(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-183366
(P2007-183366A)
(43)公開日　平成19年7月19日(2007.7.19)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G02B	1/10	(2006.01)	G02B	1/10	Z	2K009
H04N	5/225	(2006.01)	H04N	5/225	D	4M118
H01L	27/14	(2006.01)	H01L	27/14	D	5C122

審査請求 未請求　請求項の数 16　ＯＬ　（全 23 頁）

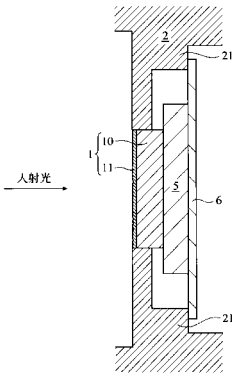
(21)出願番号　特願2006-921 (P2006-921)
(22)出願日　平成18年1月5日 (2006.1.5)

(71)出願人　000000527
ペンタックス株式会社
東京都板橋区前野町２丁目３６番９号
(74)代理人　100080012
弁理士　高石　橘馬
(72)発明者　坂井　康弘
東京都板橋区前野町２丁目３６番９号　ペンタックス株式会社内
(72)発明者　山田　和広
東京都板橋区前野町２丁目３６番９号　ペンタックス株式会社内
(72)発明者　中山　寛之
東京都板橋区前野町２丁目３６番９号　ペンタックス株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】防塵性光透過性部材及びその用途、並びにその部材を具備する撮像装置

(57)【要約】
【課題】塵埃の付着防止性に優れた防塵性光透過性部材及びその用途、並びにその部材を有する撮像装置を提供する。
【解決手段】微細な凹凸が表面に形成された防塵膜11を、少なくとも光入射面に有する光透過性基板10からなり、撮像素子５の受光面側に配置される防塵性光透過性部材１。
【選択図】　図４



【特許請求の範囲】
【請求項１】
撮像素子の受光面側に配置される防塵性光透過性部材であって、微細な凹凸が表面に形成された防塵膜を、少なくとも光入射面に有する光透過性基板からなることを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項２】
請求項１に記載の防塵性光透過性部材において、前記防塵膜はアルミナ、亜鉛酸化物及び亜鉛水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項３】
請求項２に記載の防塵性光透過性部材において、前記アルミナ、亜鉛酸化物及び亜鉛水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む防塵膜の凹凸は、多数の微細な花弁状の凸部と、前記花弁状凸部の間に介在する溝状の凹部とが不規則に集合してなることを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項４】
請求項１～３のいずれかに記載の防塵性光透過性部材において、前記防塵膜の下地層として帯電防止膜を有することを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項５】
請求項４に記載の防塵性光透過性部材において、前記帯電防止膜の表面抵抗は$1\times10^{14}\Omega$／□以下であることを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項６】
請求項１～５のいずれかに記載の防塵性光透過性部材において、最表面に撥水性又は撥水撥油性を有する膜を具備することを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項７】
請求項６に記載の防塵性光透過性部材において、前記撥水性又は撥水撥油性を有する膜の厚さは0.4～100 nmであることを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項８】
請求項１～７のいずれかに記載の防塵性光透過性部材において、最表面の三次元平均表面粗さは１～100 nmであることを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項９】
請求項１～８のいずれかに記載の防塵性光透過性部材において、最表面の凹凸の最大高低差は５～1,000 nmであることを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項１０】
請求項１～９のいずれかに記載の防塵性光透過性部材において、最表面の比表面積は1.05以上であることを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項１１】
請求項１～10のいずれかに記載の防塵性光透過性部材において、可視光に対する分光反射率は３％以下であることを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項１２】
請求項１～11のいずれかに記載の防塵性光透過性部材において、機械的防塵手段を具備することを特徴とする防塵性光透過性部材。
【請求項１３】
請求項１～12のいずれかに記載の防塵性光透過性部材からなることを特徴とするローパスフィルタ。
【請求項１４】
請求項１～12のいずれかに記載の防塵性光透過性部材からなることを特徴とする撮像素子用保護部材。
【請求項１５】
請求項13に記載のローパスフィルタを具備することを特徴とする撮像装置。
【請求項１６】

請求項14に記載の撮像素子用保護部材を具備することを特徴とする撮像装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、防塵性に優れた光透過性部材及びその用途、並びにその部材を有する撮像装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、光学像を電気信号に変換するデジタルスチルカメラや画像入力装置（例えばファクシミリ、スキャナ等）等の電子撮像装置が広く普及しているが、これら電子撮像装置では、光電変換素子（CCD）等の撮像素子の受光面に至る光路上に塵埃等の異物が存在すると、画像に写り込みを生じてしまう。
【０００３】
例えば、一眼レフ式で撮影レンズの交換が可能なデジタルスチルカメラでは、撮影レンズを外したときに塵埃等がミラーボックス内に侵入しやすい。またミラーボックス内でミラーや撮影レンズの絞りを制御する機構が作動するため、ミラーボックス内部でゴミが発生することもある。ファクシミリやスキャナ等の画像入力装置では、原稿が送られる際や原稿読取ユニットが移動する際に塵埃等の異物を生じ、これがCCDの受光面近傍や原稿載置用のプラテンガラス等に付着することがある。そこで一般的には、ブロワ等の空気吹き付け手段を用いて撮像素子表面等に付着した異物を吹き飛ばすことにより清掃している。しかし吹き飛ばされた異物が機器内部に留まることがある。
【０００４】
特にデジタルスチルカメラには空間周波数特性を制御するための光学フィルタが撮像素子の近傍に配設されているが、光学フィルタとして複屈折特性を有する水晶板が一般的に用いられている。しかし水晶は圧電効果を有しているため、振動等により帯電し易く、帯電した電荷が逃げにくいという性質を有する。そのためカメラ作動に伴い生じる振動や空気の流れ等により異物がカメラ中を浮遊すると、帯電した光学フィルタに付着することがある。このために空気吹き付け手段による清掃を頻繁に行う必要がある。
【０００５】
そこで特開2001-298640号（特許文献１）は、デジタルスチルカメラ内にワイパを設け、CCD受光面、CCDの受光面側に配設されたローパスフィルタの表面、又はCCD受光面に至る光路を密閉した防塵構造ユニットの最外側の光学部材面をワイパで拭く方法を提案している。
【０００６】
特開2002-204379号（特許文献２）及び特開2003-319222号（特許文献３）は、ホルダ内にCCD及びローパスフィルタが配置され、ホルダ開口部が防塵部材（ガラス板等）で覆われて内部が密封されたユニットを有し、防塵部材を振動させる手段（圧電素子）を具備するカメラを提案している。このカメラでは、CCD及びローパスフィルタはユニット内に密封されているので、これらには塵埃が付着せず、ホルダ開口部を覆う防塵部材には加振手段が設けられているので、防塵部材に付着した塵埃を除去できる。
【０００７】
しかし特許文献１～３に記載のような機械的に塵埃を除去する方法には、高コスト化したり、装置の重量が増加したり、電池の消費が早くなったりするという問題がある。
【０００８】
【特許文献１】特開2001-298640号
【特許文献２】特開2002-204379号
【特許文献３】特開2003-319222号
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】

従って、本発明の目的は、塵埃の付着防止性に優れた防塵性光透過性部材及びその用途、並びにその部材を有する撮像装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、微細な凹凸を表面に有する防塵膜を、光透過性基板の少なくとも光入射面に形成すると、塵埃の付着防止性に優れた防塵性光透過性部材が得られることを見出し、本発明に想到した。

【００１１】

すなわち、本発明の防塵性光透過性部材は、撮像素子の受光面側に配置されるものであって、微細な凹凸が表面に形成された防塵膜を、少なくとも光入射面に有する光透過性基板からなることを特徴とする。

【００１２】

前記防塵膜はアルミナ、亜鉛酸化物及び亜鉛水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含むのが好ましい。前記アルミナ、亜鉛酸化物及び亜鉛水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む防塵膜の凹凸は、多数の微細な花弁状の凸部と、前記花弁状凸部の間に介在する溝状の凹部とが不規則に集合してなるのが好ましい。

【００１３】

前記防塵膜の下地層として帯電防止膜を有するのが好ましく、これにより一層耐塵埃付着性が向上する。前記帯電防止膜の表面抵抗は$1\times10^{14}\Omega$／□以下であるのが好ましい。最表面に撥水性又は撥水撥油性を有する膜を具備するのが好ましく、これにより一層耐塵埃付着性が向上する。前記撥水性又は撥水撥油性を有する膜の厚さは0.4～100 nmであるのが好ましい。

【００１４】

本発明の好ましい実施態様による防塵性光透過性部材は、最表面の三次元平均表面粗さ（SRa）が１～100 nmであり、最表面の凹凸の最大高低差（P-V）が５～1,000 nmであり、最表面の比表面積が1.05以上であり、可視光に対する分光反射率が３％以下である。

