

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2023-160441  
(P2023-160441A)

(43)公開日 令和5年11月2日(2023.11.2)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
B 3 2 B	5/18 (2006.01)	B 3 2 B	5/18	1 0 1	2 K 0 0 9
B 3 2 B	9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00	A	4 F 1 0 0
G 0 2 B	1/115(2015.01)	G 0 2 B	1/115		4 M 1 1 8
G 0 2 B	1/118(2015.01)	G 0 2 B	1/118		5 C 1 2 2
G 0 2 B	1/11 (2015.01)	G 0 2 B	1/11		
審査請求 未請求 請求項の数 31 O L (全34頁) 最終頁に続く					
(21)出願番号	特願2022-70826(P2022-70826)		(71)出願人	000001007	
(22)出願日	令和4年4月22日(2022.4.22)			キヤノン株式会社	
				東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
			(74)代理人	100126240	
				弁理士 阿部 琢磨	
			(74)代理人	100124442	
				弁理士 黒岩 創吾	
			(72)発明者	大内 駿	
				東京都大田区下丸子3丁目30番2号キ	
				ヤノン株式会社内	
			Fターム(参考)	2K009 AA02 BB02 CC03 CC06	
				CC09 DD02 EE02 EE05	
				4F100 AA01B AA06B AA20 AA	
				20B	
				AA21D AB11 AG00 AH0	
				最終頁に続く	

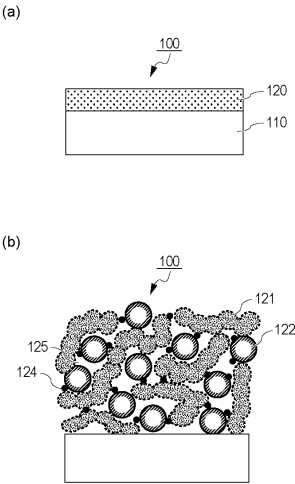
(54)【発明の名称】 無機粒子を含む多孔質層を有する物品および無機粒子を含む多孔質層を形成するための塗工液

(57)【要約】

【課題】 膜厚によらず割れの発生が抑制された多孔質層を有する物品を提供する。

【解決手段】 基材と、前記基材の上に設けられた、無機バインダーで結着された複数の無機粒子を含む多孔質層と、を備え物品であって、前記複数の無機粒子が、鎖状粒子と前記鎖状粒子以外の粒子とを含み、前記複数の無機粒子に対する前記鎖状粒子の体積比率が55%以上95%以下であることを特徴とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材と、前記基材の上に設けられた、無機バインダーで結着された複数の無機粒子を含む多孔質層と、を備える物品であって、

前記複数の無機粒子が、鎖状粒子と前記鎖状粒子以外の粒子とを含み、前記複数の無機粒子に対する前記鎖状粒子の体積比率が 55% 以上 95% 以下であることを特徴とする物品。

## 【請求項 2】

前記複数の無機粒子が、前記鎖状粒子以外の粒子として、中空粒子、繭型粒子、中実粒子からなる群より選択される少なくとも 1 種類を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

10

## 【請求項 3】

前記複数の無機粒子が、前記鎖状粒子以外の粒子として中空粒子を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の物品。

## 【請求項 4】

前記複数の無機粒子が、酸化ケイ素、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウムの中からなる群より選択される少なくとも 1 種類の粒子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

## 【請求項 5】

前記複数の無機粒子が、酸化ケイ素粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

20

## 【請求項 6】

前記無機バインダーが酸化ケイ素化合物であることを特徴とする請求項 5 に記載の物品。

## 【請求項 7】

前記多孔質層の膜厚が 300 nm 以上 5000 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

## 【請求項 8】

多孔質層 120 の膜厚の半分よりも基材に近い側の領域と、膜厚の半分よりも基材から離れた側の領域との屈折率差が 0.01 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

30

## 【請求項 9】

前記多孔質層の屈折率が 1.15 以上 1.30 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

## 【請求項 10】

前記基材と前記多孔質層との間に中間層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

## 【請求項 11】

前記中間層が、複数の無機化合物層の積層体または表面に凹凸を有するポリマー層であることを特徴とする請求項 10 に記載の物品。

40

## 【請求項 12】

前記多孔質層の前記基材とは反対側の表面に、機能層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

## 【請求項 13】

前記機能層が、両イオン性親水基を有するポリマーを含む層であることを特徴とする請求項 12 に記載の物品。

## 【請求項 14】

前記機能層が、フッ素ポリマーを含む層、フルオロシラン単分子層、酸化チタン粒子を含む層のいずれかの層であることを特徴とする請求項 12 に記載の物品。

## 【請求項 15】

50

前記基材が光電変換部とマイクロレンズアレイとを有し、前記多孔質層の前記基材とは反対側の面に透光板を有することを特徴とする請求項 1 に記載の物品。

【請求項 1 6】

前記多孔質層の屈折率が、前記マイクロレンズアレイを構成するマイクロレンズの屈折率より低いことを特徴とする請求項 1 5 に記載の物品。

【請求項 1 7】

前記多孔質層の膜厚が、300nm～5000nmであることを特徴とする請求項 1 5 に記載の物品。

【請求項 1 8】

前記多孔質層の膜厚が、前記マイクロレンズアレイの凹凸の高低差の2倍以上であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の物品。 10

【請求項 1 9】

前記多孔質層と前記マイクロレンズアレイとの間に、反射防止層を有することを特徴とする請求項 1 5 に記載の物品。

【請求項 2 0】

筐体と、該筐体内に複数のレンズからなる光学系と、該光学系を通過した光を受光する撮像素子と、を備える撮像装置であって、

前記複数のレンズの少なくとも1つが、請求項 1 から 1 4 のいずれか 1 項に記載の物品であることを特徴とする撮像装置。

【請求項 2 1】

20

筐体と、該筐体内に複数のレンズからなる光学系と、該光学系を通過した光を受光する撮像素子と、を備える撮像装置であって、

前記撮像素子が、請求項 1 5 から 1 9 のいずれか 1 項に記載の物品であることを特徴とする撮像装置。

【請求項 2 2】

複数の無機粒子と、無機バインダーとなる成分と、有機溶媒と、を含む塗工液であって、

前記複数の無機粒子が、鎖状粒子と前記鎖状粒子以外の粒子とを含み、前記複数の無機粒子に対する前記鎖状粒子の体積比率が55%以上95%以下であり、

前記有機溶媒の30質量%以上80質量%以下が炭素数4以上6以下の水酸基を有する水溶性溶媒である、ことを特徴とする塗工液。 30

【請求項 2 3】

前記炭素数4以上6以下の水酸基を有する水溶性溶媒として、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、イソプロポキシエタノール、ブトキシエタノール、1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、3-メトキシ-1-ブタノールからなる群より選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項 2 2 に記載の塗工液。

【請求項 2 4】

前記鎖状粒子は複数の一次粒子が結着した二次粒子であり、

前記鎖状粒子の平均粒子径が、一次粒子の平均粒子径の3倍以上10倍以下であることを特徴とする請求項 2 2 に記載の塗工液。 40

【請求項 2 5】

前記一次粒子の平均粒子径が、8nm以上20nm以下であることを特徴とする請求項 2 4 に記載の塗工液。

【請求項 2 6】

前記鎖状粒子以外の粒子として中実粒子、中空粒子、繭型粒子、中実粒子からなる群より選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項 2 2 に記載の塗工液。

【請求項 2 7】

前記鎖状粒子以外の粒子として、平均粒子径が15nm以上300nm以下の中空粒子を含むことを特徴とする請求項 2 2 に記載の塗工液。

【請求項 2 8】

50

前記複数の無機粒子が、酸化ケイ素、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウムの中からの群より選択される少なくとも１種類の粒子を含むことを特徴とする請求項２２に記載の塗工液。

【請求項２９】

前記無機粒子が酸化ケイ素の粒子であり、無機バインダーとなる成分が酸化ケイ素化合物であることを特徴とする請求項２２に記載の塗工液。

【請求項３０】

前記無機バインダーとなる成分の含有量が、前記塗工液に含まれている固形成分に対して０．２質量部以上２０質量部以下であることを特徴とする請求項２２に記載の塗工液。

【請求項３１】

基材の上に塗工液を塗布する工程と、前記塗工液が塗布された基材を乾燥および／または焼成する工程と、と有し、

前記塗工液が請求項２２から３０のいずれか一項に記載の塗工液であることを特徴とする物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、無機粒子を含む多孔質層を有する物品、および無機粒子を含む多孔質層を形成するための塗工液に関する。

【背景技術】

【０００２】

屈折率が低い膜として、粒子を含む多孔質膜が知られている。鎖状や中空の粒子を含有させて膜内に空隙を形成することで、膜全体の屈折率を下げるができる。粒子を含む多孔質膜の形成には、粒子を含む塗工液を塗布して乾燥させる手法が広く用いられている。

【０００３】

粒子を含む塗工液を用いて多孔質膜を形成する方法では、塗工液に含まれる溶媒を乾燥させる工程が行われるが、この工程で膜内に応力が生じる。膜厚が１．０μm以上の多孔質膜を形成しようとする、と、応力が大きくなり、多孔質膜に割れが発生する。この課題を解決するため、特許文献１では、酸化ケイ素の粒子どうしを結着するバインダーに柔軟なエポキシ樹脂を用い、膜厚が厚くても割れが生じにくい多孔質膜を実現している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開２０１８－１４５３３９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

ところが、特許文献１の膜は、酸化ケイ素よりも屈折率の高いエポキシ樹脂をバインダーとして含むため、全体として屈折率が高くなってしまい、低屈折率膜としての性能が低下してしまう。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明は上記課題を鑑みてなされたものであり、膜厚によらず割れの発生が抑制された多孔質層を有する物品を提供するものである。

【０００７】

本発明にかかる物品は、基材と、前記基材の上に設けられた、無機バインダーで結着された複数の無機粒子を含む多孔質層と、を備える物品であって、前記複数の無機粒子が、鎖状粒子と前記鎖状粒子以外の粒子とを含み、前記複数の無機粒子に対する前記鎖状粒子の体積比率が５５％以上９５％以下であることを特徴とする。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明にかかる塗工液は、複数の無機粒子と、無機バインダーとなる成分と、有機溶媒と、を含み、前記複数の無機粒子が、鎖状粒子と前記鎖状粒子以外の粒子とを含み、前記複数の無機粒子に対する前記鎖状粒子の体積比率が 5 5 % 以上 9 5 % 以下であり、前記有機溶媒の 3 0 質量 % 以上 8 0 質量 % 以下が炭素数 4 以上 6 以下の水酸基を有する水溶性溶媒である、ことを特徴とする。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明によれば、膜厚によらず割れの発生が抑制された多孔質層を有する物品を提供することが可能となる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 ( a ) は本発明にかかる物品の構成例を示す概略断面図であり、 ( b ) は多孔質層を部分的に拡大した図である。

【 図 2 】 ( a ) ~ ( c ) は本発明にかかる物品の変形例を示す概略図である。

【 図 3 】 本発明にかかる物品の一例であるレンズフィルターの構成例を示す図である。

【 図 4 】 ( a ) は本発明にかかる物品の例として光電変換装置の構成例であり、 ( b ) は変形例を示す図である。

【 図 5 】 本発明にかかる物品を用いた光学機器の一例である撮像装置の概略図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明にかかる、多孔質層を有する物品について説明した後、多孔質層を形成するための塗工液およびそれを用いて多孔質層を形成する方法について説明する。

