

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第2区分
 【発行日】令和4年4月1日(2022.4.1)

【公開番号】特開2019-195051(P2019-195051A)
 【公開日】令和1年11月7日(2019.11.7)
 【年通号数】公開・登録公報2019-045
 【出願番号】特願2019-63132(P2019-63132)
 【国際特許分類】

H 0 1 L 3 1 / 0 2 3 2 (2 0 1 4 . 0 1)

H 0 1 L 2 7 / 1 4 6 (2 0 0 6 . 0 1)

G 0 2 B 5 / 2 0 (2 0 0 6 . 0 1)

G 0 2 B 3 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)

10

【F I】

H 0 1 L 3 1 / 0 2 D

H 0 1 L 2 7 / 1 4 6 D

G 0 2 B 5 / 2 0

G 0 2 B 3 / 0 0 A

G 0 2 B 3 / 0 0 Z

20

【手続補正書】

【提出日】令和4年3月22日(2022.3.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

光電変換装置であって、

複数の光電変換部、及び、前記複数の光電変換部の上に配されたマイクロレンズアレイを有する光電変換基板と、

前記マイクロレンズアレイを覆う透光板と、

前記マイクロレンズアレイと前記透光板との間に配された膜と、を備え、

前記膜は、

屈折率が1.05～1.15であり、

400nm～700nmの波長域における光の平均透過率が98.5%以上であり、

膜厚が500nm～5000nmである

ことを特徴とする光電変換装置。

30

【請求項2】

前記膜の空隙率が、65.0%～90.0%である、

請求項1に記載の光電変換装置。

40

【請求項3】

前記膜が、固体物質を含有し、

前記固体物質の主成分が二酸化ケイ素である、および/または、前記固体物質の屈折率が

1.20～1.60である、

請求項1または2に記載の光電変換装置。

【請求項4】

前記膜が、前記固体物質で構成された一次粒子が三次元構造を形成した二次粒子、前記固体物質で構成された一次粒子が鎖状に連結した鎖状二次粒子、及び、前記固体物質で構成

50

された一次粒子が分鎖状に連結した分鎖状二次粒子からなる群より選ばれる少なくとも一の粒子を含有する、
請求項 3 に記載の光電変換装置。

【請求項 5】

前記固体物質で構成された一次粒子の個数平均粒径が、5 nm ~ 100 nm である、請求項 4 に記載の光電変換装置。

【請求項 6】

前記二次粒子の個数平均粒径が、50 nm ~ 500 nm である、
請求項 4 または 5 に記載の光電変換装置。

【請求項 7】

前記膜は、複数の中空粒子と、前記複数の中空粒子間に空隙と、を含み、
前記膜の単位体積に対する前記中空粒子間の空隙の合計体積の割合が 30.0% ~ 80.0% である、
請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

10

【請求項 8】

前記膜の単位体積に対する前記中空粒子間の空隙の合計体積の割合が 40.0% ~ 70.0% である、
請求項 7 に記載の光電変換装置。

【請求項 9】

前記膜は、複数の中空粒子を含有し、
前記膜の単位体積に対する前記複数の中空粒子内の空隙の合計体積の割合を空隙率 X (%) とし、前記膜の単位体積に対する前記中空粒子間の空隙の合計体積の割合を空隙率 Y (%) としたときに、 $X < Y$ の関係を満たす、
請求項 3 ~ 8 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

20

【請求項 10】

前記 X 及び前記 Y が、 $X < (100 - X - Y) < Y$ の関係を満たす、
請求項 9 に記載の光電変換装置。

【請求項 11】

前記膜が、前記固体物質で構成された粒子、及び、前記粒子を結合するバインダを含有する、
請求項 3 ~ 10 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

30

【請求項 12】

前記膜中の前記バインダの含有量が、前記固体物質の前記粒子 100 質量部に対して、7.0 質量部 ~ 30.0 質量部である、
請求項 11 に記載の光電変換装置。

【請求項 13】

前記バインダが、シロキサンを含有する、
請求項 11 または 12 に記載の光電変換装置。

【請求項 14】

前記バインダが、組成式 $[R^1(SiO_{1.5})_n]$ 、で表される T3 単位構造を有する物質を含有し、
前記 R¹ が、重合性基、水酸基、塩素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基および炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも一を表す、
請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