【００１５】

本発明の防塵性光透過性部材は、機械的防塵手段を具備してもよい。本発明の防塵性光透過性部材は、撮像装置用のローパスフィルタ及び撮像素子用保護部材として有用である。

【発明の効果】

【００１６】

微細な凹凸が表面に形成された防塵膜を有する本発明の防塵性光透過性部材は、部材に付着した塵埃粒子の分子間力及び接触帯電付着力を低減できる。そのため耐異物付着性に優れており、機械的防塵手段が不要であり、撮像装置の低コスト化、軽量化及び低消費電力化を実現することができる。特に帯電防止膜も有する防塵性光透過性部材は、塵埃粒子と防塵性光透過性部材の壁材間の静電付着力及び電気映像力も低減できるので、一層優れた耐異物付着性を有する。さらに撥水／撥油性膜を最表面に有する防塵性光透過性部材は、塵埃粒子と防塵性光透過性部材間の液架橋力も低減できるので、一層優れた耐異物付着性を有する。本発明の防塵性光透過性部材は、防塵膜による微細な凹凸を有するので、反射防止性にも優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

[1] 防塵性光透過性部材の層構成

防塵性光透過性部材は、微細な凹凸が表面に形成された防塵膜を、少なくとも光入射面に有する光透過性基板からなる。

【００１８】

(1) 光透過性基板

光透過性基板（以下特段の断りがない限り、単に「基板」とよぶ）を構成する材料は、防塵性光透過性部材の用途に応じて適宜選択すればよく、無機化合物でも有機ポリマーで

もよい。例えば防塵性光透過性部材を撮像素子用の光学フィルタ（ローパスフィルタ）として用いる場合、基板用材料として通常は複屈折性を有する水晶を用いる。防塵性光透過性部材を撮像素子又はローパスフィルタの保護部材として使用する場合、基板用材料として各種無機ガラス（例えばシリカ、ホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス等）や、透明ポリマー［例えばポリメチルメタクリレート（PMMA）樹脂等のポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂等］等を用いることができる。基板の形状及び厚さは用途に応じて適宜選択すればよい。

【００１９】

(2) 防塵膜

防塵膜は微細な凹凸が表面に形成されてなる。一般的に防塵膜の三次元平均表面粗さ（SRa、微細凹凸の面密度の指標である）が大きいほど、防塵膜に付着した塵埃粒子の分子間力を低減する効果が高い。また均一に帯電した球形塵埃粒子と防塵性光透過性部材間の接触帯電付着力F_1は、下記一般式(1)：

$$F_1 = -\frac{\pi \varepsilon_0 V_C^2 A^2 k^2 D^2}{457 (z_0 + b)^8} \qquad \cdots(1)$$

［ただしε_0は真空の誘電率8.85×10^{-12}（F/m）であり、Vcは防塵性光透過性部材の壁材及び塵埃粒子の接触電位差であり、AはHamaker定数（van der Waals 相互作用の大きさを表す量）であり、kは下記式：$k=k_1+k_2$（ただしk_1及びk_2は各々$k_1=(1-\nu_1^2)/E_1$及び$k_2=(1-\nu_2^2)/E_2$であり、ν_1及びν_2は各々防塵性光透過性部材の壁材及び塵埃粒子のPoisson比であり、E_1及びE_2は各々防塵性光透過性部材の壁材及び塵埃粒子のYoung率である。）により表される係数であり、Dは塵埃粒子径であり、Z_0は防塵性光透過性部材壁と塵埃粒子間の分離距離であり、bは防塵性光透過性部材の壁材のSRaである。］により表され、化学的なポテンシャルの差により発生する。式(1)から明らかなように、b（防塵性光透過性部材の壁材のSRa）を大きくすることにより、接触帯電付着力F_1も小さくできる。

【００２０】

具体的には、防塵膜のSRaが１nm以上であると、防塵膜に付着した塵埃粒子の分子間力及び接触帯電付着力F_1が十分に小さい。ただしSRaが100 nmを超えると光の散乱が発生し、光学機器には不適になる。よってSRaは１～100 nmであるのが好ましく、８～80 nmであるのがより好ましく、10～50 nmであるのが特に好ましい。SRaは、原子間力顕微鏡（AFM）を用いてJIS B0601により求められる中心線平均粗さ（Ra：算術平均粗さ）を三次元に拡張したものであって、下記式(2)：

$$SRa = \frac{1}{S_0}\int_{Y_B}^{Y_T}\int_{X_L}^{X_R} |F(X,Y) - Z_0| dXdY \qquad \cdots(2)$$

(ただしX_L～X_Rは測定面のX座標の範囲であり、Y_B～Y_Tは測定面のY座標の範囲であり、S_0は測定面がフラットであるとした場合の面積$|X_R-X_L|\times|Y_T-Y_B|$であり、XはX座標であり、YはY座標であり、F（X,Y）は測定点（X,Y）における高さであり、Z_0は測定面内の平均高さである。）により表される。

【００２１】

上記式(1)中のHamaker定数Aは屈折率の関数で近似され、屈折率が小さいほど小さくなる。具体的には、防塵膜は、最表層である場合、又は後述する撥水膜もしくは撥水撥油性膜を表面に有する場合のいずれの場合でも、その屈折率が1.50以下であるのが好ましく、1.45以下であるのがより好ましい。限定的ではないが、防塵膜の微細な凹凸の最大高低差（P-V）は５～1,000 nmであるのが好ましく、50～500 nmであるのがより好ましく、100～

300 nmであるのが特に好ましい。P-V値が５～1,000 nmであると、特に優れた反射防止性が得られ、50～500 nmであると併せて高い透過率も得ることが出来る。ここでP-V値はAFMにより求めた。

【００２２】

限定的ではないが、防塵膜の比表面積（S_R）は1.05以上であるのが好ましく、1.15以上であるのがより好ましい。S_Rは、下記式(3)：

$$S_R = S / S_0 \quad \cdots (3)$$

（ただしS_0は測定面がフラットであるとした場合の面積であり、Sは表面積測定値である。）により求めた。Sは次のようにして求める。まず測定する領域を最も近接した３つのデータ点（A,B,C）よりなる微小三角形に分割し、次いで各微小三角形の面積ΔSをベクトル積、すなわちΔS（ΔABC）＝｜AB×AC｜／２（但しABおよびACは各辺の長さ）を用いて求める。ΔSの総和を求め、Sとする。ただしS_Rは、光の散乱が発生しない程度の大きさであるのが好ましい。

【００２３】

防塵膜として、例えばアルミナを含むゲル膜を熱水で処理してなる膜、及び亜鉛化合物を含むゲル膜を20℃以上の温度の含水液で処理してなる膜が挙げられる。前者は、アルミナを含むゲル膜の表層部分が熱水の作用を受けたときに生じる、多数の微細な不規則な形状の凸部と、凸部の間に介在する溝状の凹部とが集合した凹凸が表面に形成されてなる。このような凸部は非常に微細であるが、その形状そのものは花弁に似ている。以下特段の断りがない限り、この膜を花弁状アルミナ膜とよぶ。後者は亜鉛化合物を含むゲル膜の表層部分が、20℃以上の温度の含水液の作用を受けたときに生じる析出物からなる凸部と、凸部の間に介在する凹部とが集合した凹凸が表面に形成されてなる。このような凸部の形状は亜鉛化合物の種類により異なるが、非常に微細である。以下特段の断りがない限り、この膜を亜鉛化合物膜とよぶ。

【００２４】

花弁状アルミナ膜は、アルミナを主成分とするのが好ましく、アルミナのみからなるのがより好ましいが、必要に応じてジルコニア、シリカ、チタニア、亜鉛酸化物及び亜鉛水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の任意成分を含んでもよい。任意成分の含有量は、アルミナを含むゲル膜を熱水で処理した時に微細な凹凸が形成され、かつ透明性を損なわない範囲内である限り特に制限されないが、通常防塵膜全体を100質量％として0.01～50質量％が好ましく、0.05～30質量％がより好ましい。

【００２５】

亜鉛化合物膜は、亜鉛酸化物及び／又は亜鉛水酸化物を主成分とするのが好ましく、これらのいずれかのみからなるのがより好ましいが、必要に応じてアルミナ、ジルコニア、シリカ及びチタニアからなる群から選ばれた少なくとも一種の任意成分を含んでもよい。任意成分の含有量は、亜鉛化合物を含むゲル膜を20℃以上の含水液で処理した時に微細な凹凸が形成され、かつ透明性を損なわない範囲内である限り特に制限されないが、通常防塵膜全体を100質量％として0.01～50質量％が好ましく、0.05～30質量％がより好ましい。