## 【 0 0 1 2 】

## 〔 多孔質層を有する物品 〕

本発明にかかる物品が有する多孔質層は、屈折率が低く耐擦傷性に優れる上に、膜厚を厚くすることが可能である。例えば、多孔質層の空隙率や膜厚を、所望の反射防止性および / または防曇性の達成に必要な範囲に設計すれば、様々な物品を実現することができる。

## 【 0 0 1 3 】

## &lt; 第 1 の実施形態 &gt;

図 1 ( a ) は、本発明にかかる物品 1 0 0 の構成例を示す模式図である。図 1 ( a ) の物品 1 0 0 は、基材 1 1 0 と、基材 1 1 0 の上に設けられた無機粒子を含む多孔質層 1 2 0 と、を有している。本実施形態にかかる物品 1 0 0 は、レンズ、ミラー、フィルター、機能性フィルム等であり、設計に応じて、多孔質層 1 2 0 が反射防止膜および / もしくは防曇膜等として機能する。

## 【 0 0 1 4 】

## ( 基材 )

基材 1 1 0 の材質には、ガラス、セラミックス、樹脂、金属、半導体などを用いることができる。また、その形状は限定されることはなく、平板、凹面や凸面を有する曲面形状、フィルムなどであっても良い。光学用途に用いる場合は、4 0 0 n m 以上 7 0 0 n m 以下の波長域における光透過率が 9 0 % 以上、より好ましくは 9 5 % 以上の透光性基材を用いるとよい。

## 【 0 0 1 5 】

ガラスやセラミックスの組成は特に限定されるものではない。例えば、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化ランタン、酸化ガドリニウム、酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ホウ素、酸化アルミニウムなどが挙げられる。基材 1 1 0 は、研削研磨、モールド成形、フロート成形など公知の方法で作製することができる。

## 【 0 0 1 6 】

樹脂としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、PET（ポリエチレンナフタレート）、PP（ポリプロピレン）、PMMA（ポリメチルメタクリレート、アクリル樹脂）、トリアセチルセルロース、PC（ポリカーボネート）、シクロオレフィンポリマー、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。熱硬化性樹脂としては、ポリイミド、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

【0017】

金属としては、1種類の金属元素からなるものや2種類以上の元素を含む合金を用いることができる。

【0018】

半導体としてはシリコンが挙げられる。

【0019】

（多孔質層）

図1（b）は、部分的に拡大した多孔質層120の一例である。多孔質層120は、複数の無機粒子として、鎖状粒子121と該鎖状粒子以外の粒子122とを含んでいる。複数の無機粒子どうしは、無機バインダー124で互いに結着されており、無機粒子間には空隙125が形成されている。鎖状粒子とは、複数の中実の一次粒子が結着して、直線状または屈曲しながら連なった二次粒子を指す。

【0020】

多孔質層120を反射防止膜および/あるいは防曇膜として機能させるためには、屈折率が1.3以下であるのが好ましい。屈折率が1.3を超えると、層内に含まれる空隙が少ないために、空気と基材110の屈折率差を十分に低減できず反射防止性能が低くなったり、十分な吸湿量が得られず防曇性能が低くなったりしてしまう。多孔質層120の屈折率を空気の屈折率1.0まで低減することはできないため、多孔質層120の屈折率は1.15以上1.30以下が好ましく、1.18以上1.25以下がより好ましく、1.18以上1.23以下がさらに好ましい。

【0021】

多孔質層120の屈折率は、多孔質層120に含まれる無機粒子および無機バインダー124の材質と、空隙125の量（空隙率）によって調整することができ、空隙率は、無機粒子の大きさや形状で調整することができる。

【0022】

多孔質層120の膜厚は、多孔質層120の屈折率（空隙率）と、反射を防止する光の波長あるいは所望する防曇性能と、に基づいて設計される。物品100の用途次第では、多孔質層120の膜厚を1000nm以上とする必要があり、膜厚を1000nm以上にしても割れを生じさせないためには、多孔質層120の内部応力をできるだけ低減しなければならない。

【0023】

多孔質層120の内部応力は、多孔質層120の膜密度が高くなりすぎることと、膜厚方向に膜密度むらが存在することによって生じやすくなると考えられる。

【0024】

本発明では、膜厚を厚くしても割れが生じにくい多孔質層120を実現するため、多孔質層120を構成する複数の無機粒子に鎖状粒子を所定量含ませ、さらに鎖状粒子以外の粒子を含ませることで、多孔質層120の膜密度の上昇を抑制している。さらに、多孔質層を形成するための塗工液を工夫して、多孔質層120の膜厚方向の膜密度むらを抑制している。多孔質層を形成するための塗工液については後述する。本発明を用いても、多孔質層120の膜厚が5000nmを超えると、割れが発生しやすくなる傾向がみられる。本発明にかかる物品の多孔質層120の膜厚は、5000nm以下が好ましく、3000nm以下がより好ましい。

【0025】

無機粒子には、可視光域の少なくとも一部における屈折率が1.5未満の無機化合物の

10

20

30

40

50

粒子が用いられる。具体的には、酸化ケイ素、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の粒子が好ましく、入手のしやすさを考慮すると、酸化ケイ素の粒子が特に好ましい。多孔質層に含まれる無機粒子の組成は、孔質層の断面を、エネルギー分散型X線分析(EDX)を用いて分析し、特定することができる。

#### 【0026】

膜厚を厚くしてもクラックが生じにくい多孔質層120を実現するには、孔質層20に含まれる無機粒子に対する鎖状粒子121の体積比率を、55%以上95%以下とするとよい。より好ましくは、60%以上95%以下である。無機粒子に対する鎖状粒子121の体積比率は以下の方法で算出することができる。多孔質層120の断面を透過型電子顕微鏡にて撮像し、所定の面積において、無機粒子が占める面積に対する鎖状粒子121が占める面積の割合を算出する。これを5か所以上の領域について行い、それらの平均値を、無機粒子に対する鎖状粒子121の体積比率とする。透過型電子顕微鏡にて撮像する多孔質層の断面の面積は、 $0.2\mu\text{m}^2$ 以上とするのが好ましい。本手法は5か所以上の断面面積での平均値であるため、面積比ではあるものの実際の体積比率とほぼ同じ値を得ることができる。多孔質層120を構成する無機粒子が鎖状粒子と鎖状粒子以外の粒子を含み、鎖状粒子の体積比率が上記範囲であることにより、鎖状粒子121の間に鎖状粒子以外の鎖状粒子122が入り込んで無機粒子の配列が適度に乱れる。その結果、単一の粒子からなる多孔質層よりも多くの空隙が無機粒子間に形成されるため、膜密度が高くなりすぎるのが抑制され、多孔質層内に生じる応力を低減することができる。鎖状粒子と鎖状粒子以外の粒子を含む多孔質層120は、低屈折率化と耐擦傷性とを両立させる効果も有する。

10

20

#### 【0027】

多孔質層120の反射防止性能を重視する場合、層内に光散乱が生じない程度の空隙が形成されるのが好ましい。無機粒子に対する鎖状粒子121の体積比率は、好ましくは55%以上92%以下であり、さらに好ましくは60%以上90%以下である。

#### 【0028】

多孔質層120の防曇性能を重視する場合、多孔質層120中に含まれる空隙の量が多いほど、吸湿量が増えるため好ましい。無機粒子に対する鎖状粒子121の体積比率は好ましくは65%以上95%以下であり、さらに好ましくは70%以上95%以下である。

#### 【0029】

鎖状粒子を構成する一次粒子は、真球状でも繭型や俵型であっても良いが、繭型或いは俵型が特に好ましく、短径が8nm以上20nm以下で長径が短径の1.5倍以上3.0倍以下の粒子が特に好ましい。

30

#### 【0030】

鎖状粒子の太さは、一次粒子1個の平均粒子径dに相当している。一次粒子1個の平均粒子径dは、多孔質層の断面を透過型電子顕微鏡で撮像した画像から、複数の一次粒子のフェレ径を算出し、その平均値として求めることができる。

#### 【0031】

一次粒子の平均粒子径dは、8nm以上20nm以下が好ましい。平均粒子径dが8nm未満であると、粒子によって形成される多孔質層中の空隙の表面積が増え過ぎてしまい、雰囲気中の水分や化学物質が取り込まれ、多孔質層の光学特性が変化してしまう恐れがある。平均粒子径が20nmを超えると、多孔質層を形成する塗工液において、鎖状粒子の溶媒への分散が不安定になり塗工性が悪化して、均一な物性の多孔質層が得られなくなる懸念が生じる。

40

#### 【0032】

鎖状粒子の平均粒子径は、一次粒子の平均粒子径の3倍以上10倍以下が好ましく4倍以上8倍以下がより好ましい。鎖状粒子の平均粒子径が一次粒子の平均粒子径の3倍未満であると、無機粒子間に形成される空隙の量が減り、屈折率を十分に低減することができない可能性がある。鎖状粒子の平均粒子径が一次粒子の平均粒子径の10倍を超えると、平均空隙径が大きくなり過ぎて光の散乱が発生し、透光性が損なわれるおそれがある。ま

50

た、塗工液の粘度が高くなり、塗工性やレベリング性が悪化してしまう。ここでいう平均孔径とは、無機粒子間に形成される空隙がつながってできる空隙の平均径のことで、公知の窒素ガス吸着法によって求めることができる。

【 0 0 3 3 】

鎖状粒子の平均粒子径は、二次粒子のフェレ径に相当しており、透過型電子顕微鏡の像から、少なくとも50個以上の鎖状粒子についてフェレ径を算出し、その平均値として求めることができる。

【 0 0 3 4 】

図1(b)の多孔質層120は、鎖状粒子以外の粒子122として中空粒子を含む例である。鎖状粒子以外の粒子122が中空粒子の場合、粒子間に形成される空隙以外に、多孔質層120に空隙を含ませることができるため、屈折率を低減しやすく特に好ましい。

10

【 0 0 3 5 】

鎖状粒子以外の粒子122には、中空粒子の他にも、繭型、球状、円盤型、棒状、針状、角型などの鎖状以外の形状のものを用いることができる。鎖状粒子以外の粒子122は1種類の粒子である必要はなく、複数種類の粒子を組み合わせる用いることができる。多孔質層120に含まれる鎖状粒子以外の粒子122の種類が増えるほど、無機粒子間に形成される空隙を増やすことができ、多孔質層120の内部応力をより緩和することができる。

【 0 0 3 6 】

中空粒子の平均粒子径は15nm以上300nm以下が好ましく、30nm以上80nm以下がより好ましい。平均粒子径が15nm未満の場合、粒子を安定的に製造することが難しい。平均粒子径が300nmを超えると、粒子間に大きなボイドが発生しやすく、無機粒子による散乱が発生する傾向がある。

20

【 0 0 3 7 】

中空粒子の平均粒子径とはフェレ径である。このフェレ径は、多孔質層120に含まれる中空粒子を、透過型電子顕微鏡から得られた像を画像処理して測定することができる。画像処理方法としては、ImageJ(NIH社製)など市販の画像処理を用いることができる。所定の画像領域において、必要に応じて適宜コントラスト調整を行い、粒子測定によって各粒子のフェレ径を測定し、複数の粒子の平均値を算出して求めることができる。