40

【請求項 15】

前記 R¹ が、アクリロイル基、メタクリロイル基、オキセタニル基及びエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも一の重合性基である、
請求項 14 に記載の光電変換装置。

【請求項 16】

前記二酸化ケイ素が、その表面に有機基および水酸基の少なくとも一を有する、

50

請求項 3 ~ 1.5 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

【請求項 17】

前記膜の前記マイクロレンズアレイ側の面よりも、前記膜の前記透光板側の面が平坦である、

請求項 1 ~ 1.6 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

【請求項 18】

前記マイクロレンズアレイが、樹脂材料を含有する、

請求項 1 ~ 1.7 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

【請求項 19】

前記膜の S A I C A S 法により測定した強度が、 $3.0 \text{ N/m} \sim 100.0 \text{ N/m}$ である 10

請求項 1 ~ 1.8 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

【請求項 20】

前記膜の S A I C A S 法により測定した強度が、 $3.0 \text{ N/m} \sim 25.0 \text{ N/m}$ である、

請求項 1.9 に記載の光電変換装置。

【請求項 21】

請求項 1 ~ 2.0 のいずれか一項に記載の光電変換装置と、

前記光電変換装置に光学像を形成するための光学系、前記光電変換装置を制御する制御装置、前記光電変換装置から出力される信号を処理する処理装置、前記光電変換装置を移動させる移動装置、および、前記光電変換装置から出力される信号に基づく情報を表示する表示装置からなる群から選択される少なくとも一と、
を備えることを特徴とする、機器。 20

【請求項 22】

光電変換装置であって、

複数の光電変換部、及び、前記複数の光電変換部の上に配されたマイクロレンズアレイを有する光電変換基板と、

前記マイクロレンズアレイを覆う透光板と、

前記マイクロレンズアレイと前記透光板との間に配された膜と、を備え、

前記膜は、複数の中空粒子を含有し、

前記膜の単位体積に対する前記複数の中空粒子内の空隙の合計体積の割合を空隙率 X (%) とし、前記膜の単位体積に対する前記中空粒子間の空隙の合計体積の割合を空隙率 Y (%) としたときに、 $X < Y$ の関係を満たす、
ことを特徴とする、光電変換装置。 30

【請求項 23】

前記 Y が $30.0\% \sim 80.0\%$ である、

請求項 22 に記載の光電変換装置。

【請求項 24】

前記 Y が $40.0\% \sim 70.0\%$ である、

請求項 23 に記載の光電変換装置。

【請求項 25】

前記 X 及び前記 Y が、 $X < (100 - X - Y) < Y$ の関係を満たす、

請求項 2.2 ~ 2.4 のいずれか一項に記載の光電変換装置。 40

【請求項 26】

前記 X 及び前記 Y の和 $(X + Y)$ が、 $65.0\% \sim 90.0\%$ である、

請求項 2.2 ~ 2.5 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

【請求項 27】

前記 X が $8.0\% \sim 32.0\%$ であり、前記 Y が $30.0\% \sim 80.0\%$ である、

請求項 2.2 ~ 2.6 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

【請求項 28】

前記 X が $12.0\% \sim 24.0\%$ であり、前記 Y が $40.0\% \sim 70.0\%$ である、 50

請求項 2 2 ~ 2 7 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

【請求項 2 9】

前記中空粒子内の前記空隙を囲む固体物質の主成分が、二酸化ケイ素である、
請求項 2 2 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

【請求項 3 0】

前記膜が、前記複数の粒子を結合するバインダを含有し、
前記バインダが、シロキサンを含有する、
請求項 2 9 に記載の光電変換装置。

【請求項 3 1】

前記中空粒子の一次粒子の個数平均粒径が、20 nm ~ 100 nm である、
請求項 2 2 ~ 3 0 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

10

【請求項 3 2】

前記中空粒子 1 個の空隙率 n_p が、30.0% ~ 70.0% である、
請求項 2 2 ~ 3 1 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

【請求項 3 3】

前記膜の膜厚が、500 nm ~ 2000 nm である、
請求項 2 2 ~ 3 2 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