【００２６】

防塵膜の凹凸形状は、例えば走査型電子顕微鏡（SEM）により表層や断面を観察したり、AFMにより表層を観察したりすることにより（特に斜視による観察）、調べることができる。防塵膜の厚さは特に制限されず、用途に応じて適宜設定すればよいが、一般的に0.05～３μmであるのが好ましい。なおこの厚さは、表面の微細な凹凸を含めたものである。

【００２７】

(3) 帯電防止膜

防塵性光透過性部材は防塵膜の内面側及び／又は外面側に帯電防止膜を有してもよく、これにより塵埃付着の原因の一つであるクーロン力を低減でき、耐塵埃付着性が一層向上する。帯電防止膜は防塵膜の下地層として、防塵膜の内面側に形成するのが好ましい。均

一に帯電した球形塵埃粒子と防塵性光透過性部材間の静電付着力F_2は下記一般式(4)：

$$F_2 = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{q_1 q_2}{r^2} \quad \cdots(4)$$

（ただしq_1及びq_2は各々防塵性光透過性部材の壁材及び塵埃粒子の電荷（C）であり、rは粒子半径であり、ε_0は真空の誘電率8.85×10^{-12}（F/m）である。）により表される。式(4)から明らかなように、防塵性光透過性部材の壁材又は塵埃粒子の帯電量を低減することにより静電付着力F_2を低減できるため、帯電防止膜により除電するのは効果的である。また均一に帯電した球形塵埃粒子と防塵性光透過性部材の壁材間の電気映像力F_3は下記一般式(5)：

$$F_3 = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)}{(\varepsilon+\varepsilon_0)}\cdot\frac{q^2}{(2r)^2} \quad \cdots(5)$$

（ただしε_0は真空の誘電率8.85×10^{-12}（F/m）であり、εは防塵性光透過性部材の壁材の誘電率であり、qは塵埃粒子の電荷であり、rは粒子半径である。）により表され、帯電していない防塵性光透過性部材壁に電荷を持った塵埃粒子が近づくと壁に異符号等価の電荷が誘起されることにより発生する力である。電気映像力F_3はほぼ塵埃粒子の帯電率に依存するため、付着した塵埃粒子を帯電防止膜により除電することにより小さくすることができる。帯電防止膜による除電効果に比べて電気映像力F_3を低減する効果は低いが、防塵性光透過性部材の壁材を誘電率の小さいものとしてもよい。

【００２８】

帯電防止膜の表面抵抗は、$1\times10^{14}\Omega$／□以下であるのが好ましく、$1\times10^{12}\Omega$／□以下であるのがより好ましい。帯電防止膜の屈折率は特に制限されないが、基板と防塵膜の屈折率の中間程度とすると、一層高い反射防止効果が期待できる。帯電防止膜の厚さは特に制限されず、用途に応じて適宜設定すればよいが、一般的に0.01～3μmであるのが好ましい。

【００２９】

帯電防止膜の材質は無色で透明性が高いものである限り特に制限されず、公知のものが使用できる。帯電防止膜として、例えば酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、スズドープ酸化インジウム（ITO）及びアンチモンドープ酸化スズ（ATO）からなる群から選ばれた少なくとも一種の導電性無機材料を含む膜が挙げられる。帯電防止膜は、上記導電性無機材料からなる微粒子（導電性無機微粒子）と、バインダとからなる複合膜であってもよいし、上記導電性無機材料からなる緻密膜（例えば蒸着膜等）であってもよい。バインダ成分として金属アルコキシド又はそのオリゴマーや、紫外線硬化性又は熱硬化性の化合物（例えばアクリル酸エステル等）が挙げられる。ここで「バインダ成分」とは、重合によりバインダとなるモノマー又はオリゴマーを言う。

【００３０】

(4) 撥水膜及び撥水撥油性膜

防塵性光透過性部材は撥水性又は撥水撥油性を有する膜（以下特段の断りがない限り、「撥水／撥油性膜」と表記する。）を有してもよい。撥水／撥油性膜は通常最表面に形成する。球形の塵埃粒子と防塵性光透過性部材間の液架橋力F_4は、

下記一般式(6)：

$F_4 = -2\pi\gamma D$ ・・・(6)

（ただしγは液の表面張力であり、Dは塵埃粒子の粒径である。）により表され、防塵性光透過性部材と塵埃粒子の接触部に液体が凝集することによりできる液架橋により生じる力である。よって防塵膜上に撥水／撥油性膜を形成し、水や油の付着を低減すると、液架

橋力F_4による塵埃粒子の付着を低減できる。

【００３１】

また一般的に凹凸面での水の接触角と、平滑面での水の接触角には下記式(7)：

$$\cos\theta_\gamma = \gamma\cos\theta \quad \cdots(7)$$

（ただしθ_γは凹凸面での接触角であり、γは表面積倍増因子であり、θは平滑面での接触角である。）により近似される関係が有る。通常$\gamma > 1$であるので、θ_γは、$\theta < 90°$である時にはθより小さく、$\theta > 90°$である時にはθより大きい。よって一般的に親水性表面の面積を凹凸化により大きくすると親水性が一層強まり、撥水性表面の面積を凹凸化により大きくすると撥水性が一層強くなる。そのため微細な凹凸を有する防塵膜上に、凹凸を保持するように撥水膜を形成すると、高い撥水効果が得られる。最表面に撥水／撥油性膜を形成した場合も、最表面の三次元平均表面粗さ（SRa）、凹凸の最大高低差（P-V）及び比表面積（S_R）は各々上記の範囲内であるのが好ましい。

【００３２】

撥水／撥油性膜の材質は無色で透明性が高いものである限り特に制限されず、公知のものが使用できる。撥水／撥油性膜の材質として、例えばフッ素を含有する無機又は有機の化合物、フッ素を含有する有機－無機ハイブリッドポリマー、フッ化ピッチ［例えばCFn（n：1.1～1.6）］、フッ化グラファイト等が挙げられる。

【００３３】

フッ素含有無機化合物として、例えばLiF、MgF_2、CaF_2、AlF_3、BaF_2、YF_3、LaF_3及びCaF_3からなる群から選ばれた少なくとも一種が挙げられる。これらのフッ素含有無機化合物は、例えばキャノンオプトロン株式会社から入手できる。

【００３４】

フッ素含有有機化合物として、例えばフッ素樹脂が挙げられる。フッ素樹脂としては、フッ素含有オレフィン系化合物の重合体、並びにフッ素含有オレフィン系化合物及びこれと共重合可能な単量体からなる共重合体が挙げられる。そのような（共）重合体として、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（PFEP）、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（PETFE）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレン－クロロトリフルオロエチレン共重合体（PECTFE）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PEPE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）等が挙げられる。フッ素樹脂として市販のフッ素含有組成物を重合させたものを使用してもよい。市販のフッ素含有組成物として例えばオプスター（ジェイエスアール株式会社製）、サイトップ（旭硝子株式会社製）等が挙げられる。

【００３５】

フッ素を含有する有機－無機ハイブリッドポリマーとして、フルオロカーボン基を有する有機珪素ポリマーが挙げられる。フルオロカーボン基を有する有機珪素ポリマーとして、フルオロカーボン基を有するフッ素含有シラン化合物を加水分解して得られるポリマーが挙げられる。フッ素含有シラン化合物としては下記式(8)：

$$CF_3(CF_2)_a(CH_2)_2SiR_bX_c \quad \cdots(8)$$

（ただしRはアルキル基であり、Xはアルコキシ基又はハロゲン原子であり、aは０～７の整数であり、bは０～２の整数であり、cは１～３の整数であり、かつb + c = 3である。）により表される化合物が挙げられる。式(8)により表される化合物の具体例として、$CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CH_2)_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$、$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCH_3Cl_2$等が挙げられる。有機珪素ポリマーとして市販品を用いてもよく、例えばノベックEGC-1720（住友スリーエム株式会社製）やXC98-B2472（GE東芝シリコーン株式会社製）等が挙げられる。

【００３６】

撥水／撥油性膜の厚さは0.4～100 nmであるのが好ましく、10～80 nmであるのがより好

ましい。撥水／撥油性膜の厚さを0.4～100 nmとすると、防塵膜のSRa、P-V値及びS_Rを上記範囲に保持できる。よって0.4～100 nmの厚さの撥水／撥油性膜を最表面に形成すると、防塵膜の微細な凹凸による分子間力及び接触帯電付着力F_1に対する低減効果と、撥水／撥油性膜による静電付着力F_2及び電気映像力F_3に対する低減効果との両者により耐塵埃付着性が一層向上する。撥水／撥油性膜の厚さが0.4 nm未満であると、撥水／撥油性が不十分であると共に、例えばフッ素樹脂を使用した場合に期待できる電気映像力F_3の低減効果が期待できない。一方100 nm超とすると、防塵膜の微細な凹凸が吸収されてしまい、耐塵埃付着性が低下する。撥水／撥油性膜の屈折率も1.5以下であるのが好ましく、1.45以下であるのがより好ましい。

