

【發明說明書】

【中文發明名稱】 防霧構件

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種防霧構件。

【先前技術】

【0002】 一直以來，將無機玻璃等透明基材用於建築用、產業用、汽車用等之窗材、或鏡子、眼鏡、護目鏡、相機鏡頭、太陽電池面板等光學構件等。若此種基材暴露於濕度較高之環境，則於其表面，水蒸氣凝結而產生水滴（冷凝），因此會折射或反射光，故而存在妨礙其功能且亦損及美觀之問題。作為用以防止因基材表面之冷凝引起之霧之手段，已知有提高基材表面對水之潤濕性，使之不產生微細之水滴之方法。例如，於專利文獻1中揭示有：藉由在基材表面形成具有具備大致圓形或多邊形之底面的錐台狀或錐狀之形狀之微細之突起，使基材表面具有親水性。又，於專利文獻2中揭示有：藉由在基材上形成親水性之區域及撥水性之區域，使水自撥水性之區域移動至親水性之區域，故而防止基材表面之霧，上述親水性之區域形成有微細凹凸構造，上述撥水性之區域未形成有微細凹凸構造。於專利文獻3中記載有：藉由在基材上形成由寬度未達10 μm 之細長之凹部及凸部構成之凹凸圖案，水滴沿凹部及凸部之延伸方向潤濕擴展而形成水膜（不使光散射之較大之水滴），從而防止基材表面之霧。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特開2008-158293號公報

[專利文獻2]日本特開2011-53334號公報

[專利文獻3]國際公開第2015/156214號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 然而，本發明人等進行了積極研究，結果可知：如專利文獻1所記載般之形成有具有大致圓形或多邊形之底面的錐台狀或錐狀之微細之突起的基材防霧性不充分。又，具有如專利文獻2所記載般之構造之基材存在如下缺點：即便能夠防止因雨滴等相對較大之水滴引起之霧、或於浴室之冷凝等在水分較多且水滴易於較大地生長之狀況下產生之霧，於應用於盥洗室用鏡或屋內之玻璃材等之情形時，無法防止因於屋內之冷凝過程中產生之相對較小之水滴引起之霧。專利文獻3所記載之防霧構件雖然能夠防止因較小之水滴引起之霧，但人們期待進一步提高機械強度（耐磨耗性），提高斜向之穿透率（透明性），抑制因觀察角度不同而導致之穿透率及色度（色調）之差異。因此，本發明之目的在於提供一種具有優異之防霧性，並且具有高耐磨耗性，霧度（haze）較小，自斜向觀察時與自垂直方向觀察時之穿透率及色度之差較小，並且穿透率及色度之方位角度依存性較小之防霧構件。

[解決課題之技術手段]

【0005】 根據本發明之第1態樣，提供一種防霧構件，其具有由凸部及凹部劃分形成之凹凸表面，

藉由對上述凹凸表面之觀察圖像實施二維高速傅立葉變換處理而獲得之傅立葉變換圖像呈以波數之絕對值為 $0\ \mu\text{m}^{-1}$ 之原點為大致中心之圓狀或圓環狀花

樣，

上述凸部及上述凹部俯視時於無規之方向延伸，

上述凹凸表面之凹凸之平均間距在50~250 nm之範圍內，且

由構成上述凹凸表面之材料構成之平滑表面中的水之接觸角為90度以下。

[發明之效果]

【0006】 本發明之防霧構件具有優異之防霧性，並且耐磨耗性較高，霧度較小，自斜向觀察時與自垂直方向觀察時之穿透率及色度之差較小，穿透率及色度不取決於方位角。因此，可較佳用於各種用途。

【圖式簡單說明】

【0007】

圖1係實施形態之防霧構件之概略剖視圖。

圖2係實施例6之防霧構件之平面SEM圖像，表示實施形態之防霧構件之凹凸表面之平面構造之一例。

圖3係實施例1之防霧構件之平面SEM圖像，表示實施形態之防霧構件之凹凸表面之平面構造之一例。

圖4係實施形態之防霧構件之凹凸表面之平面觀察圖像之傅立葉變換圖像之一例。

【實施方式】

【0008】 如圖1所示，本實施形態之防霧構件100具有基材40及形成於其上之凹凸構造層50。凹凸構造層50具有凸部60及藉由凸部60劃分形成之凹部70。藉此，凹凸構造層50具有凹凸表面80。