【請求項 3 4】

前記単位体積は 1000 nm × 1000 nm × (厚さ方向) 100 nm である、
請求項 2 2 ~ 3 3 のいずれか一項に記載の光電変換装置。

20

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

図 1 は光電変換装置 100 の構成を示した断面図の一例である。

該光電変換装置 100 は、光電変換部 1 とマイクロレンズアレイ 2 を有する光電変換基板 3 と透光板 4 と機能膜 5 により構成される。機能膜 5 は後述するように光学のおよび / または機械的な様々な機能を有する多機能膜でありうる。機能膜 5 がとりわけ光学的特性に
優れる観点において、機能膜 5 を光学膜と称することができる。以下、特段の断りがな
限り、「膜」と記載した場合にはこの機能膜 5 を指すものとする。

30

図 1 では、機能膜 5 は、マイクロレンズアレイ 2 と透光板 4 との間に配され、マイクロ
レンズアレイ 2 の凹凸に沿った面と透光板 4 に沿った面とを有する。マイクロレンズアレイ
2 は複数のマイクロレンズが 2 次元状に配列されてなり、各々のマイクロレンズの幅は例
えば 0.5 μm ~ 10 μm、各々のマイクロレンズの高さは例えば 0.3 μm ~ 3 μm だ
る。そのため、マイクロレンズアレイ 2 の凹凸の高低差は例えば 0.3 μm ~ 3 μm だ
る。

該光電変換装置 100 は、機能膜 5 が光電変換基板 3 と透光板 4 との間に配置されている
キャビティレス構造であるため、光電変換基板 3 と透光板 4 の間が中空であるキャビティ
構造より、機械的強度に優れている。機能膜 5 が光電変換基板 3 と透光板 4 の間を充填す
るという観点で、機能膜 5 を充填膜と称することもできる。

40

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

中空粒子を含有する機能膜 5 の屈折率 n と空隙率 X (以下、単に X ともいう)、空隙率 Y
(以下、単に Y ともいう) の関係の一例を図 9 に示す。

50

図9中、N1は、屈折率1.25の中実粒子および/または空隙のみで機能膜5を構成した場合の機能膜5の中実粒子間の空隙率と機能膜5の屈折率nとの関係を示すと考えることができる。ここで、屈折率 $n_s = 1.46$ である外殻を有し、中空粒子内の空隙が所定の体積である場合、当該中空粒子1個の屈折率 n_p は1.25である中空粒子が存在するものと仮定する。そうすると、N1は、屈折率 $n_s = 1.46$ である外殻を有し、中空粒子1個の屈折率 $n_p = 1.25$ である中空粒子および/または中空粒子間の空隙のみで機能膜5を構成した場合の機能膜5の中実粒子間の空隙率と屈折率nの関係をも示していることになる。また、N2は、屈折率1.46の固体物質(例えば中実粒子)および/または空隙のみで機能膜5を構成した場合の機能膜5の中実粒子間の空隙率と機能膜5の屈折率nとの関係を示す。なお、当該構成はn、X及びYの関係を説明するための一例であり、本開示を何ら限定するものではない。

10

図9の関係N1は、屈折率1.25の中実粒子を用いて屈折率1.20の機能膜を得ようとする場合、中実粒子間の空隙率が y_2 であることを示している。また、関係N1は、屈折率1.25の中実粒子を用いて屈折率1.15の機能膜を得ようとする場合、中実粒子間の空隙率が y_1 であることを示している。また、図9は、屈折率1.46の固体物質(例えば中実粒子)を用いて屈折率1.20の機能膜を得ようとする場合、空隙率が $x_2 + y_2$ であることを示している。また、屈折率1.46の固体物質(例えば中実粒子)を用いて屈折率1.15の機能膜を得ようとする場合、空隙率が $x_1 + y_1$ であることを示している。

ここで、屈折率1.25の中実粒子を、これに等価とみなせる、粒子1個の屈折率 $n_p = 1.25$ である中空粒子で置き換えて屈折率1.20の機能膜を得ようとする場合、中空粒子内の空隙の合計体積は $(x_2 + y_2) - y_2 = x_2$ と見積もることができる。同様に、屈折率1.25の中実粒子を、これに等価とみなせる、粒子1個の屈折率 $n_p = 1.25$ である中空粒子で置き換えて屈折率1.15の機能膜を得ようとする場合、中空粒子内の空隙の合計体積は $(x_1 + y_1) - y_1 = x_1$ と見積もることができる。

20

図9において中空粒子1個の屈折率 $n_p = 1.25$ である中空粒子を含む機能膜の屈折率が1.20を示す場合、 $x_2 > y_2$ となっている。これに対して、図9において中空粒子1個の屈折率 $n_p = 1.25$ である中空粒子を含む機能膜の屈折率が1.15を示す場合、 $x_1 < y_1$ となっている。このように、 $x_2 > y_2$ ($X > Y$)よりも $x_1 < y_1$ ($X < Y$)とする方が、機能膜の屈折率が低くなるということが理解されよう。