【００３７】

(5) 層構成例

防塵性光透過性部材の好ましい層構成例として、例えば防塵膜／基板、防塵膜／帯電防止膜／基板、撥水／撥油性膜／防塵膜／帯電防止膜／基板、防塵膜／基板／防塵膜、防塵膜／帯電防止膜／基板／帯電防止膜／防塵膜、撥水／撥油性膜／防塵膜／帯電防止膜／基板／帯電防止膜／防塵膜／撥水／撥油性膜等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【００３８】

[2] 防塵性光透過性部材の製造方法

(1) 防塵膜の形成

(a) 花弁状アルミナ膜の形成方法

花弁状アルミナ膜は、アルミニウム化合物を含む塗布液を基板に塗布してアルミナを含むゲル膜を形成した後、得られたゲル膜を熱水で処理することにより得られる。この方法は高温で焼成する工程を経ることなく花弁状アルミナ膜を形成できるので、耐熱性が不十分なプラスチック基板にも適している。

【００３９】

アルミニウム化合物としては、アルミニウムアルコキシド、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等が挙げられる。好ましくはアルミニウムアルコキシドである。アルミニウムアルコキシドを用いて花弁状アルミナ膜を形成する方法として、例えば特開平9-202649号、特許第3688042号及び特開平9-202651号に記載の方法が挙げられる。これらの方法に従えば、アルミニウムアルコキシドと水と安定化剤とを含む塗布液を基板に塗布し、ゾルゲル法によりアルミナゲル膜を形成し、得られたアルミナゲル膜を熱水で処理することにより、花弁状アルミナ膜が得られる。アルミニウムアルコキシドを用いて花弁状アルミナ膜を形成する方法について詳細に説明する。

【００４０】

アルミニウムアルコキシドとして、例えばアルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-n-ブトキシド、アルミニウムトリ-sec-ブトキシド、アルミニウムトリ-tert-ブトキシド、アルミニウムアセチルアセテート、これらを部分加水分解して得られるオリゴマー等が挙げられる。

【００４１】

花弁状アルミナ膜を上記任意成分を含むものとする場合、ジルコニウムアルコキシド、アルコキシシラン、チタニウムアルコキシド及び亜鉛化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の任意成分原料を、塗布液に添加する。

【００４２】

ジルコニウムアルコキシドとして、例えばジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-ｎ-プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ-ｎ-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-ｔ-ブトキシド等が挙げられる。

【００４３】

アルコキシシランは、下記一般式(9)：

$$Si(OR_1)_x\ (R_2)_{4-x} \quad \cdots (9)$$

により表される。一般式(9)中のR_1としては、炭素数１～５のアルキル基又は炭素数１～４のアシル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アセチル基等が挙げられる。R_2としては、炭素数１～10の有機基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、tert-オクチル基、n-デシル基、フェニル基、ビニル基、アリル基等の無置換の炭化水素基、及びγ-クロロプロピル基、CF_3CH_2-基 、$CF_3CH_2CH_2$-基、$C_2F_5CH_2CH_2$-基 、$C_3F_7CH_2CH_2CH_2$-基、$CF_3OCH_2CH_2CH_2$-基、$C_2F_5OCH_2CH_2CH_2$-基 、$C_3F_7OCH_2CH_2CH_2$-基 、$(CF_3)_2CHOCH_2CH_2CH_2$-基 、$C_4F_9CH_2OCH_2CH_2CH_2$-基、3-（パーフルオロシクロヘキシルオキシ）プロピル、$H(CF_2)_4CH_2OCH_2CH_2CH_2$-基、$H(CF_2)_4CH_2CH_2CH_2$-基、γ-グリシドキシプロピル基、γ-メルカプトプロピル基、3，4-エポキシシクロヘキシルエチル基、γ-メタクリロイルオキシプロピル基等の置換炭化水素基が挙げられる。xは２～４の整数を表す。

【００４４】

チタニウムアルコキシドとしては、例えばテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-ｎ-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-ｎ-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン等が挙げられる。

【００４５】

亜鉛化合物としては、例えば酢酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、サリチル酸亜鉛等が挙げられる。中でも酢酸亜鉛及び塩化亜鉛が好ましい。

【００４６】

アルミニウムアルコキシドと任意成分原料の配合割合は、アルミニウムアルコキシド及び任意成分原料の合計を100質量％として、任意成分原料の割合が0.01～50質量％であるのが好ましく、0.05～30質量％であるのがより好ましい。

【００４７】

塗布液には、安定化剤として、例えばアセチルアセトン、アセト酢酸エチル等のβ-ジケトン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；金属アルコキシド等を添加するのが好ましい。

【００４８】

塗布液には、溶媒を使用してもよい。溶媒として、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等が挙げられる。

【００４９】

金属アルコキシド、溶媒、安定化剤及び水の好ましい混合割合は、モル比で、（アルミニウムアルコキシド＋任意成分原料）：溶媒：安定化剤：水＝１：10～100：0.5～2：0.1～5である。

【００５０】

塗布液には、アルコキシ基の加水分解を促進したり、脱水縮合を促進したりするための触媒を添加することができる。触媒としては、例えば硝酸、塩酸、硫酸、燐酸、酢酸、アンモニア等が挙げられる。触媒の添加量は、金属アルコキシドに対して、モル比で0.0001～１であるのが好ましい。

【００５１】

必要に応じて、塗布液に水溶性有機高分子を添加してもよい。水溶性有機高分子を含む塗布液を用いて得られたアルミナゲル膜を、熱水処理すると、アルミナゲル膜に含有される水溶性有機高分子が容易に溶出して、アルミナゲル膜と熱水との反応表面積が増大する。そのため比較的低温かつ短時間での花弁状アルミナ膜の生成が可能になる。添加する水溶性有機高分子の種類や分子量を選択することにより、形成される花弁状アルミナ膜の凹凸形状を制御することができる。水溶性高分子として、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。水溶性高分子の添加量は、アルミニウムアルコキシドが全てアルミナに変化すると仮定して計算されるアルミナの質量に対して、0.1～10質量％

でよい。

【００５２】

塗布法としては、例えばディッピング法、スピンコート法、ノズルフローコート法、スプレー法、リバースコート法、フレキソ法、印刷法、フローコート法及びこれらを併用する方法等が挙げられる。中でもディッピング法は、膜の均一性、膜厚の制御等が容易であるので好ましい。得られるゲル膜の厚さは、例えば、ディッピング法における引き上げ速度やスピンコート法における基板回転速度の調整、塗布液の濃度の調整等により制御することができる。ディッピング法における引き上げ速度は、例えば約0.1～3.0 mm／秒程度とするのが好ましい。

【００５３】

塗布膜の乾燥条件は特に制限されず、基板の耐熱性等に応じて適宜選択すればよい。一般的には、塗布後の基板を、室温～400℃の温度で5分～24時間処理する。

【００５４】

アルミナゲル膜を形成した基板を熱水で処理する。熱水の温度は基板の耐熱性に応じて適宜選択する。熱水中で浸漬処理する場合、一般的に約50℃～約100℃の温度で１～240分間程度処理するのが好ましい。熱水で処理した後、室温～400℃の温度で乾燥するのが好ましく、100～400℃の温度で焼成するのがより好ましい。乾燥（焼成）時間は10分～24時間とするのが好ましい。以上のようにして形成される花弁状アルミナ膜は通常無色で透明性が高い。

【００５５】

(b) 亜鉛化合物膜の形成方法

亜鉛化合物膜は、亜鉛化合物を含む溶液又は分散液を基板に塗布し、乾燥してゲル膜を形成し、得られたゲル膜を20℃以上の温度の含水液で処理することにより得られる。この方法により比較的低温で亜鉛化合物膜を形成できるので、耐熱性が不十分なプラスチック基板にも適している。

【００５６】

亜鉛化合物としては、例えば酢酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、サリチル酸亜鉛等が挙げられる。中でも酢酸亜鉛及び塩化亜鉛が好ましい。亜鉛化合物膜を上記任意成分を含むものとする場合、アルミニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、アルコキシシラン及びチタニウムアルコキシドからなる群から選ばれた少なくとも一種の任意成分原料を、塗布液に添加する。

【００５７】

アルミニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、アルコキシシラン及びチタニウムアルコキシドは各々上記と同じでよい。亜鉛化合物と任意成分原料の配合割合は、亜鉛化合物及び任意成分原料の合計を100質量％として、任意成分原料の割合が0.01～50質量％であるのが好ましく、0.05～30質量％であるのがより好ましい。

