1 ~ 1 0 0 0 回、より好ましくは 1 0 ~ 4 0 0 回の間、さらにより好ましくは 5 0 ~ 3 0 0 回繰り返す。

【 0 1 0 6 】

特定の実施形態では、その特定の実施形態のいずれかにおける本発明の方法の各工程を、独立して、所望の回数、好ましくは 2 回以上、より好ましくは 2 ~ 2 0 0 回、さらにより好ましくは 5 ~ 1 0 0 回繰り返す。

40

【 0 1 0 7 】

特定の実施形態において、本発明の方法は、本明細書に開示されるような工程 (i) ~ (i v) または (i) ~ (v) からなる。しかしながら、本発明の方法はまた、その他のプリカーサでパルスして、さらなる含浸材料を追加することによって、ポリマー基材の表面下領域に異なる組成のセクションを生成する、さらなる工程を含むこともできる。この方法はまた、その他のプリカーサまたは反応剤でパルスして、ポリマー基材の表面上にさらなるコーティング材料を追加する、さらなる工程を含むことができる。

【 0 1 0 8 】

50

第2の態様において、本発明は、上記のその実施形態のいずれかにおける本発明の方法によって得ることができる有機 - 無機ハイブリッド材料に関する。

【0109】

第3の態様において、本発明は、
ポリマー基材と、

第1の金属、半金属もしくは半導体の化合物もしくは成分、または単官能性もしくはオリゴ官能性有機分子、またはそれらの混合物を含んでなる、ポリマー基材の表面上のコーティング層と、

第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、ポリマー基材内の含浸層と

を備える有機 - 無機ハイブリッド材料であって、

第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分と、第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分とは異なり、かつ、

コーティング層は、第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含まない、有機 - 無機ハイブリッド材料に関する。

【0110】

特定の実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料は、
ポリマー基材と、

第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、ポリマー基材の表面上のコーティング層と、

第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、ポリマー基材内の含浸層と

を備える。

【0111】

別の特定の実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料は、
ポリマー基材と、

ポリマー基材の表面と接触する第1の層と、第1の層と接触する第2の層とを備える、ポリマー基材の表面上のコーティング層であって、第1の層が、第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなり、第2の層が、単官能性またはオリゴ官能性有機分子を含んでなる、コーティング層と、

第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、ポリマー基材内の含浸層と

を備える。

【0112】

別の特定の実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料は、
ポリマー基材と、

単官能性またはオリゴ官能性有機分子を含んでなる、ポリマー基材の表面上のコーティング層と、

金属、半金属または半導体の化合物または成分を含んでなる、ポリマー基材内の含浸層とを備える。

【0113】

有機 - 無機ハイブリッド材料に関連する、ポリマー基材；コーティング層；含浸層；第1の金属、半金属または半導体の化合物または成分；第2の金属、半金属または半導体の化合物または成分；および単官能性またはオリゴ官能性有機分子に対する特定の好ましい実施形態は、本発明の方法について既に定義されている。

【0114】

特定の実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料のコーティング層は、金属酸化物、金属窒化物および金属状態の金属、好ましくは金属酸化物、より好ましくは Al_2O_3 、 ZnO 、 In_2O_3 または TiO_2 から選択される金属、半金属または半導体の化合物または成分を含む。好ましい実施形態において、コーティング層は Al_2O_3 を

10

20

30

40

50

含む。

【0115】

特定の実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料の含浸層は、金属酸化物、金属窒化物および金属状態の金属、好ましくは金属酸化物、より好ましくは Al_2O_3 、 ZnO 、 In_2O_3 または TiO_2 から選択される金属、半金属または半導体の化合物または成分を含む。好ましい実施形態において、含浸層は ZnO を含む。

【0116】

好ましい実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料は、芳香族ポリアミド基材、好ましくはポリパラフェニレンテレフタルアミド基材と、 Al_2O_3 、 ZnO 、 In_2O_3 および TiO_2 から選択される、基材の表面上のコーティング層と、 Al_2O_3 、 ZnO 、 In_2O_3 または TiO_2 を含んでなる、基材内の含浸層とを備え、コーティング層と含浸層との材料は異なる。

【0117】

より好ましい実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料は、ポリパラフェニレンテレフタルアミド基材と、 Al_2O_3 の、ポリパラフェニレンテレフタルアミド基材の表面上のコーティング層と、 ZnO を含んでなる、基材内の含浸層とを備える。

【0118】

特定の実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料のコーティング層は、 $0.06\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ 、好ましくは $1 \sim 200\text{ nm}$ 、好ましくは $1 \sim 150\text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 100\text{ nm}$ 、より好ましくは $10 \sim 50\text{ nm}$ の厚みを有する。