【0009】 基材40可為任意之基材。例如可列舉：由玻璃等透明無機材料

構成之基材；由聚酯（聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚芳酯等）、丙烯酸系樹脂（聚甲基丙烯酸甲酯等）、聚碳酸酯、聚氯乙烯、苯乙烯系樹脂（ABS樹脂等）、纖維素系樹脂（三乙醯纖維素等）、聚醯亞胺系樹脂（聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺醯胺樹脂等）、環烯烴聚合物等樹脂構成之基材；由金屬或塑膠等構成之基材。基材40可為親水性，亦可為疏水性。基材40亦可為藉由 O_3 處理等對表面進行親水處理後之基材。

【0010】 凹凸構造層50係由平滑表面中的水之接觸角為90度以下之材料構成。於本案中，「平滑表面中的水之接觸角」係指利用某材料形成無凹凸之平滑表面，於其表面上形成水滴之情形時，其表面與水滴表面所形成之角度，意指平滑表面中的水之接觸角越大，表面越更為疏水性。再者，平滑表面中的水之接觸角可使用接觸角計（例如協和界面科學股份有限公司製造之型式「PCA-11」等）而測定。具體而言，將由具有平滑表面之被測定材料構成之基板（包含在表面製作被測定材料之平滑膜後之基板）靜置於接觸角計之水平台上。繼而，將裝有離子交換水之注射器設置於接觸角計之水平台之上方，於注射器之前端製作2 μ L之水滴，使水平台上升直至平滑表面與水滴接觸後，使水平台下降，於平滑表面上靜置水滴1秒鐘。求出連結此時刻之水滴之左右端點之各者與水滴之頂點之直線和平滑表面所成的角度，並使該角度變成2倍，藉此算出水之接觸角。

【0011】 作為平滑表面中的水之接觸角為90度以下之材料，例如可列舉：二氧化矽、SiN、SiON等Si系材料；TiO₂等Ti系材料；ITO（氧化銦錫）系材料；ZnO、ZnS、ZrO₂、Al₂O₃、BaTiO₃、Cu₂O、MgS、AgBr、CuBr、BaO、Nb₂O₅、SrTiO₂等無機材料。上述無機材料可為藉由將無機材料之前驅物（溶膠）利用溶膠凝膠法硬化而獲得之乾凝膠。乾凝膠具有由Si-O鍵等牢固之共價鍵構成之三維網路，具有充分之機械強度。藉由使凹凸構造層50由此種無機材

料構成，使凹凸表面80變得硬質，故而能夠防止於防霧構件100之表面發生損傷。又，亦可使上述無機材料含有具有光觸媒功能之 TiO_2 等材料。藉此，能夠提高凹凸表面80之親水性，或提高防霧構件100之防霧性，或對防霧構件100賦予自淨功能。上述無機材料不含有會使具有光觸媒功能之材料之結晶性降低而使光觸媒活性降低之鹼金屬，故而具有光觸媒功能之材料能夠維持較高之光觸媒活性。

【0012】 凹凸構造層50亦可由如專利文獻3所記載般之樹脂材料、或該樹脂材料與上述無機材料之複合材料構成。又，為了進行折射率之調整、高硬度化等，亦可使上述無機材料、上述樹脂材料或該等之複合材料含有公知之微粒子或填料。亦可使上述無機材料、上述樹脂材料或該等之複合材料含有紫外線吸收材料。紫外線吸收材料具有如下作用：吸收紫外線，將光能轉換成如熱般之無害之形式，藉此抑制凹凸構造層50之劣化。作為紫外線吸收劑，可使用WO2016/056277號所例示之紫外線吸收劑等任意者。