30

【 0 0 3 8 】

中空粒子のシェルの厚みは、平均粒子径の10%以上50%以下、好ましくは20%以上35%以下である。シェルの厚みが10%未満であると粒子自体の強度が不足してしまう。シェルの厚みが50%を超えると、粒子が占める体積に対する空隙の割合が小さくなり、屈折率を下げる効果が低減する。中空粒子のシェルの厚みは、透過型電子顕微鏡像から測定することができる。

【 0 0 3 9 】

鎖状粒子以外の粒子122が中実粒子の場合、平均粒子径は、10nm以上300nm以下が好ましく、10nm以上150nm以下がより好ましく、10nm以上100nm以下がさらに好ましい。平均粒子径が10nm未満だと、多孔質層120の内部応力を緩和する効果が低減してしまい、平均粒子径が300nmを超えると、散乱が増えてしまう。中実粒子の平均粒子径も、中空粒子と同様に、複数の粒子のフェレ径の平均値として測定することができる。

40

【 0 0 4 0 】

無機粒子どうしを結着する無機バインダー124は、無機粒子と同質の無機材料が好ましい。無機粒子と同質の無機材料を用いれば、材料どうしの親和性が高くなり、少量で強い結着力が得られる。その結果、樹脂バインダーを用いるよりも低い屈折率を実現することができる。

【 0 0 4 1 】

鎖状粒子121、鎖状粒子以外の鎖状粒子122が酸化ケイ素粒子の場合、無機バイン

50

ダー１２４は酸化ケイ素化合物が好ましい。酸化ケイ素化合物として好ましい例は、ケイ酸エステルを加水分解および縮合させることにより得られる、酸化ケイ素オリゴマーの硬化物である。

【００４２】

多孔質層中の無機バインダー１２４の含有量は、無機成分全体の０．２質量部以上２０質量部以下が好ましく、１質量部以上１０質量部以下がより好ましい。無機バインダー１２４の含有量が無機粒子に対して０．２質量部より少ないと、無機粒子どうしの結着が弱くなり、耐擦傷性の低い膜になってしまう。また、無機バインダー１２４の含有量が２０質量部より多い場合は、多孔質層１２０を形成する際に、塗工液中の無機バインダーとなる成分が無機粒子の配列を乱して得られる膜の可視光における散乱を悪化させたり、屈折率を上昇させたりする傾向がある。

10

【００４３】

図１（ａ）の物品１００の変形例を図２（ａ）～（ｃ）に示す。必要に応じて、図２（ａ）に示すように、多孔質層１２０の基材１１０とは反対側の表面に防汚層や親水層などの機能層１３０を設けても良い。防汚層としては、フッ素ポリマーを含む層、フルオロシラン単分子層、酸化チタン粒子を含む層などが挙げられる。親水層には親水性ポリマー層が好ましく、スルホベタイン基、カルボベタイン基、ホスホルコリン基などの両イオン性親水基を有するポリマーを含む層が特に好ましい。

【００４４】

また、図２（ｂ）に示すように、基材１１０と粒子を含む多孔質層１２０との間に中間層１４０を設けても良い。中間層１４０を設けることにより、基材１１０から多孔質層１２０に不純物が拡散するのを抑制したり、物品１００の反射防止性能を高めたりすることが可能となる。中間層１４０の材料は目的に応じて選択すればよいが、酸化物や窒化物などの無機化合物層やポリマー層などが挙げられ、これらの単層でもよいし、複数種類の層が積層された積層体でも良い。

20

【００４５】

物品１００の反射防止性能を高めるための中間層１４０としては、相対的に屈折率の高い高屈折率層と、相対的に屈折率の低い低屈折率層と、が交互に積層された積層体が好ましい。高屈折率層には屈折率が１．４以上のものが好ましく、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ハフニウムからなる群より選択されるいずれか一種を含有する層が好ましい。低屈折率層には屈折率が１．４未満のものが好ましく、酸化ケイ素、フッ化マグネシウムからなる群より選択されるいずれか一種を含有する層が好ましい。中間層１４０は平坦なものに限らず、凹凸を有するものでも良い。凹凸を有する中間層１４０としては柱状あるいは錐状の凸部または凹部が周期的に二次配列されたポリマー層を設ける構成も、反射防止性能を高めることが可能である。

30

【００４６】

図２（ｃ）に示すように、機能層１３０と中間層１４０を組み合わせて設けてもよい。

【００４７】

物品１００を透光性の光学物品として用いる場合は、多孔質層１２０の４００ｎｍ以上７００ｎｍ以下の波長域における平均透過率は、９０．０％以上が好ましく、９５．０％がより好ましく、９９．０％以上がさらに好ましい。平均透過率が９０．０％より小さいと、光の透過が十分でないため、光学用途には適さない。多孔質層１２０の膜厚は、３００ｎｍ以上５０００ｎｍ以下が好ましい。

40

【００４８】

また、多孔質層１２０の膜厚を厚くすることができるため、本発明にかかる物品１００の具体例としては、防曇性が必要なレンズフィルターが挙げられる。レンズフィルターは、防曇性の他に、レンズを保護したり、用いる基材が有する性能に応じて、得られる画像にソフト、色調変化、偏光、減光などの効果を与えたりする機能が付与される。図３にレンズフィルターの構成例を示す。

【００４９】

50

レンズフィルター 300 は、交換レンズの筐体に装着するためのネジ山やバヨネット式マウントなどの装着部 303 が設けられた枠体 301 に、例えば図 1 や 2 に記載の構成を有するフィルター物品 302 がはめこまれた構造を有している。フィルター物品 302 には、枠体 301 の装着部 303 が設けられた側の面に多孔質層 120 が設けられており、レンズフィルター 300 を交換レンズの筐体に装着したときに、多孔質層 120 は光入射面とは反対側（筐体内部）に位置するようになっている。急激な温度変化に曝されると、筐体内の水分が多孔質層 120 の空隙内に吸着され、レンズフィルターの曇りを抑制することができる。

#### 【0050】

##### [ 塗工液 ]

続いて、多孔質層 120 を形成するための塗工液について説明する。

#### 【0051】

塗工液は、多孔質層を構成する複数の無機粒子および無機バインダーとなる成分と、有機溶媒と、を含み、複数の無機粒子が、鎖状粒子と前記鎖状粒子以外の粒子とを含んでおり、複数の無機粒子に対する鎖状粒子の体積比率が 55% 以上 95% 以下である。以下、すでに説明済の事項と重複する点については、説明を省略する場合がある。

#### 【0052】

##### （無機粒子）

塗工液は、複数の無機粒子を含んでおり、複数の無機粒子には、鎖状粒子 121 と鎖状粒子以外の粒子 122 とが含まれている。

#### 【0053】

鎖状粒子 121 の太さは、一次粒子 1 個の平均粒子径  $d$  に相当しており、8 nm 以上 20 nm 以下が好ましい。塗工液中における鎖状粒子の一次粒子 1 個の平均粒子径  $d$  は、塗工液から鎖状粒子を抽出し、その比表面積から算出することができる。具体的には、塗工液から鎖状粒子だけを抽出し、洗浄後に乾燥させたものについて、窒素吸着法を用いて比表面積  $S$  を計測し、粒子の密度  $\rho$  と下記の式（1）とから算出することができる。

$$d = 6 / S \cdot \rho \quad \cdots (1)$$

#### 【0054】

鎖状粒子 121 の平均粒子径は、二次粒子のフェレ径に相当しており、鎖状粒子の平均粒子径は、粒子の分散液を基材に塗布し、真空乾燥させた後、透過型電子顕微鏡から得られた像によって求めることができる。前述したとおり、一次粒子の平均粒子径の 3 倍以上 10 倍以下であるのが好ましく、4 倍以上 8 倍以下がより好ましい。鎖状粒子 121 の一次粒子の平均粒子径が 10 倍を超えると、塗工液の粘度が高くなり、塗工性やレベリング性が悪化するおそれがある。

#### 【0055】

塗工液に含まれる鎖状粒子以外の粒子 122 は、中空粒子、繭型粒子、球状粒子、円盤型粒子、棒状粒子、針状粒子、角型粒子などの鎖状以外の粒子である。鎖状粒子以外の粒子が中空粒子の場合、塗工液に含まれる中空粒子の平均粒子径（フェレ径）は、多孔質層 120 に含まれている状態の中空粒子と同様に、透過型電子顕微鏡像を画像処理して測定することができる。中空粒子の平均粒子径は 15 nm 以上 300 nm 以下が好ましく、30 nm 以上 80 nm 以下がより好ましい。

#### 【0056】

鎖状粒子以外の粒子 122 が中実粒子の場合、塗工液中の粒子の平均粒子径（フェレ径）は動的光散乱法によって求めることができる。中実粒子の平均粒子径は、10 nm 以上 300 nm 以下が好ましく、10 nm 以上 150 nm 以下がより好ましく、10 nm 以上 100 nm 以下がさらに好ましい。

#### 【0057】

膜厚を厚くしてもクラックが生じにくい多孔質層 120 を形成するためには、塗工液に含まれる無機粒子に対する鎖状粒子 121 の体積比率を、55% 以上 95% 以下とするとよい。60% 以上 95% 以下とするとより好ましい。無機粒子に対する鎖状粒子 121 の

10

20

30

40

50

割合は、塗工液、または塗工液から抽出して乾燥させた無機粒子を透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡等を用いて撮像し、無機粒子が占める面積に対する鎖状粒子 1 2 1 が占める面積の割合を算出して求めることができる。

#### 【 0 0 5 8 】

塗工液に含まれる無機粒子に対して、鎖状粒子が上記割合を占め、さらに鎖状粒子以外の粒子を含むことで、鎖状粒子 1 2 1 の間に鎖状粒子以外の粒子 1 2 2 が入り込み、無機粒子の配列が適度に乱れて無機粒子間に空隙が形成される。その結果、膜密度が高くなりすぎるのが抑制され、多孔質層内に生じる応力を低減することができる。

#### 【 0 0 5 9 】

( 無機バインダーとなる成分 )

無機粒子どうしを結着する無機バインダー 1 2 4 は、無機粒子と同質の無機材料が好ましい。鎖状粒子 1 2 1、鎖状粒子以外の粒子 1 2 2 として酸化ケイ素粒子を用いる場合、無機バインダーとなる成分は、酸化ケイ素化合物が好ましい。酸化ケイ素化合物として好ましい例は、ケイ酸エステルを加水分解および縮合することにより得られる酸化ケイ素オリゴマーである。

#### 【 0 0 6 0 】

酸化ケイ素粒子は元から表面にシラノール ( S i - O H ) 基を有しているが、塗工液中で酸化ケイ素オリゴマーと混合することによって、表面のシラノール基の数をさらに増やすことができる。その結果、無機粒子の表面をより結着しやすい状態にすることが可能になる。塗工液を塗布および乾燥させると、複数の無機粒子が酸化ケイ素オリゴマーの硬化物によって互いに結着され、耐擦傷性の高い膜を実現することができる。

#### 【 0 0 6 1 】

本発明の塗工液において、無機バインダーとなる成分の含有量は、塗工液中に含まれている溶質 ( 固形成分 ) に対して 0 . 2 質量部以上 2 0 質量部以下が好ましく、1 質量部以上 1 0 質量部以下より好ましい。無機バインダーとなる成分の含有量が無機粒子に対して 0 . 2 質量部より少ないと、無機粒子どうしの結着が弱くなり、耐擦傷性の低い膜になってしまう。また、無機バインダーとなる成分の含有量が無機粒子に対して 2 0 質量部より多い場合は、無機バインダーが粒子の配列を乱し、得られる膜の可視光における散乱が悪化したり、屈折率が上昇したりする傾向がみられる。