【0119】

一実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料の含浸層は、 1 nm を超える、好ましくは 2 nm を超える、より好ましくは 10 nm を超える厚みを有する。特定の実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料の含浸層は、 $1 \sim 1000\text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 200\text{ nm}$ 、より好ましくは $5 \sim 100\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $10 \sim 100\text{ nm}$ の厚みを有する。

【0120】

一実施形態において、コーティング層は $1 \sim 200\text{ nm}$ の厚みを有し、含浸層は $1 \sim 1000\text{ nm}$ の厚みを有する。別の実施形態において、コーティング層は $5 \sim 100\text{ nm}$ の厚みを有し、含浸層は $5 \sim 200\text{ nm}$ の厚みを有する。さらなる実施形態において、コーティング層は $10 \sim 50\text{ nm}$ の厚みを有し、含浸層は $5 \sim 100\text{ nm}$ の厚みを有する。

【0121】

含浸層またはコーティング層の厚みを、電子顕微鏡法、具体的には透過型電子顕微鏡法によって決定することができ、好ましくは集束イオンビームで基材を切断し、 Ar でのスパッタリングによりスライス透過型電子顕微鏡による試験に適切な厚みに薄くすることによって得られた断面サンプルの試験後に決定することができる。

【0122】

本発明の別の実施形態において、含浸層の厚みは、ポリマー基材の総厚みの $0.05\% \sim 15\%$ 、好ましくは $0.05\% \sim 10\%$ 、より好ましくは $0.05\% \sim 5\%$ 、さらにより好ましくは $0.1\% \sim 1\%$ を表す。

【0123】

特定の実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料の靱性係数は、ポリマー基材の靱性係数よりも 10% 以上増加する。特定の実施形態において、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料の破断ひずみ値は、ポリマー基材の破断ひずみ値と同等であるか、あるいはポリマー基材の破断ひずみ値よりも増加する。好ましくは、本発明の有機 - 無機ハイブリッド材料は、ポリマー基材よりも 10% 以上大きい破断ひずみを有する。特定の実施形態において、本発明の照射された有機 - 無機ハイブリッド材料の靱性係数は、ポリ

10

20

30

40

50

マ-基材の靱性係数の90%以上、好ましくは100%以上、より好ましくは110%以上である。本発明の文脈において、「照射された」という用語は、365nmの波長を有するUV光に24時間さらされることを指す。特定の実施形態において、本発明の照射された有機-無機ハイブリッド材料の靱性係数は、室温(20~25)で30MJ/m³以上の値である。

【0124】

一実施形態において、本発明の有機-無機ハイブリッド材料は、繊維、好ましくは直径が5~20ミクロンで、長さが1~5cmである繊維、より好ましくは直径が約10ミクロンで、長さが約3cmである繊維である。

【0125】

本発明では、サンプルの機械的特性を、ASTM規格C1557-03試験(2008)[ASTM C1557-03(2008)、繊維の引張強度およびヤング率の標準試験方法、ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008]に従って測定する。

【0126】

本発明者らは、本発明の有機-無機ハイブリッド材料が、それらの置換基の別個の特性を驚くほど維持するか、またはそれを上回ることさえあり、特に、ポリマ-基材の機械的特性を維持し、あるいは、向上させることを見出した。特に、本発明者らは、ポリパラフェニレンテレフタルアミド基材と、ポリパラフェニレンテレフタルアミド基材の表面上のAl₂O₃のコーティング層と、パラフェニレンテレフタルアミド基材内のZnOの含浸層とを含む有機-無機ハイブリッド材料が、基板の機械的特性を維持し、あるいは向上させるとともに、該有機-無機ハイブリッド材料の特性が、基材の別個の特性(特に紫外線に対する耐性)よりも優れていることを見出した。

【0127】

さらなる態様において、本発明は、柔軟で軽いポリマ-トランジスタ、コンデンサ、光電子デバイス、バリア、吸収体、個人用安全装置(例えば、防弾ベストおよび軍用装備)、スポーツ用品、保護ラミネート、建築材料、繊維製品、自動車および航空機の製造における、本発明の有機-無機ハイブリッド材料の使用に関する。

【実施例】

【0128】

本発明の範囲を決して制限しない以下の実施例によって、本発明を説明する。

【0129】

例1: Al₂O₃でコーティングされたケブラ-繊維、Al₂O₃を含浸させたケブラ-繊維、およびAl₂O₃でコーティングされ、ZnOを含浸させたケブラ-繊維の作製、ならびにそれらの引張強度およびUV耐性の特性評価

異なる繊維:

- a) Al₂O₃でコーティングされたケブラ-繊維;
- b) Al₂O₃を含浸させたケブラ-繊維;
- c) ZnOでコーティングされたケブラ-繊維;
- d) ZnOを含浸させたケブラ-繊維;
- e) Al₂O₃でコーティングされ、ZnOを含浸させたケブラ-繊維を作製した。

【0130】

すべての試験で、ケブラ-繊維と呼ばれるポリ(p-パラフェニレンテレフタルアミド)繊維(デュボン製のケブラ-(登録商標)29繊維)を使用した。繊維の直径は約10μm、繊維の長さは約3cmであった。さらに、市販の原子層堆積(ALD)リアクター(Savannah S100, Cambridge NanoTech Inc)で、サンプルのすべての改変を実施した。繊維の含浸およびコーティングを、20標準立方センチメートル/分(ccm)の一定の窒素ガス流下で、150で実施した。

【0131】

アルミニウム源としてトリメチルアルミニウム(TMA, Al(CH₃)₃, Strem

10

20

30

40

50

Chemicals) を使用し、亜鉛源としてジエチル亜鉛 (DEZ、 $Zn(C_2H_5)_2$) を使用し、酸素源として脱塩水を使用した。

【0132】

パルス (TMA、0.08 秒) / パージ (N_2 、30 秒) / パルス (H_2O 、0.08 秒) / パージ (N_2 、30 秒) からなるサイクルを伴う典型的な ALD プロセスに従って、 Al_2O_3 コーティングされた繊維を作製した。パルス (DEZ、0.08 秒) / パージ (N_2 、30 秒) / パルス (H_2O 、0.08 秒) / パージ (N_2 、30 秒) からなるサイクルを伴う典型的な ALD プロセスに従って、 ZnO コーティングされた繊維を作製した。その一方、MPI によって含浸繊維を作製した。ここで、基材をプリカーサに規定の期間曝露し、次いで、パージすることによって、プリカーサのポリマーへの拡散を可能にした。 Al_2O_3 含浸繊維の MPI サイクルは、パルス (TMA、0.08 秒) / 曝露 (30 秒) / パージ (N_2 、30 秒) / パルス (H_2O 、0.08 秒) / 曝露 (30 秒) / パージ (N_2 、30 秒) からなっていた。 ZnO 含浸繊維の MPI サイクルは、パルス (DEZ、0.08 秒) / 曝露 (30 秒) / パージ (N_2 、30 秒) / パルス (H_2O 、0.08 秒) / 曝露 (30 秒) / パージ (N_2 、30 秒) からなっていた。最後に、アルミナでコーティングされ、 ZnO を含浸させたサンプルの作製には、ALD および MPI の組み合わせを使用した。各サイクルは、パルス (TMA、0.08 秒) / パージ (N_2 、30 秒) / パルス (DEZ、0.08 秒) / 曝露 (30 秒) / パージ (N_2 、30 秒) / パルス (H_2O 、0.08 秒) / 曝露 (30 秒) / パージ (N_2 、30 秒) からなっていた。すべての場合において、ALD、MPI または ALD / MPI サイクルの反復回数は 200 であった。

【0133】

繊維の特性評価、引張強度および UV 耐性試験

TEM / EDS の特性評価

STEM モードで 300 kV を使用し、EDAX SDD 検出器を使用する FEI Titan 顕微鏡で、透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性評価およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による分析を実施した。

【0134】

ケブラー繊維を凸状のアルミニウム SEM スタブ (社内で準備) 全体にそっと伸ばし、繊維の両端をカーボンテープで固定することによって、FIB ラメラを作製した。ブロック抽出の位置を選択すると、沈着した Pt で繊維を基材に局所的に固定し、ブロックを標準的な方法で抽出した。最初に Pt 電子ビーム蒸着を使用してサンプル表面を保護した後、イオンビーム蒸着を実施した。最終的な表面処理のために、8 pA の 5 kV ガリウムイオンビームを使用して、銅の「オムニプローブ」グリッド上でブロックを透明になるまで薄くした。

【0135】

図 1 は、(a) アルミナでコーティングされたケブラー (C- Al_2O_3)、(b) アルミナを含浸させたケブラー (I- Al_2O_3) および (c) アルミナでコーティングされ、 ZnO を含浸させたケブラー (TMA パルス) の FIB で作製した断面の TEM 画像を示す。図 1 (d) は、TMA / MPI パルスサンプルの EDS マップを示す。画像は、2 種の異なる材料を使用した混合 ALD / MPI 法 (図 1 c) に加えて、ALD コーティング法 (図 1 a) と MPI 含浸 (図 1 b) との違いを明確に示している。特に、アルミナでコーティングされたケブラー繊維 (C- Al_2O_3) は、 Al_2O_3 薄膜とポリマーコアとの間に鮮明な界面を有していたが (図 1 a)、アルミナを含浸させたケブラー繊維では、TMA がポリマー内に拡散し、第 2 の密度の低い Al_2O_3 層をポリマーの表面下領域形成した (図 1 b)。