【００５８】

塗布液の溶媒及び塗布法も、花弁状アルミナ膜を形成する場合と同じでよい。塗布液の配合割合は、モル比で、（亜鉛化合物＋任意成分原料）：溶媒＝１：10～20とするのが好ましい。塗布液には、必要に応じて、上記の安定化剤、触媒及び水を添加してもよい。塗布後は室温で30分程度乾燥させればよいが、必要に応じて加熱乾燥してもよい。

【００５９】

乾燥により得られたゲル膜を20℃以上の温度の含水液で処理する。この処理により、ゲル膜の表層が解膠作用を受け、構造の再配列が起こり、亜鉛酸化物及び／もしくは亜鉛水酸化物又はそれらの水和物がゲル膜の表層に析出し、成長する。ここで含水液とは水又は水とその他の溶媒との混合物を指す。その他の溶媒として、例えばアルコールが挙げられる。含水液の温度は20～100℃とするのが好ましい。含水液による処理時間は約５分間～約24時間とするのが好ましい。以上のようにして形成される亜鉛化合物膜は通常無色で透明性が高い。

【００６０】

(2) 帯電防止膜の形成

導電性無機材料のみからなる層は真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法、熱CVD、プラズマCVD、光CVD等の化学蒸着法等により形成することができる。導電性無機微粒子－バインダ複合層はディップコート法、スピンコート法、スプレー法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法等の湿式の方法で形成することができる。これらの方法のうち、蒸着法により導電性無機材料層を作製する方法をまず説明し、次にコート法により導電性無機微粒子－バインダ複合層を作製する方法を説明する。

【００６１】

(a) 蒸着法

蒸着法を用いる場合、導電性無機材料からなる蒸着材を加熱により蒸発させ、真空中で基板に付着させて導電性無機材料層を形成する。蒸着材を蒸気にする方法は特に制限されず、例えば通電加熱型ソースを用いる方法、E型電子銃により電子ビームを当てる方法、ホローカソード放電により大電流電子ビームを当てる方法、レーザパルスを当てるレーザアブレーション等が挙げられる。基板はその膜形成面が蒸着材に対向するように設置し、その状態で蒸着中に回転させるのが好ましい。蒸着時間、加熱温度等を適宜設定することにより、所望の厚さを有する層を形成することができる。

【００６２】

(b) コート法

(i) 導電性無機微粒子含有スラリーの調製

導電性無機微粒子の平均粒径は５～80 nm程度であるのが好ましい。平均粒径が80 nm超であると、得られる帯電防止膜の透明性が低く過ぎる。一方、平均粒径が５nm未満の導電性無機微粒子は作製が困難である。

【００６３】

導電性無機微粒子／バインダ成分の質量比は0.05～0.7とするのが好ましい。導電性無機微粒子／バインダ成分の質量比が0.7超であると、均一に塗布するのが困難な上、得られる層が脆過ぎる。質量比0.05未満であると、導電性が低下する。

【００６４】

バインダ成分としては、金属アルコキシド又はそのオリゴマー、及び紫外線硬化性又は熱硬化性の化合物が好ましい。金属アルコキシドもしくはそのオリゴマー、又は紫外線硬化性の化合物を用いると、基板が非耐熱性の場合でも、バインダを含有する帯電防止膜を設けることができる。

【００６５】

金属アルコキシドとしては、各々上記のようなアルコキシシラン、ジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシド及びアルミニウムアルコキシドからなる群から選ばれた少なくとも一種が好ましく、アルコキシシランがより好ましい。

【００６６】

紫外線硬化性又は熱硬化性の化合物の例としてラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物、アニオン重合性化合物が挙げられる。これらの化合物を併用しても良い。

【００６７】

ラジカル重合性化合物としてはアクリル酸エステルが好ましい。ラジカル重合性化合物の具体例として、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、カルボキシポリカプロラクトン（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド等の単官能（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートモノステアレート等のジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等のトリ（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート；並びにこれらが重合したオリゴマーが挙げられる。

【００６８】
カチオン重合性化合物としては、エポキシ化合物が好ましい。具体例としてはフェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、1,2,8,9-ジエポキシリモネン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート及びビス（3,4-エポキシシクロヘキシル）アジペートが挙げられる。
【００６９】
金属アルコキシドをバインダ成分として使用する場合、無機微粒子含有スラリーに水及び触媒を添加する。触媒は、花弁状アルミナ膜を形成する場合と同じでよい。水及び触媒の添加量も、花弁状アルミナ膜を形成する場合と同じでよい。
【００７０】
ラジカル重合性化合物又はカチオン重合性化合物をバインダ成分として使用する場合、無機微粒子含有スラリーにラジカル重合開始剤又はカチオン重合開始剤を添加する。ラジカル重合開始剤としては紫外線照射によりラジカルを発生する化合物が用いられる。好ましいラジカル重合開始剤の例としてベンジル類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンジルジメチルケタール類、α-ヒドロキシアルキルフェノン類、ヒドロキシケトン類、アミノアルキルフェノン類及びアシルホスフィンオキサイド類が挙げられる。ラジカル重合開始剤の添加量は、ラジカル重合性化合物100質量部に対して0.1～20質量部程度である。
【００７１】
カチオン重合開始剤としては、紫外線照射によりカチオンを発生する化合物が用いられる。カチオン重合開始剤の例としてジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。カチオン重合開始剤の添加量は、カチオン重合性化合物100質量部に対して0.1～20質量部程度である。
【００７２】
スラリーに配合する無機微粒子及びバインダ成分はそれぞれ２種以上でも良い。また物性を損なわない範囲であれば、分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤等、一般的な添加剤を使用することができる。
【００７３】
スラリーの濃度は形成する層の厚さに影響する。溶媒の例としてメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、3-メトキシプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコキシアルコール類、ジアセトンアルコール等のケトール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。溶媒の使用量は無機微粒子とバインダ成分の合計100質量部あたり、20～10,000質量部程度である。
【００７４】
(ii) コーティング
導電性無機微粒子含有スラリーの塗布方法は、花弁状アルミナ膜を形成する場合と同じでよい。
【００７５】
導電性無機微粒子含有スラリー層中のバインダ成分を重合させる。バインダ成分が金属アルコキシド又はそのオリゴマーである場合、硬化条件は、80～400℃の温度で30分～10時間とすればよい。バインダ成分が紫外線硬化性の場合、UV照射装置を用いて50～3,000 mJ／cm^2程度でUV照射すると、バインダ成分が重合し、導電性無機微粒子とバインダからなる層が形成する。層の厚さにも拠るが、照射時間は通常0.1～60秒程度である。
【００７６】
導電性無機微粒子含有スラリーの溶媒を揮発させる。溶媒を揮発させるには、スラリー

を室温で保持しても良いし、30～100℃程度に加熱しても良い。

【００７７】

(3) 撥水／撥油性膜の形成

フッ素含有無機化合物からなる膜を形成するには、フッ素含有無機化合物を原料とする以外帯電防止膜を形成する場合と同様にして、真空蒸着法、物理蒸着法、化学蒸着法等により形成することができる。

【００７８】

フッ素含有シラン化合物を加水分解して得られるポリマーからなる膜を形成する方法は、アルコキシド原料として上記式(8)により表される化合物を使用する以外、上記のアルミニウムアルコキシドからゾルゲル法によりアルミナゲル膜を形成する方法と同じでよい。

【００７９】

フッ素樹脂層は化学蒸着法やウェット法で形成可能である。コート法によりフッ素樹脂層を作製する方法を説明する。

(a) フッ素含有組成物溶液の調製

フッ素樹脂層を形成するには、(i) フッ素含有オレフィン系重合体と架橋性化合物とを含有する組成物の溶液を基板に塗布した後で架橋させても良いし、(ii) フッ素含有オレフィン系化合物及びこれと共重合する単量体等を含有する組成物の溶液を塗布した後、重合させても良い。フッ素含有組成物を用いてフッ素樹脂層を形成する方法については、特開平07-126552号、特開平11-228631号、特開平11-337706号等に詳細に記載されている。

【００８０】

上記のような市販のフッ素樹脂及び／又はフッ素含有組成物を適当な溶媒と混合しても良い。好ましい溶媒としてメチルエチルケトン、メチルi-ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。フッ素含有オレフィン系重合体及びフッ素含有オレフィン系化合物の濃度は、５～80質量％とするのが好ましい。

【００８１】

(b) コーティング

フッ素樹脂層を形成する方法は、フッ素含有組成物溶液を使用する以外上記の無機微粒子－バインダ複合層とほぼ同じであるので、相違点のみ以下に説明する。フッ素含有組成物溶液の層を形成した後、架橋反応又は重合反応させる。架橋性化合物又はフッ素含有オレフィン系化合物等が熱硬化型の場合、100～140℃に30～60分程度加熱するのが好ましい。紫外線硬化型の場合、50～3,000 mJ／cm^2程度でUV照射する。層の厚さにも拠るが、照射時間は通常0.1～60秒程度である。