30

図9によれば、例えば機能膜5の屈折率nを1.20とする場合、当該中空粒子のみで構成された機能膜5であれば y_2 (%)の空隙率で足りるが、当該中実粒子のみで構成された機能膜5の場合は $y_2 + x_2$ (%)の空隙率が必要となる。すなわち、この場合、 $y_2 + x_2$ (%)と y_2 (%)の差 x_2 が、上記空隙率Xであり、該 y_2 が上記空隙率Yとなる。

また、図9によれば、Xが大きくなると、Yが小さくなり、その結果、 $X + Y$ の値は小さくなり、nは高くなるということがわかる。このことは、中空粒子が密に配置されると、中空粒子の間に存在する空隙の体積分率が減少し、空気よりも高い屈折率を有する成分である外殻の体積分率が大きくなるため、機能膜5の屈折率が高くなるということを意味している。

40

一方、図9の $y_2 + x_2$ と $y_1 + x_1$ とを対比すると明らかなように、Xを小さくすると、Yが大きくなり、その結果、 $X + Y$ の値は大きくなり、nは低くなるということがわかる。このことは、中空粒子が疎に配置されると、中空粒子の間に存在する空隙の体積分率が増加し、外殻の体積分率が小さくなるため、機能膜5の屈折率が低くなるということを意味している。

すなわち、機能膜5の屈折率をより低くするためには、 Y / X を大きくするとよい。

具体的には、 $Y / X > 1$ つまり $X < Y$ の関係を満たしていることが好ましい。

また、該X及び該Yは、 $X < (100 - X - Y) < Y$ の関係を満たすことが好ましい。

機能膜5は、固体物質で構成された粒子、及び、高強度化のため、該粒子を結合するバインダを含有してもよい。

50

バインダを使用した場合、機能膜 5 中に含まれる固体は、中空粒子の外殻とバインダであり、機能膜 5 の単位体積に対する固体の体積分率は $(100 - X - Y)$ (%) で表される。

$X < (100 - X - Y)$ の関係を満たす場合、機能膜 5 の強度がより向上する。一方、 $(100 - X - Y) < Y$ の関係を満たす場合、機能膜 5 の屈折率がより低くなる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

10

【0060】

光ラジカル重合開始剤としては以下のものが挙げられる。

例えば、2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2 - (o - フルオロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、2 - (o - 又は p - メトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体等の置換基を有してもよい 2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体；ベンゾフェノン、N, N' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N, N' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4 - メトキシ - 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1, 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノ - プロパン - 1 - オン等のアミノ芳香族ケトン誘導体；2 - エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2 - t - プチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2 - ベンズアントラキノン、2, 3 - ベンズアントラキノン、2 - フェニルアントラキノン、2, 3 - ジフェニルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - メチルアントラキノン、1, 4 - ナフトキノン、9, 10 - フェナンタラキノン、2 - メチル - 1, 4 - ナフトキノン、2, 3 - ジメチルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル誘導体；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、プロピルベンゾイン等のベンゾイン誘導体；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；9 - フェニルアクリジン、1, 7 - ビス(9, 9' - アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体；N - フェニルグリシン等の N - フェニルグリシン誘導体；アセトフェノン、3 - メチルアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体；チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビス - (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド誘導体；1, 2 - オクタンジオン、1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム)等のオキシムエステル誘導体；キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられるが、これらに限定はされない。

光ラジカル重合開始剤の市販品としては、I r g a c u r e 1 8 4、3 6 9、6 5 1、5 0 0、8 1 9、9 0 7、7 8 4、2 9 5 9、C G I - 1 7 0 0、- 1 7 5 0、- 1 8 5 0、C G 2 4 - 6 1、D a r o c u r 1 1 7 3、L u c i r i n T P O、L R 8 8 9 3、L

50

R 8 9 7 0 (以上、B A S F製、「D a r o c u r」及び「L u c i r i n」は登録商標)、エベクリル P 3 6 (U C B製)等が挙げられるが、これらに限定はされない。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 9】