【0136】

アルミナでコーティングされ、 ZnO を含浸させたケブラー繊維の TEM 画像は、繊維の表面に約 20 nm の Al_2O_3 の薄膜と、ポリマーの表面下領域に約 10 nm の含浸させた ZnO 層とを示す (図 1 c および d)。

10

20

30

40

50

【0137】

したがって、ALD/MPI技術の組み合わせにより、 Al_2O_3 の均質で鮮明な層でコーティングされ、異なる材料(ZnO)を含浸させたケブラー繊維を合成可能である。

【0138】

機械的特性とUV照射

引張試験は、解像度 $50\mu N$ のBRUKERユニバーサルメカニカルテスターを使用し、ASTM規格C1557-03(2008)[ASTM C1557-03(2008)、繊維の引張強度およびヤング率の標準試験方法、ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008]に従って実施した。中央に直径6mmのパンチ穴があるボール紙のサンプルホルダーに繊維を固定した。穴を横切

10

【0139】

UV光下での繊維の安定性を測定するために、サンプルを $365nm$ の波長の光に24時間さらした。次いで、ひずみ-応力曲線を測定し、未曝露繊維の機械的特性と比較した。

【0140】

図2は、未処理のケブラー繊維、 Al_2O_3 による含浸(I- Al_2O_3)またはコーティング(C- Al_2O_3)後の繊維、 ZnO による含浸(I- ZnO)またはコーティング(C- ZnO)後の繊維、ならびに ZnO による含浸および Al_2O_3 によるコーティング(TMAパルス)後の繊維の機械的特性の比較を示している。 Al_2O_3 によるI- Al_2O_3 およびC- Al_2O_3 、ならびにTMAパルスサンプルは、未処理のケブラーと比較して靱性係数の増加を示した(図2a)。しかしながら、靱性係数の13%の増加を示したにもかかわらず、 Al_2O_3 でコーティングされたサンプルは、未処理のケブラーと比較して破断ひずみ値の大幅な減少を示した。反対に、I- Al_2O_3 はケブラーと同様の破断ひずみ値を有していたが、靱性係数の増加はわずか5%であった。C- ZnO およびI- ZnO は、未処理のケブラーと比較して靱性係数の低下を示した(図2a)。それにもかかわらず、 ZnO を含浸させ、 Al_2O_3 でコーティングされたサンプル(TMAパルスサンプル)は、靱性係数の最大の増加を示し(未処理のケブラー繊維の17%超)、ケブラーと同様の破断ひずみ値および Al_2O_3 コーティングされたサンプル(C- Al_2O_3)と同様のヤング率またはUTS値を示した。

20

30

【0141】

したがって、 ZnO を含浸させ、 Al_2O_3 でコーティングされたケブラー繊維(TMAパルスサンプル)は、残りのサンプルよりも優れた機械的特性を示した。

【0142】

繊維をUV光に24時間さらした後、コーティングされ含浸させたサンプルの機械的特性をさらに分析した。図2aはUV光照射前後の靱性係数の結果を示し、図2bはUV光照射前後の応力-ひずみ曲線を示している。

【0143】

未処理のケブラーは、UV光にさらされた後に45%の靱性係数しか維持しなかった(図2a)。I- Al_2O_3 およびC- Al_2O_3 サンプルは、より高いUV耐性を示し、それぞれ65%および70%の靱性係数を維持した。I- ZnO およびC- ZnO サンプルは、70%の靱性係数の低下および5%未満の靱性係数の低下を示した。しかしながら、 ZnO を含浸させ、 Al_2O_3 でコーティングされたサンプル(TMAパルスサンプル)は、UV光に対する耐性の大幅な改善を示した。実際、UV光にさらされた後でも、100%の靱性係数が維持され、UV感受性の完全な抑制が観察された。

40

【0144】

SEM

引張試験後の繊維の形態もSEMによって分析した。大視野検出器(LFD: large field detector)を備えた環境制御走査型電子顕微鏡Quanta 250FEGによって、