#### 【 0 0 6 2 】

( 有機溶媒 )

塗工液中に無機粒子、すなわち鎖状粒子 1 2 1 と鎖状粒子以外 2 の粒子 1 2 2 が均一に分散していると、基材の上にそれぞれの粒子が均一に分布した塗膜を形成することができる。逆に、無機粒子が凝集した状態で塗工液中に存在していると、基材には凝集した状態の無機粒子が塗布され、配列性が悪化し、多孔質層内に大きな応力が生じる。

#### 【 0 0 6 3 】

塗工液に用いることができる溶媒は、無機粒子が析出したり、塗工液が急激に増粘したりしない溶媒であれば良く。例えば以下の有機溶媒が挙げられる。メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、2 - メチルプロパノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、シクロペンタノール、2 - メチルブタノール、3 - メチルブタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - エチルブタノール、2 , 4 - ジメチル - 3 - ペンタノール、3 - エチルブタノール、1 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノールなどの 1 価のアルコール類。エチレングリコール、トリエチレングリコールなどの 2 価以上のアルコール類。メトキシエタノール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、イソプロポキシエタノール、ブトキシエタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、1 - プロポキシ - 2 - プロパノール、3 - メトキシ - 1 - ブタノールなどのエーテルアルコール類、ジメトキシエタン、ジグリム ( ジエチレングリコールジメチルエ

10

20

30

40

50

ーテル)、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテルのようなエーテル類。ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸  $n$ -ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類。 $n$ -ヘキサン、 $n$ -オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタンのような各種の脂肪族系ないしは脂環族系の炭化水素類。トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの各種の芳香族炭化水素類。アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどの各種のケトン類。クロロホルム、メチレンクロライド、四塩化炭素、テトラクロロエタンのような、各種の塩素化炭化水素類。 $N$ -メチルピロリドン、 $N,N$ -ジメチルフォルムアミド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、エチレンカーボネートのような、非プロトン性極性溶媒等。これらの溶媒のうち、2種類以上の溶媒を混ぜて使用することも可能である。

#### 【0064】

塗工液を塗布して形成した塗膜は、塗膜の基材とは反対側の表面から順に溶媒が揮発して無機粒子どうしが結着し、基材上に配列していくため、多孔質層内の無機粒子の配列性は、溶媒の乾燥速度の影響を受ける。従って、塗工液の塗布量が増えるほど、すなわち厚い多孔質層を形成しようとするほど、塗膜の基材に近い側と基材から離れた側で乾燥速度に大きな差が生じ、膜厚方向に膜密度の差が生まれやすい。具体的には、多孔質層120の基材に近い側で膜密度が高く、基材から離れた側で膜密度が低くなる。このような多孔質層120の膜厚方向の膜密度の差によって内部応力が生じ、割れを発生させる原因となる。

#### 【0065】

多孔質層の膜厚方向における膜密度の差は、多孔質層の膜厚方向の屈折率の差として現れる。基材の平坦な面の上に設けられた多孔質層の割れを抑制するためには、多孔質層120の膜厚の半分よりも基材に近い側の領域における屈折率と、膜厚の半分よりも基材から離れた側の領域における屈折率との差が0.01以下であることが好ましい。より好ましくは0.005以下であり、さらに好ましくは0.003以下である。なお、多孔質層120の膜厚とは、多孔質層120の10か所以上で計測した膜厚の平均値である。

#### 【0066】

塗工液の乾燥速度を遅くすると、先に結着した無機粒子の配置に合わせて、未結着の無機粒子を塗工液中で再配列させることができ、膜厚方向における無機粒子の配列性のむらを低減することができる。従って、割れのない膜厚の厚い多孔質層を実現するためには、塗工液中に鎖状粒子121と鎖状粒子以外の粒子122を分散させ、塗布後の乾燥過程において、乾燥速度をできるだけ遅くして、これらの無機粒子を均等に配列させることが望まれる。

#### 【0067】

乾燥速度を遅らせるとともに、無機粒子の分散性と塗工液の塗工性を両立させる観点から、本発明にかかる塗工液に含まれる溶媒の30質量%以上80質量%以下が、炭素数4以上6以下の水酸基を有する水溶性溶媒とする。より好ましくは、塗工液に含まれる溶媒の30質量%以上70質量%以下、さらに好ましくは30質量%以上60質量%以下が、炭素数4以上6以下の水酸基を有する水溶性溶媒である。炭素数4以上6以下の水酸基を有する水溶性溶媒は、有機溶媒の中でも沸点が高いため、塗工液の乾燥速度を遅らせ、塗工液中の無機粒子が均一に配列するのに必要な時間を設けることができる。塗工液に含まれる炭素数4以上6以下の水酸基を有する水溶性溶媒が溶媒の30質量%未満の場合は、膜厚を1000nm以上の多孔質層120において、多孔質層120の基材に近い側と離れた側との屈折率の差を0.01以下にするのが難しい。炭素数4以上6以下の水酸基を有する水溶性溶媒が溶媒の80質量%を超える場合、無機粒子の配列が緻密になりすぎて、屈折率が1.3を超えてしまう場合がある。

#### 【0068】

10

20

30

40

50

炭素数 4 以上 6 以下の水酸基を有する水溶性溶媒としては、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、イソプロポキシエタノール、ブトキシエタノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、乳酸エチル、3 - メトキシ - 1 - ブタノールからなる群より選択される少なくとも 1 種の溶媒を含むことが特に好ましい。

【0069】

[ 多孔質層を有する物品の製造方法 ]

本発明にかかる多孔質層を有する物品の製造方法は、基材の上に前述の塗工液を塗布する工程と、塗工液が塗布された基材を乾燥および / または焼成する工程と、を有している。

【0070】

基材に塗工液を塗布する方法としては、スピンコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スリットコート法、印刷法、グラビアコート法やディップコート法などが挙げられる。凹面などの立体的に複雑な形状を有する物品を製造する場合は、均一な厚みで塗布し易いため、スピンコート法が好ましい。

【0071】

乾燥および / または硬化する工程は、有機溶媒を除去し、複数の無機粒子の配列性を乱さずに互いに結着させて、多孔質層とする工程である。乾燥および / または硬化する工程は、基材の耐熱温度に依存するが、20 以上 200 以下で処理するのが好ましい。乾燥および / または硬化する工程の時間は、基材に影響を与えず、且つ層内の有機溶媒を除去できる程度の時間であればよいが、好ましくは 5 分以上 200 時間以下であり、さらに好ましくは 30 分以上 24 時間以下である。乾燥および / または硬化する手法としてはオープンやホットプレートでの手法が挙げられる。

【0072】

< 第 2 の実施形態 >

図 4 ( a ) は、本発明にかかる物品の別の例である光電変換装置 400 の断面図を示すものである。

【0073】

光電変換装置 400 は、光電変換部 401 とマイクロレンズアレイ 402 を有する光電変換基板 403 と透光板 404 と多孔質層 405 を有している。マイクロレンズアレイ 402 と透光板 404 の間に、マイクロレンズより相対的に屈折率の低い固体 ( 多孔質層 405 ) が配置されており、キャビティレス構造となっている。

【0074】

多孔質層 405 は、マイクロレンズアレイ 402 と透光板 404 との間に配され、マイクロレンズアレイ 402 の凹凸に沿った面と透光板 404 に沿った面とを有する。マイクロレンズアレイ 402 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  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$ 、各々のマイクロレンズの高さは例えば 0.3  $\mu\text{m}$  ~ 3  $\mu\text{m}$  である。そのため、マイクロレンズアレイ 402 の凹凸の高低差は例えば 0.3  $\mu\text{m}$  ~ 3  $\mu\text{m}$  である。

【0075】

光電変換装置 400 は、キャビティレス構造であるため、光電変換基板 403 と透光板 404 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。

【0076】

光電変換装置 400 においては、外部から入射した光は、透光板 404 と多孔質層 405 を通過し、マイクロレンズで集光され、光電変換部 401 に入射し、電気信号に変換される。

【0077】

外部から入射した光を、多孔質層 405 とマイクロレンズアレイ 402 との界面で屈折させて光電変換部 401 に入射させるためには、多孔質層 405 の屈折率は、マイクロレンズアレイ 402 を構成するマイクロレンズの屈折率より低い必要がある。

【0078】

10

20

30

40

50

マイクロレンズアレイ 402 は、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素等の無機物質やアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリイミド系樹脂、スチレン樹脂系等の樹脂材料樹脂材料で形成される。従って、一般的なマイクロレンズの屈折率は 1.40 ~ 2.10 であるため、多孔質層 405 の屈折率は 1.4 よりも小さくなるように調整される。

【0079】

マイクロレンズの集光性を向上させるためには、多孔質層 405 とマイクロレンズの屈折率差を大きくすることが好ましい。多孔質層 405 の屈折率は、1.15 以上 1.30 以下が好ましく、1.18 以上 1.25 以下がより好ましく、1.18 以上 1.23 以下がさらに好ましい。多孔質層 405 の屈折率が 1.30 を超える場合、例えば、屈折率 1.50 ~ 1.60 の樹脂組成のマイクロレンズを用いると、多孔質層 405 とマイクロレンズの屈折率差が小さいため、マイクロレンズの集光性が低下する。

10

【0080】

多孔質層 405 を光が透過する観点において、400 nm ~ 700 nm の波長域における光の平均透過率（以降、透過率ともいう）が、90.0 % 以上であれば、多孔質層 405 を透光膜と称することができる。光電変換装置 400 において、透光膜として適した多孔質層 405 の 400 nm ~ 700 nm の波長域における光の平均透過率は、98.5 % 以上であれば、光電変換装置の性能を向上させることができる。多孔質層 405 の透過率は、99.0 % 以上であることが好ましく、99.2 % 以上であることがより好ましく、99.4 % 以上であることがさらに好ましい。一方、多孔質層 5 の透過率は、100.0 % 以下であることが好ましく、99.9 % 以下であることがより好ましい。

20

【0081】

上記数値範囲は任意に組み合わせることができる。

【0082】

特に説明がある場合を除き、透過率は、平行透過光の透過率を意味し、拡散透過光の透過率は含まない。

【0083】

多孔質層 405 の膜厚は、300 nm ~ 5000 nm である。

【0084】

また、多孔質層 405 の膜厚は、800 nm ~ 5000 nm であることが好ましく、1000 nm ~ 5000 nm であることがより好ましく、1200 nm ~ 5000 nm であることがさらに好ましく、1500 nm ~ 5000 nm であることが特に好ましい。また、多孔質層 405 の膜厚は、2000 nm 以下であってもよい。多孔質層 405 の膜厚は、例えば、500 nm ~ 2000 nm、800 nm ~ 2000 nm、1000 nm ~ 2000 nm、1200 nm ~ 2000 nm、1500 nm ~ 2000 nm などであってもよい。

30

【0085】

多孔質層 405 は、マイクロレンズアレイ 402 を完全に被覆するように配置されるが、多孔質層 405 の膜厚が 300 nm 未満の場合は、マイクロレンズを完全に被覆しにくく、マイクロレンズの頂点が多孔質層 5 から露出する場合がある。一方、多孔質層 405 の膜厚が 5000 nm を超えると、多孔質層 405 にクラックが発生しやすく、透過率が低下する場合がある。

40

【0086】

ここで、多孔質層 405 の膜厚とは、透光板 404 の主面に垂直な方向において、多孔質層 405 が最も厚くなっている部分の厚さをいう。具体的には、マイクロレンズアレイ 402 の谷の部分における多孔質層 405 の厚みを意味する。