【0013】 凹凸構造層50具備凸部60。由凸部60所夾或包圍之部分成為凹部70。圖2係表示凹凸表面80之平面構造之一例。於圖2中，凹凸表面80係藉由多個凸部60（淡色部分）及包圍凸部60之凹部（濃色部分）70劃分形成。多個凸部60由多個延伸部60e及多個點部60d構成。延伸部60e具有直線狀地或彎曲（蜿蜒）地於無規（不均一）方向延伸之細長形狀。延伸部60e之延伸方向、彎曲方向（蜿蜒方向）及延伸長度不均一。亦可使多個延伸部60e之一部分或全部於中途分支。點部60d具有圓狀或橢圓狀之形狀。此處，圓或橢圓狀之形狀亦包含大致圓狀或大致橢圓狀之形狀。再者，多個凸部60亦可僅由多個延伸部60e構成。即，點部60d並非為必需。凹部70以包圍各凸部60之方式於無規之方向延伸，整體上二維地連續（連接）。如下述實施例中所示，藉由使凹部70整體上二維地連續，防霧構件100能夠具有更高之防霧性。認為其原因在於如

下。即，當於凹凸表面80附著有水滴時，存在於水滴之下之凹部70之空氣經由連續之凹部70被擠出至凹部70之外。因此，水滴能夠迅速地潤濕擴展至凹凸表面80，與附近之水滴合併而形成水膜（具有不使光散射之大小之水滴）。其結果，使光散射（即產生霧）之較小之水滴迅速地消失。

【0014】 於圖2所示之凹凸表面80，較佳為多個凸部60中之多數為延伸長度較長之凸部，延伸長度較短或大致點狀之凸部之比率較小。具體而言，多個凸部60中之具有下述凹凸之平均間距之7倍以下之周長（輪廓）之凸部60之周長的合計可為多個凸部60之周長之合計之10%以下。具有凹凸之平均間距之7倍以下之周長之凸部之延伸長度為平均間距之約3倍以下，延伸長度較短。於此種凸部之比率為10%以下之情形時，如下述實施例所示，防霧構件100之霧度未達1%。霧度未達1%之防霧構件可較佳用於鏡子、窗、相機之鏡頭等用途。

【0015】 「多個凸部之周長之合計」及「多個凸部中之具有凹凸之平均間距之7倍以下之周長之凸部之周長之合計」可藉由以下方式求出。自凹凸表面之平面SEM圖像切出一邊為凹凸之平均間距之40倍以上之正方形之區域。使用圖像處理解析軟體（例如「Image J」），將所切出之圖像二值化成白與黑。進而，使用圖像處理解析軟體，分別求出不與圖像之外周接觸之白色部之周長。將所求出之所有周長相加所得之值為「多個凸部之周長之合計」。又，將所求出之周長中凹凸之平均間距之7倍以下者全部相加所得之值為「多個凸部中之具有凹凸之平均間距之7倍以下之周長之凸部之周長的合計」。

【0016】 又，圖3係表示凹凸表面80之平面構造之另一例。於圖3中，藉由多個凹部（濃色部分）70及包圍凹部之凸部（淡色部分）60劃分形成有凹凸表面80。就該方面而言，可以說圖3所示之平面構造之例係將圖2所示之平面構造之例之凹凸反轉而成者。於圖3中，多個凹部70由多個延伸部70e及多個點部70d構成。延伸部70e具有直線狀地或彎曲（蜿蜒）地於無規（不均一）之方向

延伸之細長形狀。延伸部70e之延伸方向，彎曲方向（蜿蜒方向）及延伸長度不均一。亦可使多個延伸部70e之一部分或全部於中途分支。點部70d具有圓狀或橢圓狀之形狀。多個凹部70亦可僅由多個延伸部70e構成。即，點部70d並非必需。凸部60以包圍各凹部70之方式於無規之方向延伸，整體上二維地連續（連接）。藉由使凸部60二維地連續，即便碰擦防霧構件100之表面，凸部60亦不易崩塌，故而防霧構件100之耐磨耗性變高。又，如下述實施例所示，於凹凸表面80具有凸部60二維地連續而包圍凹部70之平面構造之情形時，能夠抑制凹凸表面80中之光之散射，防霧構件100之霧度變小。尤其是能夠達成未達1%之霧度。

【0017】 於圖2、3所示之任一例中，凹部70及凸部60之延伸方向、蜿蜒之方向（彎曲方向）及延伸長度不均一，凹部70及凸部60整體上各向同性地配置。具有此種凹部70及凸部60之凹凸表面80與由如條紋、波形條紋、鋸齒狀般規律地配向之凹部或凸部、或點狀之凹部或凸部等構成之凹凸表面明顯不同。如此，藉由將凹部70及凸部60各向同性地配置，防霧構件100之自斜向觀察時之穿透率及色度變得固定，而不取決於方位角，又，與形成有條紋等規律性圖案之表面相比，自斜向觀察時與自垂直方向觀察時之穿透率及色度之差變小。再者，於將具有此種各向同性之凹凸表面80之凹凸構造層50以與基材40之表面正交之任意之面切斷之情形時，凹凸截面反覆出現。