50

SEM顕微鏡写真を撮影した。破断した繊維をカーボンテープに貼り付け、10 kVおよび70 Paで画像を撮影した。

【0145】

図3は、照射前のケブラーと比較した、UV照射後の未処理ケブラーサンプル、コーティングされたケブラーサンプル、および含浸させたケブラーサンプルの破断末端のSEM画像を示している。繊維の破断末端は、コーティングまたは含浸である前処理に応じて、破断様式が繊維状または脆性であることを示す。図3は、ケブラー繊維の破断が主にフィブリル化と繊維軸に沿った割裂によって引き起こされたことを示している。対照的に、UV照射されたサンプルの破断領域は、ごくわずかなフィブリル化を示した。この破断様式は、脆性材料の特徴であり、UVによって誘発されるポリマー鎖の切断反応によって引き起こされ、繊維の引張弾性率および強度が弱まる。同じ破断様式が、UV照射後のC-Al₂O₃およびI-Al₂O₃のケブラーサンプルで観察され、Al₂O₃コーティングがUVによって誘発される連鎖切断反応を防止しないことを示している。反対に、UV光にさらした後の、ZnOを含浸させ、Al₂O₃でコーティングされたケブラー繊維(TMAパルスUVサンプル)は、未処理のケブラーに特徴的な繊維状タイプの破断を示した。縦方向の割裂およびフィブリル化は、アルミナコーティングおよびZnO含浸の組み合わせが繊維を大幅には脆化させないことを示した。

10

【0146】

減衰全反射 - フーリエ変換赤外分光法 (ATR-FTIR)

サンプルの減衰全反射 - フーリエ変換赤外分光法 (ATR-FTIR) スペクトルを、ATRサンプリングステージを備えたPerkin Elmer Frontier分光計で取得した。1 cm⁻¹の分解能で520 ~ 4000 cm⁻¹の範囲で20回のスキャンを収集して、すべてのスペクトルを測定した。各サンプルを5回測定し、結果を平均した。

20

【0147】

図4は、コーティングおよび含浸の前後のケブラー繊維のATR-FTIRスペクトルの指紋領域(1200 ~ 800 cm⁻¹)を示している。ここで、サンプルのATR-FTIRスペクトルの指紋領域(1000 ~ 800 cm⁻¹)におけるC-N、C-OおよびC-C結合の伸縮の特徴(stretching signature)は、

ケブラー繊維表面のアミドのC=O結合の酸素に対するルイス酸であるTMAの結合によるC-O単結合の存在に関連する940 cm⁻¹のピーク、

30

新しく生成されたC-C結合に起因するC-C伸縮に割り当てられた約960 cm⁻¹のピーク、および、

C-N結合に関連する980 cm⁻¹の顕著なピークとして見られる。

【0148】

940および960 cm⁻¹ピークの強度は、TMAパルスサンプルの方が低く、Al₂O₃コーティングサンプルおよびAl₂O₃含浸サンプルよりも穏やかな程度の化学修飾を示している。さらに、未処理のケブラーのC-N結合に関連する980 cm⁻¹のピークは、ZnOを含浸させ、Al₂O₃でコーティングされたサンプルのATR-FTIRスペクトルで見ることができるが、このピークはC-Al₂O₃およびI-Al₂O₃サンプルではほとんど消失した。したがって、アルミナで処理されたサンプルは、より強く分解されたポリマー鎖を有している。

40

【0149】

したがって、ZnOを含浸させ、Al₂O₃でコーティングされたケブラー繊維は、オリジナルのケブラー繊維よりも機械的特性(強度および柔軟性)の改善を示し、UV曝露後の特性の劣化はなかった。

【0150】

実施例2: TiO₂でコーティングされ、In₂O₃を含浸させたケブラー繊維の作製。

ケブラー繊維を、実施例1に記載のプロセスに従ってコーティングし、含浸させたが、チタンテトライソプロポキシド(TTIP)の0.08秒のパルス、次いで、30秒のパージ(ALD様パルス); トリメチルインジウムの0.08秒のパルス、次いで、30秒

50

の曝露、次いで、30秒のパーズ(MPI様パルス)；および水の0.08秒のパルス、次いで、30秒の曝露、次いで、30秒のパーズ(MPI様パルス)からなるALD/MPIサイクルを使用した。コーティングおよび含浸のプロセスは、200サイクルのALD/MPIで構成されていた。

【0151】

実施例3：Al₂O₃でコーティングされ、In₂O₃を含浸させたケブラー繊維の作製。

ケブラー繊維を、実施例1に記載のプロセスに従ってコーティングし、含浸させたが、トリメチルアルミニウムの0.08秒のパルス、次いで、30秒のパーズ(ALD様パルス)；トリメチルインジウム0.08秒のパルス、次いで、30秒の曝露、次いで、30秒のパーズ(MPI様パルス)；および水の0.08秒のパルス、次いで、30秒の曝露、次いで、30秒のパーズ(MPI様パルス)からなるALD/MPIサイクルを使用した。コーティングおよび含浸のプロセスは、200サイクルのALD/MPIで構成されていた。