【００８２】

(4) その他の処理

防塵膜、帯電防止膜及び撥水／撥油性膜の各々を形成する前に、これら各膜の下地である基板又は膜に対して、コロナ放電処理又はプラズマ処理を施し、吸着水分や不純物を除去するとともに表面を活性化してもよく、これにより各膜の固着強度が向上する。

【００８３】

[3] 防塵性光透過性部材

好ましい実施態様による本発明の防塵性光透過性部材は、以下の物性を有する。

(1) 最表面の三次元平均表面粗さ(SRa)は１～100 nmであり、より好ましくは８～80 nmであり、特に好ましくは10～50 nmである。

(2) 最表面の微細な凹凸の最大高低差（P-V）は５～1,000 nmであり、より好ましくは50～500 nmであり、特に好ましくは100～300 nmである。

(3) 最表面の比表面積（S_R）は1.05以上であり、より好ましくは1.15以上である

【００８４】

微細な凹凸が表面に形成された防塵膜を有する本発明の防塵性光透過性部材は、上記のように防塵膜により部材に付着した塵埃粒子の分子間力及び接触帯電付着力F_1を低減でき

る。そのため耐異物付着性に優れており、機械的防塵手段が不要であり、撮像装置の低コスト化、軽量化及び低消費電力化を実現することができる。特に帯電防止膜も有する防塵性光透過性部材は、塵埃粒子と防塵性光透過性部材の壁材間の静電付着力F_2及び電気映像力F_3も低減できるので、一層優れた耐異物付着性を有する。さらに撥水／撥油性膜を最表面に有する防塵性光透過性部材は、塵埃粒子と防塵性光透過性部材間の液架橋力F_4も低減できるので、一層優れた耐異物付着性を有する。

【００８５】

本発明の防塵性光透過性部材は、防塵膜による微細な凹凸を有するので、反射防止性にも優れている。具体的には、本発明の防塵性光透過性部材の可視光（波長域：380～780 nm）に対する分光反射率は、通常３％以下である。

【００８６】

[4] 機械的防塵手段

防塵性光透過性部材は、機械的に塵埃を除去する手段を具備してもよい。機械的な防塵手段として、例えばワイパ、加振部材等が挙げられる。加振部材として、例えば圧電素子が挙げられる。図１は、ワイパを具備する防塵性光透過性部材の一例を示す。この例では、基板10に防塵膜11が形成された矩形板状の防塵性光透過性部材１がデジタルスチルカメラ本体２に設けられた開口部に嵌合されており、防塵性光透過性部材１の一角部の近傍に、ワイパ12がモータ３の軸30により支持されている。ワイパ12をモータ３により回動させると、ワイパブレード12aにより掃かれた塵埃が、防塵性光透過性部材に沿って設けられた溝20，20に入る。

【００８７】

図２は、圧電素子を具備する防塵性光透過性部材の一例を示す。この例では、基板10に防塵膜11が形成された矩形板状の防塵性光透過性部材１の長手方向の一端部に電気端子13が設けられているとともに、部材１の短手方向の両端部に、長手方向に延在する圧電素子14，14が設けられている。電気端子13は、導電性物質を接着、蒸着、めっき等の方法により固着させることにより設けることができる。発振機４により、圧電素子14，14に周期的に電圧を印加し、圧電素子14，14を同周期で伸縮させると、図２(b)（図２(a)の部材をA方向から俯瞰した図）に示すように、防塵性光透過性部材１が屈曲振動する。図２(c)に示すように、部材１の長手方向両端部近傍が振動の節15，15となるように、防塵性光透過性部材１を屈曲振動させると、防塵性光透過性部材１に付着した塵埃を、部材１の長手方向両端部に移動させることができる。印加電圧及び周波数は、基板10を構成する材料に応じて適宜設定すればよい。

【００８８】

図３は、圧電素子を具備する防塵性光透過性部材の別の例を示す。この防塵性光透過性部材１は、防塵膜11が形成された円板状の基板10に、平板環状の圧電素子14が設けられている。発振機（図示せず）により、圧電素子14に周期的な電圧を印加すると、図３(b)に示すように、防塵性光透過性部材１が屈曲振動し、塵埃を振動の節15に移動させることができる。

【００８９】

[5] 撮像装置

以上のような防塵性光透過性部材は、電子撮像装置の撮像素子用のローパスフィルタ、保護部材等として好適である。本発明の防塵性光透過性部材を用いることができる電子撮像装置は特に制限されず、例えばデジタル一眼レフカメラ等のデジタルスチルカメラ；デジタルビデオカメラ；ファクシミリ、スキャナ等の画像入力装置等が挙げられる。

【００９０】

防塵性光透過性部材は撮像素子（CCD、CMOS等）の受光面側に配置する。図４は、防塵性光透過性部材からなるローパスフィルタを具備するデジタルスチルカメラの一例を示す。この例では、カメラ本体２に設けられた段部21に支持された地板６にCCD５が取り付けられており、防塵膜11を有するローパスフィルタ１がCCD５の受光面に密接して、カメラ本体２に設けられた開口部に嵌合されている。

【００９１】
図５に示すデジタルスチルカメラは、ワイパ12を具備する以外、図４に示すデジタルスチルカメラと同じである。ワイパ12による塵埃除去作用は上記の通りである。ワイパ12を駆動させるためのシーケンス及び回路構成は特に制限されず、例えば特開2001-298640号に記載されているシーケンス及び回路構成が挙げられる。
【００９２】
図６は、防塵性光透過性部材からなる保護部材を具備するデジタルスチルカメラの一例を示す。この例では、カメラ本体２に設けられた段部21に支持された箱型ホルダ6'に、その底部からCCD５及びローパスフィルタ７が収容され、ホルダ6'の開口部に、防塵膜11を有する保護部材１が配置されたユニットを構成している。
【００９３】
図７に示すデジタルスチルカメラは、保護部材１が圧電素子14を具備する以外、図６に示すデジタルスチルカメラと同じである。圧電素子14の振動による塵埃除去作用は上記の通りである。圧電素子14を駆動させるための回路構成は特に制限されず、例えば特開2002-204379号や特開2003-319222号に記載の回路構成が挙げられる。
【００９４】
以上の通り図面を参照して本発明を説明したが、本発明はそれらに限定されず、本発明の趣旨を変更しない限り種々の変更を加えることができる。
【実施例】
【００９５】
本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。
【００９６】
実施例１
(1) 帯電防止膜の形成
50gのγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランに10 gのエタノール及び15 gの塩酸（0.01N）を添加し、常温で撹拌することにより加水分解した。得られた溶液に、50gのSb_2O_5ゾル［製品名「AMT130」（固形分：20質量％）、日産化学工業株式会社製］、及び10gのエタノールを添加した混合物（帯電防止液）を調製した。得られた帯電防止液を、水晶及び赤外吸収ガラス製ローパスフィルタ（厚さ：1.5 mm、縦20 mm×横30 mm）からなる基板にディップ法によりコートし、130℃の温度で３時間加熱硬化して帯電防止膜（厚さ：１μｍ、表面抵抗：1.0E+10Ω／□）を形成した。
【００９７】
(2) 花弁状アルミナ膜の形成
低湿度に調整した雰囲気下、200 gのアルミニウム-sec-ブトキシドに、十分に脱水した700 gのイソプロピルアルコールを添加し、室温で十分に撹拌した後、105 gのアセト酢酸エチルを加えて３時間撹拌した。それと並行して同雰囲気下で300 gのイソプロピルアルコールに45 gの水を加え、攪拌した。得られたアルミニウム-sec-ブトキシド溶液とイソプロピルアルコール水溶液とを混合し、室温で24時間攪拌し、塗布液を調製した。得られた塗布液を、帯電防止膜付きローパスフィルタに、ディップ法によりコートし、150℃の温度で２時間加熱硬化し、透明なアルミナゲル膜がコートされた帯電防止膜付きローパスフィルタを得た。得られたアルミナゲル膜付きローパスフィルタを、沸騰した蒸留水に10分間浸漬し、さらに150℃の温度で30分間加熱乾燥し、花弁状アルミナ膜（三次元平均表面粗さ（SRa）：18.0 nm、凹凸の最大高低差（P-V）：180.1 nm、比表面積（S_R）：1.23）がコートされた帯電防止膜付きローパスフィルタを得た。
【００９８】
(3) 撥水膜の形成
市販のフッ素系撥水剤（製品名「OF-110」、キャノンオプトロン株式会社製）を抵抗加熱法により蒸発させ、上記花弁状アルミナ膜付きローパスフィルタの花弁状アルミナ膜表面に、撥水膜（厚さ：0.05μｍ、屈折率：1.42）を形成し、もって最表面から順に撥水膜