【0087】

多孔質層 405 は、のマイクロレンズアレイ側の面よりも、透光板側の面が平坦であることが好ましい。すなわち、多孔質層 405 の透光板側の面は、多孔質層 405 のマイクロレンズアレイ側の面（以下、単に「下面」ともいう）よりも平坦であることが好ましい

50

。

【 0 0 8 8 】

ここで、多孔質層 4 0 5 の下面とは、マイクロレンズアレイ 4 0 2 の凹凸に応じた凹凸を有する多孔質層 4 0 5 の凹凸面をいう。すなわち、好ましくは、多孔質層 4 0 5 の透光板 4 0 4 に沿った上面の凹凸は、多孔質層 4 0 5 の下面の凹凸よりも平坦である。この観点において、多孔質層 4 0 5 を、マイクロレンズアレイ 4 0 2 の凹凸を平坦化する平坦化膜と称することができる。

【 0 0 8 9 】

このように多孔質層 4 0 5 を平坦化膜として用いる場合、多孔質層 4 0 5 の膜厚はマイクロレンズアレイ 4 0 2 の凹凸の高低差の 1 . 5 倍以上であることが好ましく、3 倍以上であることがより好ましい。多孔質層 4 0 5 の膜厚はマイクロレンズアレイ 4 0 2 の凹凸の高低差の 5 倍以下であってもよい。

10

【 0 0 9 0 】

具体的には、多孔質層 4 0 5 の上面の高低差は 5 0 0 n m 以下であることが好ましく、2 0 0 n m 以下であることがより好ましく、1 0 0 n m 以下であることがさらに好ましい。表面の高低差が 5 0 0 n m より大きくなると、表面に存在する凹凸により光が散乱され、透過率が低下する場合がある。また、透光板 4 0 4 と多孔質層 4 0 5 の界面に空間が形成され、この空間を通して多孔質層 4 0 5 内に水分が侵入し、多孔質層 4 0 5 の屈折率または透過率が変化することにより光電変換装置の性能が低下する可能性が低減できる。

【 0 0 9 1 】

20

図 4 ( b ) は、光電変換装置 4 0 0 の他の構成例を示した断面図である。多孔質層 4 0 5 と透光板 4 0 4 との間に樹脂からなる接着層 4 0 8 が配されており、多孔質層 4 0 5 と透光板 4 0 4 とを互いに結合する。また、多孔質層 4 0 5 と接着層 4 0 8 との間には、必要に応じて、反射防止層 4 0 7 が配されていてもよい。さらに、多孔質層 4 0 5 とマイクロレンズアレイ 4 0 2 との間には、必要に応じて、反射防止層 4 0 6 が配されていてもよい。

【 0 0 9 2 】

反射防止層 4 0 6 の上面および下面は、マイクロレンズアレイ 4 0 2 の凹凸に応じた凹凸を有する。反射防止層 4 0 6 、4 0 7 は、多孔質層 4 0 5 よりも薄くてよく、反射防止層 4 0 6 、4 0 7 の厚さは多孔質層 4 0 5 の厚さの 1 / 4 以下であってもよい。

30

【 0 0 9 3 】

< 第 3 の実施形態 >

本発明にかかる物品を備える光学機器として、レンズ鏡筒 ( 交換レンズ ) を備える撮像装置の構成例を図 5 に示す。図 5 は、レンズ鏡筒 ( 交換レンズ ) が結合された一眼レフデジタルカメラである。

【 0 0 9 4 】

本発明において、光学機器とは、双眼鏡、顕微鏡、半導体露光装置、交換レンズ等の光学系を備える機器をいう。

【 0 0 9 5 】

また、本発明の撮像装置とは、デジタルスチルカメラやデジタルビデオカメラなどの撮像機器、これらの撮像機器を搭載したロボットやドローン等の撮像システム、携帯電話機等、光学素子を通じた光を受光する撮像素子を備える電子機器のことをいう。なお、電子機器に搭載されるモジュール状の形態、例えばカメラモジュールを撮像装置とする場合もある。

40

【 0 0 9 6 】

図 3 において、カメラ本体 5 0 2 と光学機器であるレンズ鏡筒 5 0 1 とが結合されているが、レンズ鏡筒 5 0 1 はカメラ本体 5 0 2 に対して着脱可能ないわゆる交換レンズである。

【 0 0 9 7 】

被写体からの光は、レンズ鏡筒 5 0 1 の筐体 5 2 0 内の撮影光学系の光軸上に配置され

50

た複数のレンズ５０３、５０５を含む光学系を通過し、撮像素子で受光される。光学系を構成するレンズや撮像素子に、本発明にかかる物品を用いることができる。

【００９８】

レンズ５０５は内筒５０４によって支持されて、フォーカシングやズーミングのためにレンズ鏡筒５０１の外筒に対して可動支持されている。撮影前の観察期間では、被写体からの光は、カメラ本体５０２の筐体内の主ミラー５０７により反射され、プリズム５１１を透過後、ファインダレンズ５１２を通して撮影者に撮影画像が映し出される。主ミラー５０７は例えばハーフミラーとなっており、主ミラーを透過した光はサブミラー５０８によりＡＦ（オートフォーカス）ユニット５１３の方向に反射され、例えばこの反射光は測距に使用される。また、主ミラー５０７は主ミラーホルダ５４０に接着などによって装着、支持されている。不図示の駆動機構を介して、撮影時には主ミラー５０７とサブミラー５０８を光路外に移動させ、シャッター５０９を開き、撮像素子５１０にレンズ鏡筒５０１から入射した撮影光像を結像させる。また、絞り５０６は、開口面積を変更することにより撮影時の明るさや焦点深度を変更できるよう構成される。

10

【００９９】

光学系の最も外側、すなわちレンズ鏡筒５０１の最もカメラ本体５０２から離れた位置には、レンズフィルター５５０が装着されている。

【０１００】

例えば、レンズフィルター５５０に図４に示した構成のレンズフィルター５５０を用いることができ、撮像素子５１０として図５に示した光電変換装置４００を用いることができる。

20

【実施例】

【０１０１】

実施例１から実施例１８では、以下の方法にて多孔質層１２０を形成するための塗工液を調製し、基材の上に多孔質層を形成して、多孔質層１２０を有する物品１００を作製した。その際、塗工液および得られた多孔質層１２０について以下の評価を行った。

【０１０２】

< 多孔質層の屈折率の評価 >

ガラス基板（３０mm、厚み１mmの片面が研磨された合成石英）の研磨面およびシリコンウエハ上に粒子を含む多孔質層１２０を形成した。分光エリプソメータ（VASE、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製）を用いて、多孔質層１２０に光を入射させ、その反射光を波長３８０nmから８００nmまで測定して屈折率を算出し、波長５５０nmにおける屈折率を以下の基準で評価した。評価がＡまたはＢの多孔質層は、低屈折率層として好適である。

30

A：１．２３以下

B：１．２３を超え１．３０以下

C：１．３０を超える

【０１０３】

また、多孔質層１２０の平均膜厚１／２となる面で、基材側の領域と基材とは反対側の領域に分け、それぞれの領域の屈折率について、上記に示す方法でそれぞれ屈折率を評価した。具体的には、多孔質層１２０が、多孔質層１２０の平均膜厚１／２の厚の２層構成であると仮定した光学モデルを作成し、分光エリプソメータを用いて計測した多孔質層１２０の屈折率に対してフィッティングを行うことにより、それぞれの領域の屈折率を算出した。

40

【０１０４】

基材側の領域と基材とは反対側の領域との屈折率差を、膜厚方向における屈折率差として算出し、下記の基準で評価を行った。評価がＡまたはＢの場合は、十分に膜密度差の小さい多孔質層が得られている。

A：０．００３以下

B：０．００３を超え、０．０１以下

50

C : 0 . 0 1 を超える

【 0 1 0 5 】

< 多孔質層のクラックの評価 >

デジタルマイクロスコブ ( V H X - 5 0 0 0 、 キーエンス ) を用いて、多孔質層の基材とは反対側の表面を 3 0 0 倍で観察することでクラックの有無を評価した。

【 0 1 0 6 】

< 多孔質層の膜厚の評価 >

成膜した多孔質層の断面を走査型電子顕微鏡によって観察し、複数個所について測定し、その平均値を求めて膜厚とした。

【 0 1 0 7 】

[ 実施例 1 ]

鎖状の酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 ( 日産化学株式会社製 I P A - S T - U P 、 粒子径 4 0 n m 、 固形分濃度 1 5 % ) 4 0 0 g に 1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 3 0 . 0 質量 % となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、鎖状酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液 ( 以下溶媒置換液 1 と称する ) 2 0 0 g を調整した。得られた溶媒置換液 1 に、鎖状酸化ケイ素粒子 : 中空酸化ケイ素粒子の質量比が 1 9 : 1 になるように中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加し、分散液 1 を得た。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液には、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4 1 1 0 ( 平均粒子径約 6 0 n m 、 シェル厚約 1 0 n m 、 固形分濃度 2 0 . 5 質量 % ) を用いた。

【 0 1 0 8 】

別の容器に、ケイ酸エチル 1 2 . 4 8 g にエタノール 1 3 . 8 2 g と硝酸水溶液 ( 濃度 3 % ) を加え、室温で 1 0 時間攪拌し、シリカゾル 1 ( 固形分濃度 1 1 . 5 質量 % ) を調製した。ガスクロマトグラフィーにより原料のケイ酸エチルが完全に反応していることを確認した。

【 0 1 0 9 】

固形分濃度が 2 0 . 0 質量 % になるように、分散液 1 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子 : シリカゾル成分が 5 0 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 1 を得た。

【 0 1 1 0 】

得られた塗工液 1 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 4  $\mu$  m であった。

【 0 1 1 1 】

[ 実施例 2 ]

溶媒置換液 1 に、鎖状酸化ケイ素粒子 : 中空酸化ケイ素粒子の質量比が 9 : 1 になるように中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加し、分散液 2 を得た。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製のスルーリア 4 1 1 0 ( 平均粒子径約 6 0 n m 、 シェル厚約 1 0 n m 、 固形分濃度 2 0 . 5 質量 % ) を用いた。

【 0 1 1 2 】

固形分濃度が 2 0 . 0 質量 % になるように、分散液 2 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子 : シリカゾル成分が 5 0 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 2 を得た。

【 0 1 1 3 】

得られた塗工液 2 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 5  $\mu$  m であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 4 】

## [ 実施例 3 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 3 2 0 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 4 : 1 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。さらに、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 3 0 . 0 質量% となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液（以下溶媒置換液 2 と称する）2 0 0 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 I P A - S T - U P（粒子径 4 0 n m、固形分濃度 1 5 %）を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4 1 1 0（平均粒子径約 6 0 n m、シェル厚約 1 0 n m、固形分濃度 2 0 . 5 質量%）を用いた。 10

## 【 0 1 1 5 】

固形分濃度が 2 0 . 0 質量% になるように、溶媒置換液 2 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 5 0 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 3 を得た。

## 【 0 1 1 6 】

得られた塗工液 3 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 7  $\mu$  m であった。 20