10

【0152】

本発明は、以下の実施形態でさらに定義される。

【0153】

実施形態1

以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

ii) 第1の金属プリカーサまたは単官能性有機分子を反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパーズする工程であって、パルスとパーズとの間に曝露時間を伴わない工程；

20

iii) 第2の金属プリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパーズする工程であって、パルスとパーズとの間の曝露時間が5秒以上である工程；および、

iv) 共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパーズする工程であって、パルスとパーズとの間の曝露時間が5秒以上であり、かつ、共反応剤が、工程(ii)で単官能性有機分子がパルスされていない場合には、第1の金属プリカーサと反応し、かつ、共反応剤が、第2の金属プリカーサと反応する工程を含んでなる、有機-無機ハイブリッド材料を製造する方法。

30

【0154】

実施形態2

以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

ii) 第1の金属プリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパーズして、第1の金属プリカーサでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパーズとの間に曝露時間を伴わない工程；

iii) 第2の金属プリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパーズして、第1の金属プリカーサでコーティングされ、第2の金属プリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパーズとの間の曝露時間が5秒以上である工程；および、

40

iv) 共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパーズして、第1の金属化合物でコーティングされ、第2の金属化合物を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパーズとの間の曝露時間が5秒以上であり、共反応剤が、第1および第2の金属プリカーサと反応する工程を含んでなる、実施形態1の方法。

【0155】

実施形態3

以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

50

i i) 第 1 の金属プリカーサを反応チャンバにパルスし、反応チャンバをパージして、第 1 の金属プリカーサでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間に曝露時間を伴わない工程；

i i ') 単官能性有機分子を反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパージして、第 1 の金属化合物と単官能性有機分子とでコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間に曝露時間を伴わずに、単官能性有機分子が第 1 の金属プリカーサと反応する工程；

i i i) 第 2 の金属プリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、第 1 の金属プリカーサと単官能性有機分子とでコーティングされ、第 2 の金属プリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が 5 秒以上である工程；および、

i v) 共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、第 1 の金属化合物と単官能性有機分子とでコーティングされ、前記第 2 の金属化合物を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が 5 秒以上であり、共反応剤が第 2 の金属プリカーサと反応する工程を含んでなる、実施形態 1 または 2 の方法。

【 0 1 5 6 】

実施形態 4

以下の工程：

i) 反応チャンバ内にポリマー基材を準備する工程；

i i) 単官能性有機分子を反応チャンバにパルスし、次いで、反応チャンバをパージして、単官能性有機分子でコーティングされたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間に曝露時間を伴わない工程；

i i i) 金属プリカーサを反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、単官能性有機分子でコーティングされ、第 2 の金属プリカーサを含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が 5 秒以上である工程；および、

i v) 共反応剤を反応チャンバにパルスし、次いで、曝露時間を設け、次いで、反応チャンバをパージして、単官能性有機分子でコーティングされ、金属化合物を含浸させたポリマー基材を得る工程であって、パルスとパージとの間の曝露時間が 5 秒以上であり、共反応剤が第 2 の金属プリカーサと反応する工程を含んでなる、実施形態 1 の方法。

【 0 1 5 7 】

実施形態 5

第 1 の金属プリカーサが第 2 の金属プリカーサとは異なる、実施形態 1 ~ 4 のいずれかの方法。

【 0 1 5 8 】

実施形態 6

実施形態 1 ~ 5 のいずれかの方法により得ることができる有機 - 無機ハイブリッド材料。

【 0 1 5 9 】

実施形態 7

ポリマー基材と、

第 1 の金属化合物または単官能性有機分子またはそれらの混合物を含んでなる、ポリマー基材の表面上のコーティング層と、

第 2 の金属化合物を含んでなる、ポリマー基材内の含浸層とを備える有機 - 無機ハイブリッド材料であって、

第 1 および第 2 の金属化合物は異なり、

コーティング層は、第 2 の金属化合物を含まない、有機 - 無機ハイブリッド材料。

【 0 1 6 0 】

実施形態 8

10

20

30

40

50

ポリマー基材と、
 第1の金属化合物を含んでなる、ポリマー基材の表面上のコーティング層と、
 第2の金属化合物を含んでなる、ポリマー基材内の含浸層と
 を備える、あるいは、
 ポリマー基材と、
 単官能性有機分子を含んでなる、ポリマー基材の表面上のコーティング層と、
 第2の金属化合物を含んでなる、ポリマー基材内の含浸層と
 を備える、あるいは、
 ポリマー基材と、
 ポリマー基材の表面と接触する第1の層と、第1の層と接触する第2の層とを備える、
 ポリマー基材の表面上のコーティング層であって、第1の層が第1の金属化合物を含んで
 なり、第2の層が単官能性有機分子を含んでなる、コーティング層と、
 第2の金属化合物を含んでなる、ポリマー基材内の含浸層と
 を備える、実施形態7の有機-無機ハイブリッド材料。