バインダを含有し、固体物質で構成された粒子がバインダで結合された結合体を含有する膜の他の構造を、図 1 0 を用いて説明する。

10

図 1 0 に、固体物質で構成された粒子(例えば、中空粒子)とバインダを含有する膜の模式図を示す。表面積が小さく、中空粒子同士の接点が少ない中空粒子 3 0 9 を含む膜に、バインダ 3 0 8 を導入し、バインダ 3 0 8 と中空粒子 3 0 9 とが結合体を形成すると、中空粒子同士の接点に位置するバインダ 3 0 8 が中空粒子 3 0 9 同士の結着に寄与するため、膜の強度が向上する。

一方、バインダの含有量が過剰であると、中空粒子 3 0 9 の結着に寄与しないバインダが増加する。このようなバインダは、機能膜 5 の

強度の向上に寄与しないどころか、機能膜 5 の屈折率 n が高くなる要因となり得る。したがって、機能膜 5 中のバインダの含有量は多すぎないことが好ましく、上述の通り、 $(100 - X - Y) < Y$ の関係を満たすことが好ましい。

20

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 8 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 8 4】

< 例 0 2 - 1、0 2 - 2、及び 3 2 - 1 ~ 3 2 - 4 >

例 0 1 - 1 において、A E R O S I L 2 0 0 の固形分濃度、分散時間、スピンコート条件を表 1 - 1、1 - 5 の記載に変更する以外は同様にした。

【手続補正 7】

30

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 9 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 9 8】

< (例 I I - 7) 塗工液 7 の調製 >

フュームドシリカ粒子と鎖状シリカ粒子の固形分質量比は、9 . 0 : 1 . 0 としたこと以外、塗工液の調製方法は例 I I - 6 と同様に行った。

< (例 I I - 8) 塗工液 8 の調製 >

フュームドシリカ粒子と鎖状シリカ粒子の固形分質量比は、8 . 5 : 1 . 5 としたこと以外、塗工液の調製方法は例 I I - 6 と同様に行った。

40

< (例 I I - 9) 塗工液 9 の調製 >

フュームドシリカ粒子と鎖状シリカ粒子の固形分質量比は、9 . 7 5 : 0 . 2 5、2 種の粒子総量とシルセスキオキサンの固形分質量比は、1 0 : 2 . 2 5 としたこと以外、塗工液の調製方法は例 I I - 6 と同様に行った。

< (例 I I - 1 0) 塗工液 1 0 の調製 >

2 種類の粒子総量とシルセスキオキサンの固形分質量比は、1 0 : 2 . 2 5 としたこと以外、塗工液の調製方法は例 I I - 6 と同様に行った。

< (例 I I - 1 1) 塗工液 1 1 の調製 >

例 I I - 1 のフュームドシリカ粒子を鎖状シリカ粒子に変えた以外、塗工液の調製方法は

50

例 I I - 1 と同様に行った。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0104

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0104】

< 膜の空隙率の算出方法 >

膜における、空隙率 X (%) 及び空隙率 Y (%) の算出は、下記の通り行った。

まず、基材上に形成した膜に、Model 681 イオンビームコーター IBC (Gaan 10
n 製) を用いてカーボン膜をコートした後、収束イオンビーム加工装置 (FIB-SM、
FEI 製、Nova 600) 内で、イオンビームによる断面出し加工 (30 kV - .1 n
A) を行った後、走査型電子顕微鏡 (以降、SEM という) により加速電圧 2 kV で SE
M 画像を取得した。

SEM 画像の観察倍率は、少なくとも厚み方向には膜全体をカバーし、かつ、例えば、空
粒子の一つ一つの形状が判別できる倍率とした。具体的には、5 万倍から 20 万倍程度と
した。

また、膜の単位体積は、1000 nm × 1000 nm × (厚さ方向) 100 nm とした。
取得した断面 SEM 像における空隙率の算出には、グレースケール画像の二値化により中
空粒子と、中空粒子の間の空隙とを区分して、各領域の面積計算を行った。画像処理は、 20
画像解析ソフトウェア Image J (NIH Image、<https://imagej.nih.gov/ij/> より入手可能) を用いた。

具体的には、求めた中空粒子の面積 A (%) に、中空粒子の全体積に対する内部の空隙の
体積分率 V_a をかけたものが、空隙率 X (%) であり、 $X = A \times V_a$ とした。また、
空隙率 Y (%) は、 $Y = 100 - A$ とした。

30

40

50