、花弁状アルミナ膜及び帯電防止膜を有するローパスフィルタを作製した。

【００９９】

得られたローパスフィルタの膜表面をSEMにより観察した。得られたSEM写真を図８（23,000倍）及び図９（113,000倍）に示す。図８及び９から、本発明の防塵膜を有するローパスフィルタは、一片が数十nm～100 nm程度の微細な花弁状の凸部と、花弁状凸部の間に介在する数十nm～200 nm程度の入り組んだ溝状の凹部とが不規則に集合してなることが分かる。得られたローパスフィルタの各々最表面のSRaは15.5 nmであり、凹凸の最大高低差（P-V）は174.1 nmであり、比表面積（S_R）は1.19であった。

【０１００】

実施例２

帯電防止膜として蒸発法によるITO膜（厚さ：0.1μｍ、表面抵抗：1×10^4Ω／□）を形成した以外実施例１と同様にして、撥水膜（厚さ：0.05μｍ、屈折率：1.38）、花弁状アルミナ膜及び帯電防止膜を有するローパスフィルタを作製した。得られたローパスフィルタの各々最表面のSRaは16.8 nmであり、凹凸の最大高低差（P-V）は161.8 nmであり、比表面積（S_R）は1.19であった。

【０１０１】

実施例３

基板としてボロシリケートクラウンガラス（BK7）製円板（厚さ：0.5 mm、直径：30 mm）を用い、その表面に実施例１と同様にして、帯電防止膜及び花弁状アルミナ膜（三次元平均表面粗さ（SRa）：13.5 nm、凹凸の最大高低差（P-V）：129.9 nm、比表面積（S_R）：1.18）を形成した。得られた膜付きガラス基板の花弁状アルミナ膜表面に、市販のフッ素系表面処理剤（製品名「ノベックEGC-1720」、住友スリーエム株式会社製）を、ディップ法によりコートし、撥水膜（厚さ：0.03μｍ、屈折率：1.34）を形成した。得られた保護部材の各々最表面のSRaは12.3 nmであり、凹凸の最大高低差（P-V）は122.8 nmであり、比表面積（S_R）は1.15であった。さらに平板環状の圧電素子を取り付け、図７に示すような圧電素子付き振動板を作製した。

【０１０２】

実施例４

撥水膜を設けなかった以外実施例３と同様にして、帯電防止膜及び花弁状アルミナ膜（三次元平均表面粗さ（SRa）：16.2 nm、凹凸の最大高低差（P-V)：158.8 nm、比表面積（S_R）：1.29）を有する圧電素子付き振動板を作製した。

【０１０３】

実施例５

帯電防止膜及び撥水膜を設けなかった以外実施例３と同様にして、花弁状アルミナ膜（三次元平均表面粗さ（SRa）：17.9 nm、凹凸の最大高低差（P-V）：165.3 nm、比表面積（S_R）：1.31）を有する圧電素子付き振動板を作製した。

【０１０４】

比較例１

水晶製ローパスフィルタからなる基板に、蒸着法によりSiO_2とTiO_2とを交互に積層した反射防止膜（層構成：SiO_2／TiO_2／SiO_2／TiO_2／SiO_2、厚さ：0.3μｍ）を形成し、その上に抵抗加熱法によりOF-110からなる撥水膜（厚さ：0.05μｍ）を形成し、もって撥水膜及び反射防止膜を有するローパスフィルタを作製した。得られたローパスフィルタの各々最表面のSRaは0.4 nmであり、凹凸の最大高低差（P-V）は5 nmであり、比表面積（S_R）は1.0であった。

【０１０５】

比較例２

ボロシリケートクラウンガラス（BK7）製円板（厚さ：0.5 mm、直径：30 mm）からなる基板に、蒸着法によりSiO_2とTiO_2とを交互に積層した反射防止膜（層構成：SiO_2／TiO_2／SiO_2／TiO_2／SiO_2、厚さ：0.3μｍ）を形成し、その上にノベックEGC-1720をディップ法によりコートし、撥水膜を形成した。得られた保護部材の各々最表面のSRaは0.4nmであり、

凹凸の最大高低差(P-V)は５nmであり、比表面積（S_R）は1.0であった。さらに平板環状の圧電素子を取り付け、図７に示すような圧電素子付き振動板を作製した。

【０１０６】

実施例１、２及び比較例１で作製したローパスフィルタ、並びに実施例３～５及び比較例２で作製した振動板（以下これらをまとめて「サンプル」とよぶ）の耐粒子付着性を下記の方法により調べた。またサンプルの純水に対する接触角を接触角測定機により調べた。

【０１０７】

（耐粒子付着性の評価方法）

サンプルを円筒状容器（容積：1,000 cm^3、底面の直径：95 mm）内に直立した状態に設置した。分級により粒径分布を20～30μmの範囲内に揃えたケイ砂（主成分：SiO_2、比重：2.6 g／cm^3）を0.01 mg採取し、容器中に均一に散布し、１時間静置後にサンプル表面に付着したケイ砂粒子の数をカウントした（試験温度：25℃、試験相対湿度（RH）：30%、50%、80%）。結果を表１に示す。

【０１０８】

実施例３～５及び比較例２で作製した振動板に関しては、上記のようにしてケイ砂粒子を付着させた後、圧電素子に周期的に電圧を印加し、付着したケイ砂粒子を全て弾き飛ばすために必要な力（N）を測定し、これを一粒当たりの付着力（N）とした。得られた一粒当たりの付着力（N）を、１Gの重力場でケイ砂一粒当たりにかかる重力［粒子を直径20μmの真球（比重：2.6 g／cm^3）として換算：1.07×10^{-10} N］で割った値（G）も調べた。結果を表１に示す。

【０１０９】

【表１】

例 No.	最表面の SRa (nm)	最表面の S_R	最表面の P-V 値 (nm)	接触角 (°)	ケイ砂粒子の付着個数（個）			ケイ砂付着力／ケイ砂重力（G）		
					RH30%	RH50%	RH80%	RH30%	RH50%	RH80%
実施例１	15.5	1.19	174.1	140	0	3	4	－	－	－
実施例２	16.8	1.19	161.8	140	0	1	1	－	－	－
実施例３	12.3	1.15	122.8	150	0	0	2	－	－	520
実施例４	16.2	1.29	158.8	5	1	11	47	520	3,200	8,500
実施例５	17.9	1.31	165.3	5	18	27	33	2,200	4,800	8,500
比較例１	0.4	1.0	5	107	88	105	150	－	－	－
比較例２	0.4	1.0	5	110	74	90	209	17,100	20,300	24,700

【０１１０】

実施例１～５のサンプルは花弁状アルミナ膜を有するので、最表面に微細な凹凸を有し、そのためケイ砂粒子の付着が少なく、耐異物付着性に優れていた。中でも実施例１～３のサンプルは最表面に撥水膜を有するので、特に耐異物付着性に優れていた。これに対して、花弁状アルミナ膜を有さない比較例１及び２のサンプルは、実施例１～５のサンプルに比べてケイ砂粒子の付着個数が格段に多く、特に比較例２のサンプルは、実施例４及び５のサンプルに比べてケイ砂付着力／ケイ砂重力値が大きかった。よって花弁状アルミナ膜を有する本発明の防塵性光透過性部材では、異物付着力が効果的に低減されていることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【０１１１】

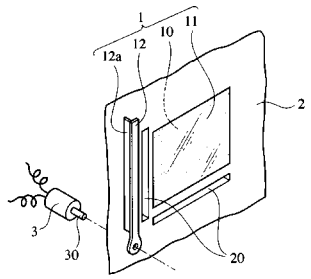
【図１】本発明の防塵性光透過性部材の一例を示す斜視図である。

【図２】(a)は本発明の防塵性光透過性部材の別の例を示す斜視図であり、(b)は図２(a)の平面図であり、(c)は図２(a)の防塵性光透過性部材の振動の節を示す概略図である。

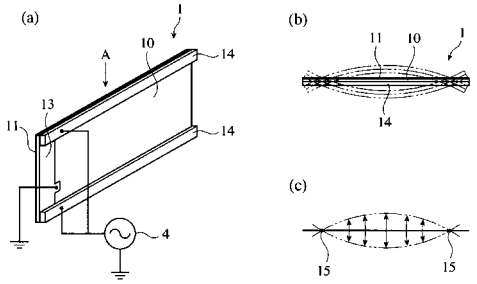
【図３】(a)は本発明の防塵性光透過性部材のさらに別の例を示す斜視図であり、(b)は図