10

【0161】

実施形態9

ポリマー基材が、ポリアミド、ポリアミン、ポリイミド、ポリアルキレン、ポリアクリ
 レート、ポリアルコール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリビニル、ポリピロール、ポ
 リチオフェン、ポリスチレンおよびポリケトンから選択される、実施形態1~5のいずれ
 かの方法、または実施形態6~8のいずれかの有機-無機ハイブリッド材料。

20

【0162】

実施形態10

ポリマー基材が、芳香族ポリアミド、例えば、パラアラミドおよびメタアラミドポリマ
 ーから選択される、実施形態1~5および9のいずれかの方法、または実施形態6~9の
 いずれかの有機-無機ハイブリッド材料。

【0163】

実施形態11

第1および第2の金属化合物が、独立して、Al、Zn、Si、Ti、W、Sb、As
 、Ba、Bi、B、Cd、Ca、Ce、Cr、Co、Cu、Er、Eu、Gd、Ga、Ge
 、Hf、Fe、La、Mg、Mn、Mo、Ni、Nb、Os、Pt、Pr、Re、Rh
 、Ru、Sm、Se、Sr、Ta、Te、Tb、Tm、Sn、Ti、W、V、Yb、Y、
 Zr、Pd、In、IrおよびLiから選択される金属を含む、実施形態1~5および9
 ~10のいずれかの方法、または実施形態6~10のいずれかの有機-無機ハイブリッド
 材料。

30

【0164】

実施形態12

第1および第2の金属化合物が、金属酸化物、金属窒化物およびゼロ価金属から独立し
 て選択される、実施形態1~5および9~11のいずれかの方法、または実施形態6~1
 1のいずれかの有機-無機ハイブリッド材料。

【0165】

実施形態13

第1および第2の金属化合物が、Al₂O₃、ZnO、SiO₂、In₂O₃およびTi
 O₂から独立して選択される、実施形態1~5および9~12のいずれかの方法、または
 実施形態6~12のいずれかの有機-無機ハイブリッド材料。

40

【0166】

実施形態14

単官能性有機分子が、ヒドロキシル、アミノ、カルボン酸、エステル、アミド、シラン
 、チオール、エポキシ、ニトロおよび酸ハロゲン化物から選択される1個の官能基を有す
 る脂肪族または芳香族の単官能性有機分子である、実施形態1~5および9~13のい
 ずれかの方法、または実施形態6~13のいずれかの有機-無機ハイブリッド材料。

50

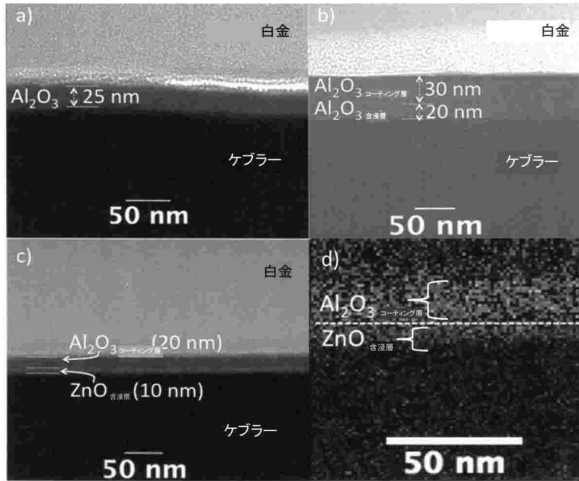
【 0 1 6 7 】

実施形態 1 5

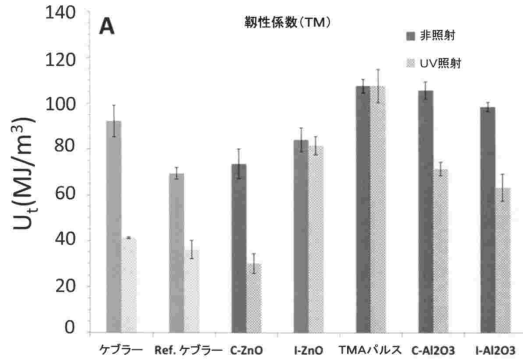
柔軟で軽いポリマートランジスタ、コンデンサ、光電子デバイス、バリア、吸収体、個人用安全装置、スポーツ用品、保護ラミネート、建築材料、繊維製品、自動車材料および航空機材料の製造における、実施形態 6 ~ 1 3 のいずれかに規定される有機 - 無機ハイブリッド材料の使用。