【0018】 又，亦可使凹凸表面80之凸部60及凹部70均由具有彎曲延伸之細長之形狀之多個延伸部構成。該情形時，凸部60亦較長地連續（連接），故而即便碰擦防霧構件100之表面，凸部60亦不易崩塌，防霧構件100之耐磨耗性較高。

【0019】 若對藉由掃描型探針顯微鏡或電子顯微鏡等觀察凹凸表面80而獲得之圖像實施二維高速傅立葉變換處理，則獲得如圖4所示般呈以波數之絕

對值為 $0\ \mu\text{m}^{-1}$ 之原點為大致中心之圓狀或圓環狀花樣之傅立葉變換圖像。圓狀或圓環狀花樣可存在於波數之絕對值在 $4.0\sim 20\ \mu\text{m}^{-1}$ 之範圍內之區域內。再者，傅立葉變換圖像之圓狀花樣係藉由在傅立葉變換圖像中使亮點聚集而觀測之花樣。此處，「圓狀」意指亮點聚集而成之花樣看起來像大致圓形之形狀，係亦包含外形之一部分看起來像變成凸狀或凹狀者之概念。又，「圓環狀」意指亮點聚集而成之花樣看起來像大致圓環狀，係包含環之外側之圓或內側之圓之形狀看起來像大致圓形之形狀者，並且亦包含環之外側之圓或內側之圓之外形之一部分看起來像變成凸狀或凹狀者之概念。又，「圓狀或圓環狀花樣存在於波數之絕對值在 $4.0\sim 6.7\ \mu\text{m}^{-1}$ 之範圍內之區域內」係指，構成傅立葉變換圖像之亮點中之30%以上（更佳為50%以上，進而更佳為80%以上，特佳為90%以上）之亮點存在於波數之絕對值在 $4.0\sim 6.7\ \mu\text{m}^{-1}$ 之範圍內之區域。

【0020】 再者，關於俯視時之凹凸形狀與傅立葉變換圖像之關係，可知如下情況。於相鄰之凸部彼此或相鄰之凹部彼此之間隔無規，凹部及凸部之配置及延伸方向為各向同性（無各向異性及配向性）之情形時，傅立葉變換圖像亦變成無規之圖案（無花樣）。另一方面，於凹凸之配置及延伸方向整體上為各向同性，但相鄰之凸部彼此或相鄰之凹部彼此之間隔集中於固定之值之範圍內之情形時，傅立葉變換圖像變成圓或圓環狀。又，於相鄰之凸部彼此或相鄰之凹部彼此之間隔均一（固定）之情形時，傅立葉變換圖像變成陡峭之圓環狀。

【0021】 平面觀察圖像之二維高速傅立葉變換處理可藉由使用具備二維高速傅立葉變換處理軟體之電腦之電子圖像處理容易地進行。

【0022】 凹凸表面80之凹凸之平均間距可在 $50\sim 250\ \text{nm}$ 之範圍內。藉由為凹凸之上述下限以上，可獲得充分之防霧性。藉由使凹凸之平均間距為上述上限以下，可抑制因凹凸表面80引起之可見光之散射，防霧構件100之穿透率

變高。於本案例中，凹凸之平均間距係指於以垂直於凸部60及/或凹部70之延伸方向之面切斷後之凹凸表面80之截面中，相鄰之凸部60之頂部60t彼此或相鄰之凹部70之底部70b彼此之間之距離（即凹凸間距） d 之平均值。凹凸之平均間距可使用掃描型探針顯微鏡、電子顯微鏡等求出。

【0023】 凹凸表面80之凹凸深度（凸部高度或凹部深度） D 之平均值、即凹凸表面80之凹凸之平均深度可在15~500 nm之範圍內，亦可在25~500 nm之範圍內。藉由使凹凸之平均深度為15 nm以上，防霧構件100能夠具有充分之防霧性。藉由使凹凸之平均深度為500 nm以下，能夠維持防霧構件之機械強度（耐磨耗性）。再者，於本案例中，「凹凸深度 D 」意指於以垂直於凸部60及/或凹部70之延伸方向之面切斷後之凹凸表面80之截面中，相鄰之凹部70與凸部60中之高度最低之點（底部70b）與最高之點（頂部60t）之高度之差。