３(a)のB-B断面図である。
【図４】本発明の防塵性光透過性部材からなるローパスフィルタを具備するデジタルスチルカメラの一例を示す断面図である。
【図５】本発明の防塵性光透過性部材からなるローパスフィルタを具備するデジタルスチルカメラの別の例を示す断面図である。
【図６】本発明の防塵性光透過性部材からなる保護部材を具備するデジタルスチルカメラのさらに一例を示す断面図である。
【図７】本発明の防塵性光透過性部材からなる保護部材を具備するデジタルスチルカメラの別の例を示す断面図である。
【図８】実施例１のローパスフィルタ表面の顕微鏡写真（23,000倍）である。
【図９】図１の部分拡大像（113,000倍）である。
【符号の説明】
【０１１２】
１・・・防塵性光透過性部材
10・・・基板
11・・・防塵膜
12・・・ワイパ
12a・・・ワイパブレード
13・・・電気端子
14・・・圧電素子
15・・・振動の節
２・・・カメラ本体
20・・・溝
21・・・段部
３・・・モータ
30・・・モータ軸
４・・・発振機
５・・・CCD
６・・・地板
6'・・・箱型ホルダ
７・・・ローパスフィルタ

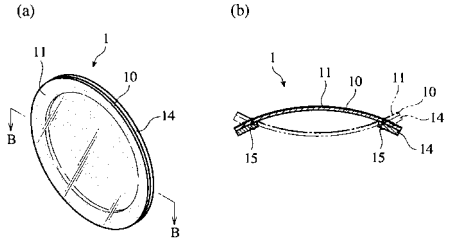
【図１】



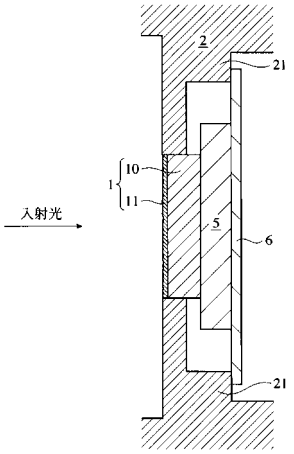
【図２】



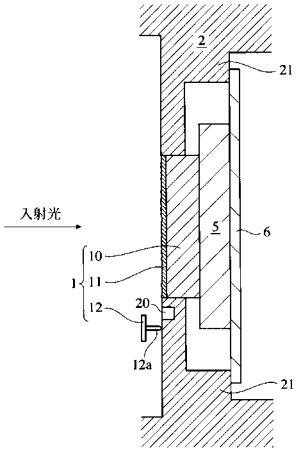
【図３】



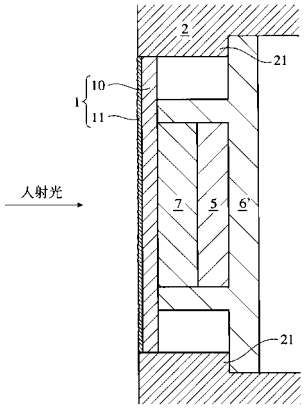
【図４】



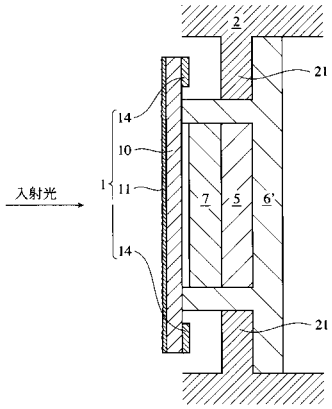
【図５】



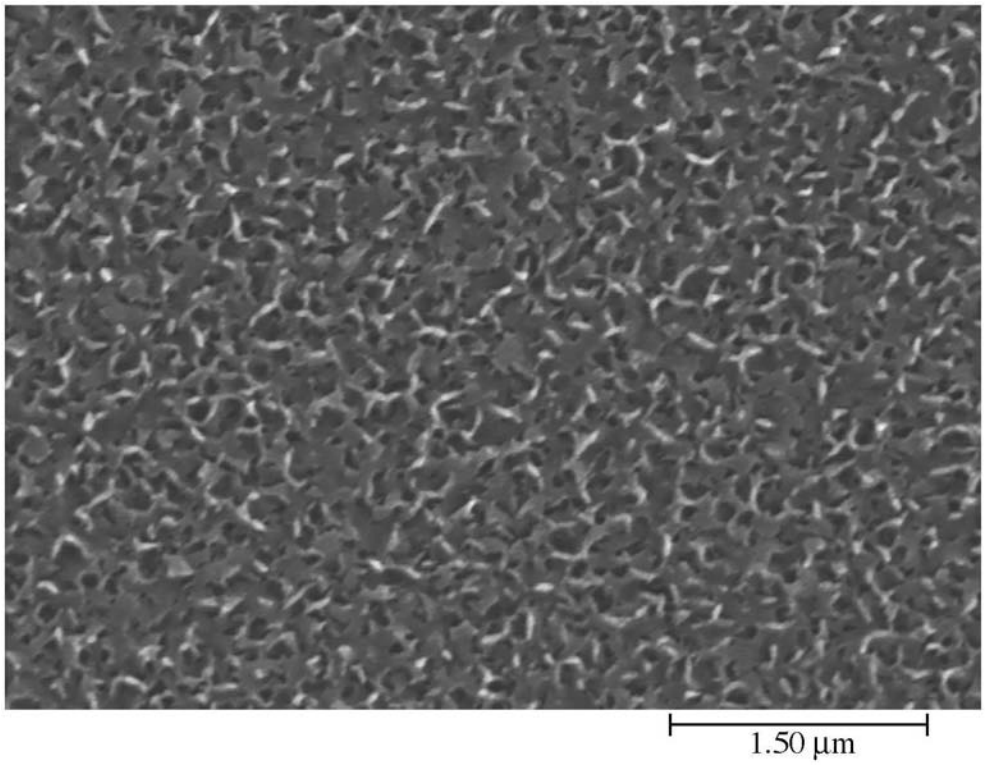
【図６】



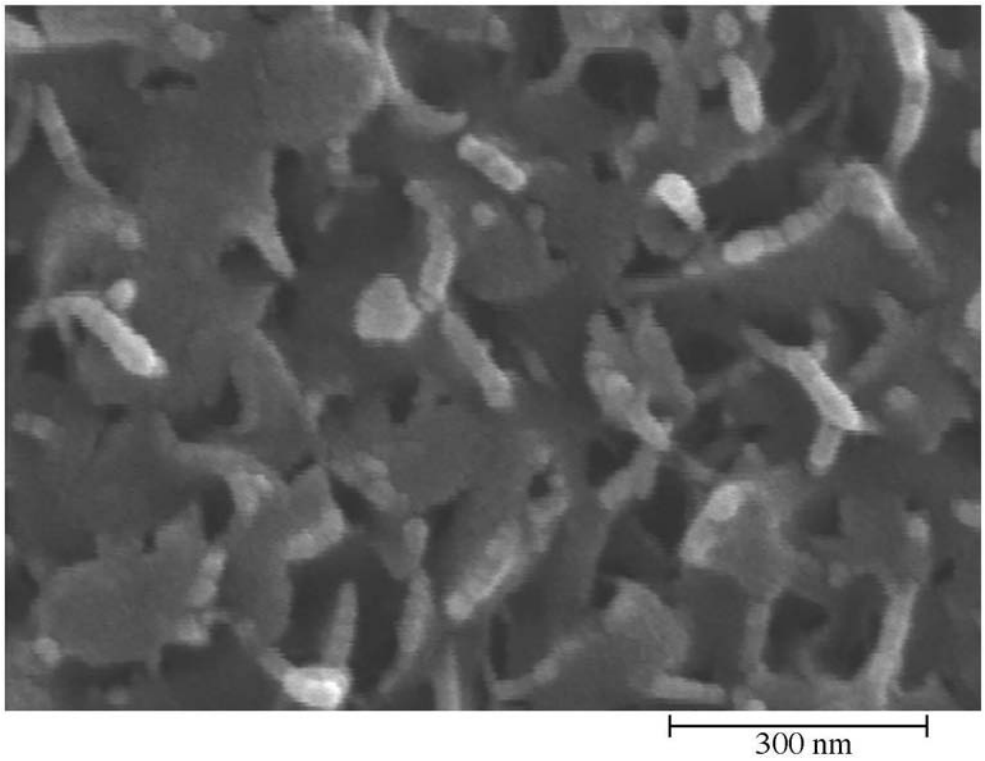
【図７】



【図８】



【図９】



フロントページの続き

(72)発明者　山田　眞希
東京都板橋区前野町２丁目３６番９号　ペンタックス株式会社内

Ｆターム(参考) 2K009 AA12 CC03 CC26 CC45 DD02 EE03 EE05
4M118 AA08 AA10 AB01 BA10 BA14 GC11 HA02 HA20
5C122 DA03 DA04 EA02 EA52 EA53 EA54 EA55 FB02 FB18 HB06
HB09