【 図 面 】

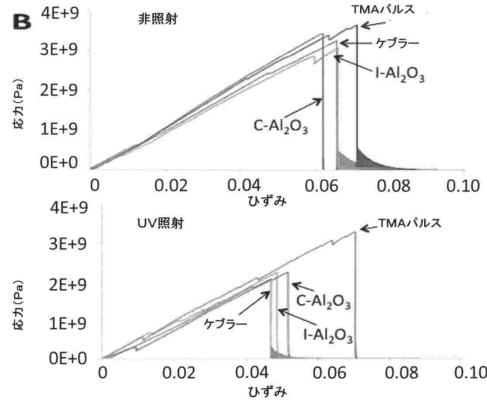
【 図 1 】



【 図 2 】



10



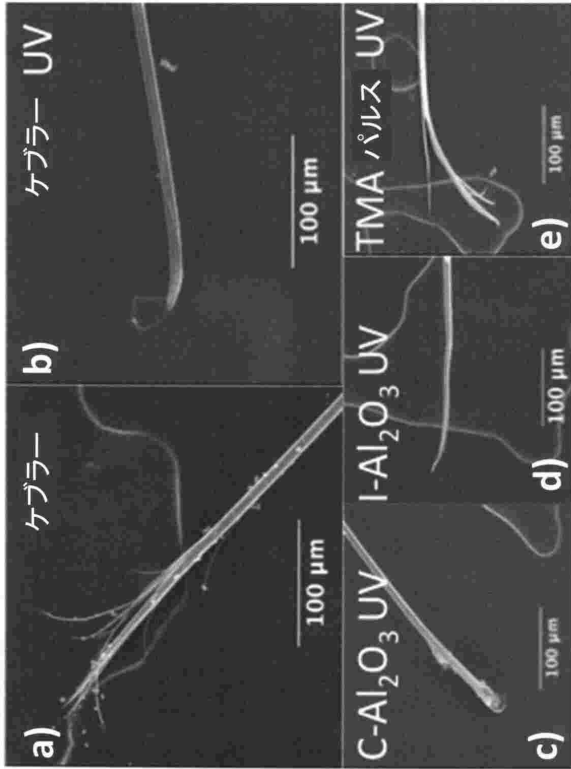
20

30

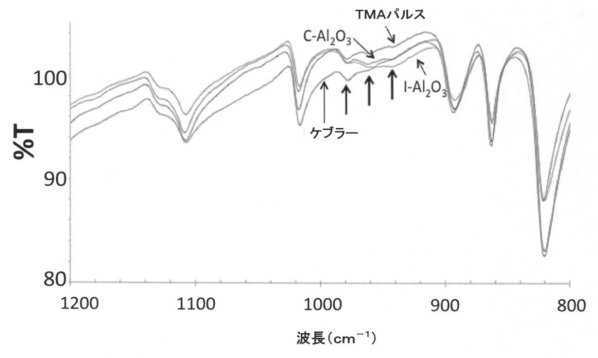
40

50

【 図 3 】



【 図 4 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理
- (74)代理人 100126099
弁理士 反町 洋
- (74)代理人 100172557
弁理士 鈴木 啓靖
- (72)発明者 イトサスネ、アスピタルテ
スペイン国サン、セバスティアン - ギブスコア、トローサ、ヒリビデア、76、セーイーサー、ナ
ノグネ - アソシアシオン、セントロ、デ、インベスティガシオン、コオペラティバ、エン、ナノシ
エンシアス
- (72)発明者 マト、クネス
スペイン国サン、セバスティアン - ギブスコア、トローサ、ヒリビデア、76、セーイーサー、ナ
ノグネ - アソシアシオン、セントロ、デ、インベスティガシオン、コオペラティバ、エン、ナノシ
エンシアス
- 審査官 宮脇 直也
- (56)参考文献 米国特許出願公開第2016/0293410 (US, A1)
特開2018-089976 (JP, A)
特開2009-024252 (JP, A)
米国特許出願公開第2017/0166456 (US, A1)
Christopher J. Oldham. et al., Atomic Layer Deposition on Polymers: Applications to Physic
al Encapsulation of Electrospun Nylon Nanofibers, ECS Trans., 米国, The Electrochemical
Society, 2010年, 33, 279, 10.1149/1.3485265
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08J 7/04; 7/12
C23C 16/00 - 16/56