## 【 0 1 1 7 】

## [ 実施例 4 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 3 2 0 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 1 6 : 3 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。その後、鎖状酸化ケイ素粒子：中実酸化ケイ素粒子の質量比が 1 6 : 1 になるように中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液を添加し、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 3 0 . 0 質量% となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液（以下溶媒置換液 3 と称する）2 0 0 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 I P A - S T - U P（粒子径 4 0 n m、固形分濃度 1 5 %）を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4 1 1 0（平均粒子径約 6 0 n m、シェル厚約 1 0 n m、固形分濃度 2 0 . 5 質量%）を用いた。中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液として、日産化学株式会社製 P G M - S T（粒子径 1 0 n m、固形分濃度 3 0 %）を用いた。 30

## 【 0 1 1 8 】

固形分濃度が 2 0 . 0 質量% になるように、溶媒置換液 3 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 5 0 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子と中実酸化ケイ素粒子を含む塗工液 4 を得た。 40

## 【 0 1 1 9 】

得られた塗工液 4 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 4  $\mu$  m であった。

## 【 0 1 2 0 】

## [ 実施例 5 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 3 4 0 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 1 7 : 2 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。その後、鎖状酸化ケイ素粒子：繭型の酸化ケイ素粒子の 50

質量比が 17 : 1 になるように繭型の酸化ケイ素粒子の水分散液を添加し、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 30.0 質量% となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液 (以下溶媒置換液 4 と称する) 200 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 IPA - ST - UP (粒子径 40 nm、固形分濃度 15%) を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4110 (平均粒子径約 60 nm、シェル厚約 10 nm、固形分濃度 20.5 質量%) を用いた。繭型の酸化ケイ素粒子の水分散液として、扶桑化学株式会社製 PL - 1 (粒子径 15 nm、固形分濃度 12%) を用いた。

10

#### 【0121】

固形分濃度が 20.0 質量% になるように、溶媒置換液 3 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 25 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子と繭型の酸化ケイ素粒子を含む塗工液 5 を得た。

#### 【0122】

得られた塗工液 5 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1.2 μm であった。

#### 【0123】

20

#### [ 実施例 6 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 340 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 17 : 1 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。その後、鎖状酸化ケイ素粒子：中実酸化ケイ素粒子の質量比が 17 : 2 になるように中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液を添加し、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 30.0 質量% となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液 (以下溶媒置換液 5 と称する) 200 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 IPA - ST - UP、粒子径 40 nm、固形分濃度 15%) を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4110 (平均粒子径約 60 nm、シェル厚約 10 nm、固形分濃度 20.5 質量%) を用いた。中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液として、日産化学株式会社製 PGM - ST (粒子径 10 nm、固形分濃度 30%) を用いた。

30

#### 【0124】

固形分濃度が 20.0 質量% になるように、溶媒置換液 3 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 50 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子と中実酸化ケイ素粒子を含む塗工液 6 を得た。

#### 【0125】

40

得られた塗工液 6 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1.0 μm であった。

#### 【0126】

#### [ 実施例 7 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 240 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 3 : 2 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 30.0 質量% となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液 (以下溶媒置換液

50

6 と称する) 200 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 IPA-ST-UP (粒子径 40 nm、固形分濃度 15%) を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4110 (平均粒子径約 60 nm、シェル厚約 10 nm、固形分濃度 20.5 質量%) を用いた。

【0127】

固形分濃度が 20.0 質量% になるように、溶媒置換液 6 を 3-メトキシ-1-ブタノールで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 50：1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 7 を得た。

10

【0128】

得られた塗工液 7 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1.1 μm であった。

【0129】

[ 実施例 8 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 380 g に鎖状酸化ケイ素粒子：繭型酸化ケイ素粒子の質量比が 19：1 になるように、繭型の酸化ケイ素粒子の水分散液を添加した。そして、1-プロポキシ-2-プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 30.0 質量% となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1P2P 溶媒置換液 (以下溶媒置換液 7 と称する) 200 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 IPA-ST-UP (粒子径 40 nm、固形分濃度 15%) を用いた。繭型の酸化ケイ素粒子の水分散液として、扶桑化学株式会社製 PL-1 (粒子径 15 nm、固形分濃度 12%) を用いた。

20

【0130】

固形分濃度が 20.0 質量% になるように、溶媒置換液 7 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 50：1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と繭型の酸化ケイ素粒子を含む塗工液 8 を得た。

30

【0131】

得られた塗工液 8 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1.1 μm であった。

【0132】

[ 実施例 9 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 360 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中実酸化ケイ素粒子の質量比が 9：1 になるように、中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液を添加した。そして、1-プロポキシ-2-プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 30.0 質量% となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1P2P 溶媒置換液 (以下溶媒置換液 8 と称する) 200 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 IPA-ST-UP (粒子径 40 nm、固形分濃度 15%) を用いた。中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液として、日産化学株式会社製 PGM-ST (粒子径 10 nm、固形分濃度 30%) を用いた。

40

【0133】

固形分濃度が 20.0 質量% になるように、溶媒置換液 8 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 50：1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中実酸化ケイ素粒子を含

50

む塗工液 9 を得た。

【 0 1 3 4 】

得られた塗工液 9 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 1  $\mu$ m であった。

【 0 1 3 5 】

[ 実施例 1 0 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 3 2 0 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中実酸化ケイ素粒子の質量比が 4 : 1 になるように、中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液（を添加した。そして、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 3 0 . 0 質量 % となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液（以下溶媒置換液 9 と称する）2 0 0 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 I P A - S T - U P （粒子径 4 0 nm、固形分濃度 1 5 % を用いた。中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液として、日産化学株式会社製 P G M - S T （粒子径 1 0 nm、固形分濃度 3 0 % ）を用いた。

10

【 0 1 3 6 】

固形分濃度が 2 0 . 0 質量 % になるように、溶媒置換液 9 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 5 0 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中実酸化ケイ素粒子を含む塗工液 1 0 を得た。

20

【 0 1 3 7 】

得られた塗工液 1 0 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層 0 を有する物品を得た。膜厚は 1 . 4  $\mu$ m であった。

【 0 1 3 8 】

[ 実施例 1 1 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 3 9 0 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 4 9 : 1 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 3 0 . 0 質量 % となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液（以下溶媒置換液 1 0 と称する）2 0 0 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 I P A - S T - U P （粒子径 4 0 nm、固形分濃度 1 5 % ）を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4 1 1 0 （平均粒子径約 6 0 nm、シェル厚約 1 0 nm、固形分濃度 2 0 . 5 質量 % ）を用いた。

30

【 0 1 3 9 】

固形分濃度が 2 0 . 0 質量 % になるように、溶媒置換液 1 0 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 1 0 0 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 1 1 を得た。

40

【 0 1 4 0 】

得られた塗工液 1 1 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層 1 を有する物品を得た。膜厚は 1 . 2  $\mu$ m であった。

【 0 1 4 1 】

[ 実施例 1 2 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 3 9 0 g に鎖状酸化ケイ素粒子：

50

中空酸化ケイ素粒子の質量比が 19 : 1 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 30 . 0 質量 % となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液 (以下溶媒置換液 1 1 と称する) 200 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 IPA - ST - UP (粒子径 40 nm、固形分濃度 15 %) を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4 1 1 0 (平均粒子径約 60 nm、シェル厚約 10 nm、固形分濃度 20 . 5 質量 %) を用いた。

【0142】

10

固形分濃度が 20 . 0 質量 % になるように、溶媒置換液 1 1 を 3 - メトキシ - 1 - プロパノールで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 50 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 1 2 を得た。

【0143】

得られた塗工液 1 2 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 6  $\mu$ m であった。

【0144】

20

[ 実施例 1 3 ]

固形分濃度が 20 . 0 質量 % になるように、溶媒置換液 1 1 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 50 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 1 3 を得た。

【0145】

得られた塗工液 1 3 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 2 . 8  $\mu$ m であった。

【0146】

30

[ 実施例 1 4 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のメタノール分散液 270 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 9 : 1 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、メタノールおよびイソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 30 . 0 質量 % となるまで、メタノールおよびイソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液 (以下溶媒置換液 1 2 と称する) 200 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のメタノール分散液として、日産化学株式会社製 MA - ST - UP (粒子径 40 nm、固形分濃度 20 %) を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4 1 1 0 (平均粒子径約 60 nm、シェル厚約 10 nm、固形分濃度 20 . 5 質量 %) を用いた。

40

【0147】

固形分濃度が 20 . 0 質量 % になるように、溶媒置換液 1 2 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 50 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 1 4 を得た。

【0148】

得られた塗工液 1 4 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 2  $\mu$ m であった。

【0149】

50

## [ 実施例 1 5 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 3 9 0 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 4 9 : 1 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 3 0 . 0 質量% となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液（以下溶媒置換液 1 3 と称する）2 0 0 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 I P A - S T - U P（粒子径 4 0 n m、固形分濃度 1 5 %）を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 1 1 1 0（平均粒子径約 5 0 n m、シェル厚約 1 0 n m、固形分濃度 2 0 . 5 質量%）を用いた。

10

## 【 0 1 5 0 】

固形分濃度が 2 0 . 0 質量% になるように、溶媒置換液 1 3 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 1 0 0 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 1 5 を得た。

## 【 0 1 5 1 】

得られた塗工液 1 5 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 4  $\mu$  m であった。

20

## 【 0 1 5 2 】

## [ 実施例 1 6 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 3 2 0 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 4 : 1 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 3 0 . 0 質量% となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液（以下溶媒置換液 1 4 と称する）2 0 0 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 I P A - S T - U P（粒子径 4 0 n m、固形分濃度 1 5 %）を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 1 1 1 0（平均粒子径約 5 0 n m、シェル厚約 1 0 n m、固形分濃度 2 0 . 5 質量%）を用いた。

30

## 【 0 1 5 3 】

固形分濃度が 2 0 . 0 質量% になるように、溶媒置換液 1 4 を 3 - メトキシ - 1 - ブタノールで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 5 0 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 1 6 を得た。

## 【 0 1 5 4 】

得られた塗工液 1 6 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 6  $\mu$  m であった。

40

## 【 0 1 5 5 】

## [ 実施例 1 7 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のメタノール分散液 3 9 0 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 4 9 : 1 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、メタノールおよびイソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 3 0 . 0 質量% となるまで、メタノールおよびイソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液（以下溶媒置換液 1 5 と称する）2 0 0 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のメタノール分散液として、日産化学株式会社製 M A - S T - U P（粒子径 4 0 n m、固形分濃

50

度 20%) を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4110 (平均粒子径約 60 nm、シェル厚約 10 nm、固形分濃度 20.5 質量%) を用いた。

【0156】

固形分濃度が 20.0 質量% になるように、溶媒置換液 15 を 3 - メトキシ - 1 - ブタノールで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 50 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 17 を得た。

【0157】

得られた塗工液 17 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 2.1  $\mu\text{m}$  であった。

【0158】

[ 実施例 18 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のメタノール分散液 360 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 9 : 1 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、メタノールおよびイソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 30.0 質量% となるまで、メタノールおよびイソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1P2P 溶媒置換液 (以下溶媒置換液 16 と称する) 200 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のメタノール分散液として、日産化学株式会社製 MA - ST - UP (粒子径 40 nm、固形分濃度 20%) を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4110 (平均粒子径約 60 nm、シェル厚約 10 nm、固形分濃度 20.5 質量%) を用いた。

【0159】

固形分濃度が 20.0 質量% になるように、溶媒置換液 16 を 3 - メトキシ - 1 - ブタノールで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 50 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 18 を得た。

【0160】

得られた塗工液 18 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、粒子を含む多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1.5  $\mu\text{m}$  であった。

【0161】

[ 比較例 1 ]

中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 440 g に、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 30.0 質量% となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1P2P 溶媒置換液 (以下溶媒置換液 17 と称する) 300 g を調整した。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4110 (平均粒子径約 60 nm、シェル厚約 10 nm、固形分濃度 20.5 質量%) を用いた。

【0162】

固形分濃度が 20.0 質量% になるように、溶媒置換液 17 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 100 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 19 を得た。

【0163】

得られた塗工液 19 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、粒子を含む多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1.4  $\mu\text{m}$  であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 6 4 】

## [ 比較例 2 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液（日産化学株式会社製 I P A - S T - U P、粒子径 4 0 n m、固形分濃度 1 5 %）4 0 0 g に、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 3 0 . 0 質量 % となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液（以下溶媒置換液 1 8 と称する）2 0 0 g を調整した。

## 【 0 1 6 5 】

固形分濃度が 2 0 . 0 質量 % になるように、溶媒置換液 1 8 を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 2 5 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子を含む塗工液 2 0 を得た。

10

## 【 0 1 6 6 】

得られた塗工液 2 0 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 5 μ m であった。

## 【 0 1 6 7 】

## [ 比較例 3 ]

中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液に固形分濃度が 2 0 . 0 質量 % になるように、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールと乳酸エチルを 7 : 3 の割合で添加し、分散液 3 を得た。中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液として、日産化学株式会社製 P G M - S T（粒子径 1 0 n m、固形分濃度 3 0 %）を用いた。

20

## 【 0 1 6 8 】

分散液 3 に、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 2 5 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、中実酸化ケイ素粒子を含む塗工液 2 1 を得た。

## 【 0 1 6 9 】

得られた塗工液 2 1 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 1 2 0 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1 . 0 μ m であった。

30

## 【 0 1 7 0 】

## [ 比較例 4 ]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液 8 0 g に鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が 1 : 4 になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度 3 0 . 0 質量 % となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の 1 P 2 P 溶媒置換液（以下溶媒置換液 1 9 と称する）2 0 0 g を調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製 I P A - S T - U P（粒子径 4 0 n m、固形分濃度 1 5 %）を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア 4 1 1 0（平均粒子径約 6 0 n m、シェル厚約 1 0 n m、固形分濃度 2 0 . 5 質量 %）を用いた。

40

## 【 0 1 7 1 】

固形分濃度が 2 0 . 0 質量 % になるように、溶媒置換液 1 9 を 1 - エトキシ - 2 - プロパノールで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 5 0 : 1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液 2 2 を得た。

## 【 0 1 7 2 】

得られた塗工液 2 2 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターに

50

て成膜後、ホットプレートにて120 で5分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は1.6  $\mu\text{m}$ であった。

【0173】

[比較例5]

鎖状酸化ケイ素粒子のメタノール分散液40gに鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が1：9になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1-プロポキシ-2-プロパノールを加えながら、メタノールおよびイソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度30.0質量%となるまで、メタノールおよびイソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の1P2P溶媒置換液（以下溶媒置換液20と称する）200gを調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のメタノール分散液として、日産化学株式会社製MA-ST-UP（粒子径40nm、固形分濃度20%）を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア1110（平均粒子径約50nm、シェル厚約10nm、固形分濃度20.5質量%）を用いた。

10

【0174】

固形分濃度が20.0質量%になるように、溶媒置換液20を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が50：1になるように、シリカゾル1を添加した。さらに、室温で2時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液23を得た。

【0175】

20

得られた塗工液23をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて120 で5分間焼成を行い、粒子を含む多孔質層を有する物品を得た。膜厚は1.5  $\mu\text{m}$ であった。

【0176】

[比較例6]

鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液20gに鎖状酸化ケイ素粒子：中空酸化ケイ素粒子の質量比が1：19になるように、中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液を添加した。そして、1-プロポキシ-2-プロパノールを加えながら、イソプロピルアルコールを加熱蒸留した。固形分濃度30.0質量%となるまで、イソプロピルアルコールを蒸留して、酸化ケイ素粒子の1P2P溶媒置換液（以下溶媒置換液21と称する）200gを調整した。鎖状酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日産化学株式会社製IPA-ST-UP（粒子径40nm、固形分濃度15%）を用いた。中空酸化ケイ素粒子のイソプロピルアルコール分散液として、日揮触媒化成株式会社製スルーリア4110（平均粒子径約60nm、シェル厚約10nm、固形分濃度20.5質量%）を用いた。

30

【0177】

固形分濃度が20.0質量%になるように、溶媒置換液19を乳酸エチルで希釈した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が50：1になるように、シリカゾル1を添加した。さらに、室温で2時間混合攪拌することで、鎖状酸化ケイ素粒子と中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液24を得た。

40

【0178】

得られた塗工液24をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて120 で5分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は1.6  $\mu\text{m}$ であった。

【0179】

[比較例7]

鎖状酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液に中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液を7：3になるように混合し、分散液4を得た。

【0180】

50

分散液 4 に固形分濃度が 20.0% になるように、プロピレングリコールモノメチルエーテルを添加した後、酸化ケイ素粒子：シリカゾル成分が 25：1 になるように、シリカゾル 1 を添加した。さらに、室温で 2 時間混合攪拌することで、中実酸化ケイ素粒子を含む塗工液 25 を得た。鎖状酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液として、日産化学株式会社製 PGM-ST-UP、粒子径 40 nm、固形分濃度 15% ) を用いた。中実酸化ケイ素粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液として、日産化学株式会社製 PGM-ST ( 粒子径 10 nm、固形分濃度 30% ) を用いた。

【0181】

得られた塗工液 25 をガラス基板およびシリコンウエハ上に滴下し、スピンコーターにて成膜後、ホットプレートにて 120 で 5 分間焼成を行い、多孔質層を有する物品を得た。膜厚は 1.9  $\mu$ m であった。

10

【0182】

実施例 1 ~ 18、および比較例 1 ~ 7 について、無機粒子に含まれる鎖状粒子と鎖状粒子以外の粒子の混合比、膜物性の評価結果を表 1 にまとめて記載する。なお、表 1 では簡略化のため、多孔質層 120 の膜厚の半分よりも基材に近い側の領域を下層、膜厚の半分よりも基材から離れた側の領域を上層と記載している。

【0183】

20

30

40

50

【表 1】

	シリカ粒子			体積比率 ①:②:③	炭素数4以上6以下の水酸基を有する水溶性溶媒		塗工液に含まれる溶媒に対する、 炭素数4以上6以下の水酸基を 有する水溶性溶媒の比率〔質 量%〕	膜物性			
	粒子①	粒子②	粒子③		溶媒1	溶媒2		クラック	屈折率 (@550nm)	膜厚 [μm]	上層と下層の 屈折率差
実施例1	鎖状	中空	—	95：5：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	30	なし	A(1.22)	1.4	A(0.002)
実施例2	鎖状	中空	—	90：10：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	50	なし	A(1.21)	1.5	A(0.003)
実施例3	鎖状	中空	—	80：20：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	30	なし	A(1.20)	1.7	B(0.004)
実施例4	鎖状	中空	中実	80：15：5	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	45	なし	A(1.21)	1.4	A(0.003)
実施例5	鎖状	中空	筒型	85：10：5	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	30	なし	A(1.21)	1.2	B(0.004)
実施例6	鎖状	中空	中実	85：5：10	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	35	なし	A(1.22)	1.0	A(0.003)
実施例7	鎖状	中空	—	60:40:0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	3-メトキシ-1-ブタノール	50	なし	A(1.19)	1.1	B(0.005)
実施例8	鎖状	筒型	—	95：5：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	35	なし	A(1.23)	1.1	A(0.002)
実施例9	鎖状	中実	—	90：10：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	30	なし	A(1.23)	1.1	A(0.002)
実施例10	鎖状	中実	—	80：20：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	30	なし	B(1.24)	1.4	A(0.003)
実施例11	鎖状	中空	—	98:2:0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	30	なし	A(1.23)	1.2	A(0.002)
実施例12	鎖状	中空	—	95：5：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	3-メトキシ-1-ブタノール	35	なし	A(1.22)	1.6	A(0.002)
実施例13	鎖状	中空	—	95：5：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	40	なし	A(1.22)	2.8	B(0.005)
実施例14	鎖状	中空	—	90：10：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	30	なし	A(1.22)	1.2	A(0.003)
実施例15	鎖状	中空	—	95：5：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	30	なし	A(1.23)	1.4	A(0.002)
実施例16	鎖状	中空	—	80：20：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	3-メトキシ-1-ブタノール	45	なし	A(1.21)	1.6	B(0.005)
実施例17	鎖状	中空	—	95：5：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	3-メトキシ-1-ブタノール	35	なし	A(1.22)	2.1	A(0.002)
実施例18	鎖状	中空	—	90：10：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	3-メトキシ-1-ブタノール	35	なし	A(1.22)	1.5	A(0.002)
比較例1	中空	—	—	100：0：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	30	あり	A(1.17)	1.4	A(0.002)
比較例2	鎖状	—	—	100：0：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	30	あり	B(1.24)	1.5	A(0.002)
比較例3	中実	—	—	100：0：0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	15	あり	C(1.35)	1.0	A(0.002)
比較例4	鎖状	中空	—	20:80:0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	1-エトキシ-2-プロパノール	35	あり	A(1.18)	1.6	A(0.002)
比較例5	鎖状	中空	—	10:90:0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	乳酸エチル	25	あり	A(1.18)	1.5	A(0.003)
比較例6	鎖状	中空	—	5:95:0	1-プロピルキシ-2-プロパノール	1-エトキシ-2-プロパノール	30	あり	A(1.18)	1.6	A(0.003)
比較例7	鎖状	中実	—	70:30:0	—	—	0	あり	B(1.26)	1.6	C(0.012)

10

20

30

40

【0184】

表1の結果から、無機粒子が鎖状粒子と鎖状粒子以外の粒子とを含み、無機粒子に対する鎖状粒子の体積比率が55%以上95%以下の範囲に含まれる実施例1～18では、膜厚が1.0μm以上であっても、クラックのない多孔質層を実現できていることが分かった。また、得られた多孔質層が、屈折率が1.3以下の低屈折率膜となっていることも確認された。

【0185】

無機粒子に対する鎖状粒子の割合が55%以上95%以下の範囲から外れる比較例1～6は、多孔質層120の膜厚の半分よりも基材に近い側の領域と、膜厚の半分よりも基材

50

から離れた側の領域との屈折率差が 0.01 以下であっても、割れが発生していた。

【0186】

無機粒子が鎖状粒子と鎖状粒子以外の粒子とを含み、無機粒子に対する鎖状粒子の体積比率が 55% 以上 95% 以下の範囲に含まれる比較例 7 は、塗工液が溶媒の 30 質量% 以上 80 質量% 以下の炭素数 4 以上 6 以下の水酸基を有する水溶性溶媒を含んでいない。そのため、多孔質層 120 の膜厚の半分よりも基材に近い側の領域と、膜厚の半分よりも基材から離れた側の領域との屈折率差が 0.01 を超えており、割れが発生していた。膜内の屈折率の差が大きいため、膜密度差がある箇所に応力がかかり、割れが発生したと考えられる。

【0187】

10

(構成 1)

基材と、前記基材の上に設けられた、無機バインダーで結着された複数の無機粒子を含む多孔質層と、を備える物品であって、

前記複数の無機粒子が、鎖状粒子と前記鎖状粒子以外の粒子とを含み、前記複数の無機粒子に対する前記鎖状粒子の体積比率が 55% 以上 95% 以下であることを特徴とする物品。

【0188】

(構成 2)

前記複数の無機粒子が、前記鎖状粒子以外の粒子として、中空粒子、繭型粒子、中実粒子からなる群より選択される少なくとも 1 種類を含むことを特徴とする構成 1 に記載の物品。

20

【0189】

(構成 3)

前記複数の無機粒子が、前記鎖状粒子以外の粒子として中空粒子を含むことを特徴とする構成 1 または 2 に記載の物品。

【0190】

(構成 4)

前記複数の無機粒子が、酸化ケイ素、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウムの中からなる群より選択される少なくとも 1 種類の粒子を含むことを特徴とする構成 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の物品。

30

【0191】

(構成 5)

前記複数の無機粒子が、酸化ケイ素粒子であることを特徴とする構成 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の物品。

【0192】

(構成 6)

前記無機バインダーが酸化ケイ素化合物であることを特徴とする構成 5 に記載の物品。

【0193】

(構成 7)

前記多孔質層の膜厚が 300 nm 以上 5000 nm 以下であることを特徴とする構成 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の物品。

40

【0194】

(構成 8)

多孔質層 120 の膜厚の半分よりも基材に近い側の領域と、膜厚の半分よりも基材から離れた側の領域との屈折率差が 0.01 以下であることを特徴とする構成 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の物品。

【0195】

(構成 9)

前記多孔質層の屈折率が 1.15 以上 1.30 以下であることを特徴とする構成 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の物品。

50

## 【 0 1 9 6 】

( 構成 1 0 )

前記基材と前記多孔質層との間に中間層を有することを特徴とする構成 1 乃 9 のいずれか一項に記載の物品。

## 【 0 1 9 7 】

( 構成 1 1 )

前記中間層が、複数の無機化合物層の積層体または表面に凹凸を有するポリマー層であることを特徴とする構成 1 0 に記載の物品。

## 【 0 1 9 8 】

( 構成 1 2 )

前記多孔質層の前記基材とは反対側の表面に、機能層を有することを特徴とする構成 1 乃至 1 1 のいずれか一項に記載の物品。

## 【 0 1 9 9 】

( 構成 1 3 )

前記機能層が、両イオン性親水基を有するポリマーを含む層であることを特徴とする構成 1 2 に記載の物品。

## 【 0 2 0 0 】

( 構成 1 4 )

前記機能層が、フッ素ポリマーを含む層、フルオロシラン単分子層、酸化チタン粒子を含む層のいずれかの層であることを特徴とする構成 1 2 に記載の物品。

## 【 0 2 0 1 】

( 構成 1 5 )

前記基材が光電変換部とマイクロレンズアレイとを有し、前記多孔質層の前記基材とは反対側の面に透光板を有することを特徴とする構成 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の物品。

## 【 0 2 0 2 】

( 構成 1 6 )

前記多孔質層の屈折率が、前記マイクロレンズアレイを構成するマイクロレンズの屈折率より低いことを特徴とする構成 1 5 に記載の物品。

## 【 0 2 0 3 】

( 構成 1 7 )

前記多孔質層の膜厚が、300nm～5000nmであることを特徴とする構成 1 5 または 1 6 に記載の物品。

## 【 0 2 0 4 】

( 構成 1 8 )

前記多孔質層の膜厚が、前記マイクロレンズアレイの凹凸の高低差の2倍以上であることを特徴とする構成 1 5 乃至 1 7 のいずれか一項に記載の物品。

## 【 0 2 0 5 】

( 構成 1 9 )

前記多孔質層と前記マイクロレンズアレイとの間に、反射防止層を有することを特徴とする構成 1 5 乃至 1 8 のいずれか一項に記載の物品。

## 【 0 2 0 6 】

( 構成 2 0 )

筐体と、該筐体内に複数のレンズからなる光学系と、該光学系を通過した光を受光する撮像素子と、を備える撮像装置であって、

前記複数のレンズの少なくとも1つが、構成 1 乃至 1 4 のいずれか一項に記載の物品であることを特徴とする撮像装置。

## 【 0 2 0 7 】

( 構成 2 1 )

筐体と、該筐体内に複数のレンズからなる光学系と、該光学系を通過した光を受光する

10

20

30

40

50

撮像素子と、を備える撮像装置であって、

前記撮像素子が、構成 15 から 19 のいずれか一項に記載の物品であることを特徴とする撮像装置。

【0208】

(構成 22)

複数の無機粒子と、無機バインダーとなる成分と、有機溶媒と、を含む塗工液であって、

前記複数の無機粒子が、鎖状粒子と前記鎖状粒子以外の粒子とを含み、前記複数の無機粒子に対する前記鎖状粒子の体積比率が 55% 以上 95% 以下であり、

前記有機溶媒の 30 質量% 以上 80 質量% 以下が炭素数 4 以上 6 以下の水酸基を有する水溶性溶媒である、ことを特徴とする塗工液。 10

【0209】

(構成 23)

前記炭素数 4 以上 6 以下の水酸基を有する水溶性溶媒として、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、イソプロポキシエタノール、ブトキシエタノール、1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、3-メトキシ-1-ブタノールからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことを特徴とする構成 22 に記載の塗工液。

【0210】

(構成 24)

前記鎖状粒子は複数の一次粒子が結着した二次粒子であり、 20

前記鎖状粒子の平均粒子径が、一次粒子の平均粒子径の 3 倍以上 10 倍以下であることを特徴とする構成 22 または 23 に記載の塗工液。

【0211】

(構成 25)

前記一次粒子の平均粒子径が、8 nm 以上 20 nm 以下であることを特徴とする構成 24 に記載の塗工液。

【0212】

(構成 26)

前記鎖状粒子以外の粒子として中実粒子、中空粒子、繭型粒子、中実粒子からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことを特徴とする構成 22 乃至 25 のいずれか一項に記載の塗工液。 30

【0213】

(構成 27)

前記鎖状粒子以外の粒子として、平均粒子径が 15 nm 以上 300 nm 以下の中空粒子を含むことを特徴とする構成 22 乃至 26 のいずれか一項に記載の塗工液。

【0214】

(構成 28)

前記複数の無機粒子が、酸化ケイ素、フッ化マグネシウム、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウムの中からなる群より選択される少なくとも 1 種類の粒子を含むことを特徴とする構成 22 乃至 27 のいずれか一項に記載の塗工液。 40

【0215】

(構成 29)

前記無機粒子が酸化ケイ素の粒子であり、無機バインダーとなる成分が酸化ケイ素化合物であることを特徴とする構成 22 乃至 28 のいずれか一項に記載の塗工液。

【0216】

(構成 30)

前記無機バインダーとなる成分の含有量が、前記塗工液に含まれている固形成分に対して 0.2 質量部以上 20 質量部以下であることを特徴とする構成 22 乃至 29 のいずれか一項に記載の塗工液。

【0217】

( 構成 3 1 )

基材の上に塗工液を塗布する工程と、前記塗工液が塗布された基材を乾燥および / または焼成する工程と、と有し、

前記塗工液が構成 2 2 から 3 0 のいずれか一項に記載の塗工液であることを特徴とする物品の製造方法。

【 符号の説明 】

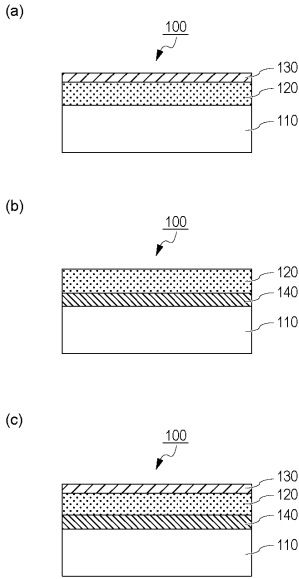
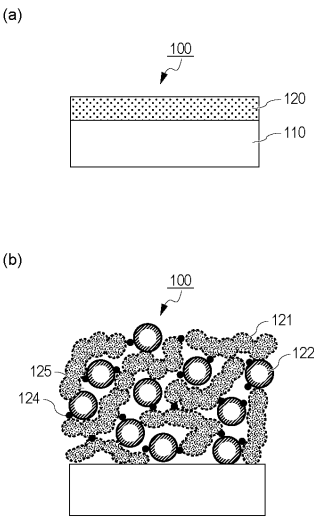
【 0 2 1 8 】

- 1 0 0 物品
- 1 0 基材
- 2 0 多孔質層
- 2 1 鎖状粒子
- 2 2 鎖状粒子以外の粒子
- 2 4 無機バインダー
- 2 5 空隙

【 図面 】

【 図 1 】

【 図 2 】



10

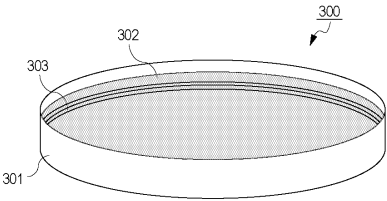
20

30

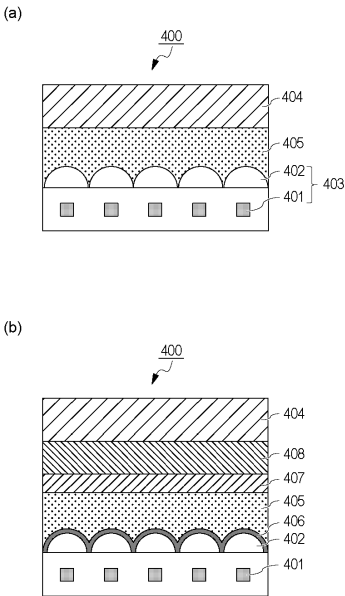
40

50

【 図 3 】



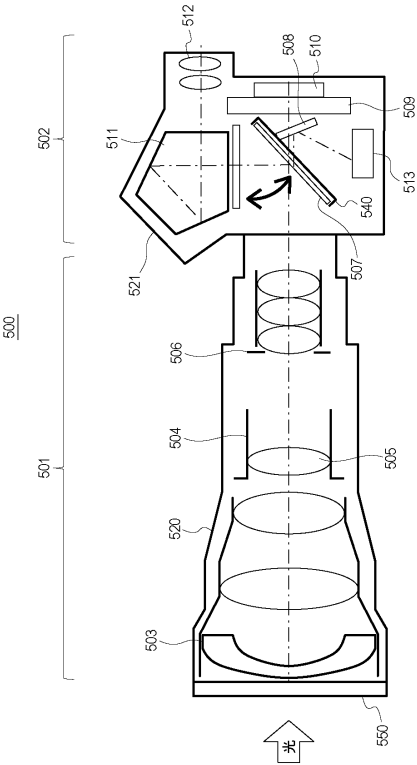
【 図 4 】



10

20

【 図 5 】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 27/146 (2006.01)	H 0 1 L 27/146 D	
H 0 4 N 23/54 (2023.01)	H 0 4 N 5/225 3 0 0	

F ターム (参考)	5D AH06D AK01D AK17D AR00D AS00C AT00A BA02 BA03 BA04 BA07 BA21A BA21B BA42B DE01 DE01B DE10B DJ00 DJ00B EH46 EH46B EJ42 EJ42B EJ86B GB48 JB05D JN18 JN18B JN30A YY00B 4M118 AA10 AB01 BA06 CA01 CA34 FA06 GD03 GD04 HA02 HA09 5C122 DA03 DA04 EA12 FB02 FB05 FC06 GE05 GE22 HB09
------------	---