【0024】 將凸部60或凹部70以垂直於其延伸方向之面切斷後之截面可具有任意之形狀。凸部60及/或凹部70之截面例如可為矩形形狀，亦可為三角形、梯形等前端變細之形狀（錐形狀），亦可為對矩形、三角形、梯形等之角部賦予弧度後之形狀。又，亦可具有半圓、半橢圓、拋物線等曲線狀之外形。進而，亦可於凸部60及/或凹部70之表面進而形成有微細之凹凸。該微細之凹凸之高度（深度）可為凸部60之高度（凹部70之深度） D 之 $1/5$ 以下。

【0025】 於凸部60之截面中，距凸部60之頂部60t為 $D/2$ 之下方之位置處之凸部60之寬度（以下，適當稱為「凸部60之寬度」） W 之平均值可為凹凸之平均間距之20~95%之範圍內，亦可為50~95%之範圍內。於凸部60之寬度 W 為平均間距之20%以上之情形時，如下述實施例所示，防霧構件100能夠具有較高之耐磨耗性。於凸部60之寬度 W 為平均間距之50%以上之情形時，防霧構件100能夠具有更高之耐磨耗性。於凸部60之寬度 W 為平均間距之95%以下之情形時，利用奈米壓印之防霧構件100之製造變得容易。凸部60之寬度 W 可根據藉由電

子顯微鏡觀察獲得之截面圖像測定。

【0026】 再者，本發明之防霧構件只要具有由平滑表面中的水之接觸角為90度以下之材料構成之凹凸表面即可，亦可不具有基材40及凹凸構造層50。例如，將由平滑表面中的水之接觸角為90度以下之材料構成之基材之表面加工成凹凸而成者，或將任意之基材之表面加工成凹凸，將其表面利用平滑表面中的水之接觸角為90度之材料被覆而成者亦可用作本發明之防霧構件。

【0027】 防霧構件100可藉由專利文獻3所記載之奈米壓印法而製造。用於奈米壓印之模具可使用藉由本案申請人等之WO2012/096368號所記載之利用藉由嵌段共聚物之加熱之自組織化（微相分離）之方法（以下，適當稱為「BCP（Block Copolymer）熱退火法」）、WO2013/161454號所記載之利用嵌段共聚物之溶劑環境下之自組織化之方法（以下，適當稱為「BCP溶劑退火法」）、或WO2011/007878A1所揭示之藉由對聚合物膜上之蒸鍍膜進行加熱、冷卻而形成由聚合物表面之褶皺而成之凹凸之方法（以下，適當稱為「BKL（Buckling）法」）形成之母模而製造。此種模具係使用自組織化而製造，故而不會限制圖案面之面積。因此，能夠容易地製造大面積之防霧構件。

[實施例]

【0028】 以下，藉由實施例及比較例，對本發明之防霧構件進行具體說明，但本發明並不限定於其等，可於申請專利範圍所記載之技術思想之範圍內進行適當改變。

【0029】 實施例1

準備由聚苯乙烯（以下，適當簡稱為「PS」）及聚甲基丙烯酸甲酯（以下，適當簡稱為「PMMA」）構成，於末端具有羥基之無規共聚物（Polymer Source公司製造）。將無規共聚物溶解於甲苯，獲得無規共聚物溶液。

【0030】 又，準備如下之由PS及PMMA構成之嵌段共聚物（Polymer

Source公司製造)。將該嵌段共聚物溶解於甲苯，獲得嵌段共聚物溶液。

嵌段共聚物之 $M_n=1,010,000$ ，

PS鏈段與PMMA鏈段之體積比(PS:PMMA)=53.9:46.1，

分子量分佈(M_w/M_n)=1.18

【0031】 嵌段共聚物中之PS鏈段及PMMA鏈段之體積比(PS鏈段:PMMA鏈段)係設為聚苯乙烯之密度為 1.05 g/cm^3 ，聚甲基丙烯酸甲酯之密度為 1.19 g/cm^3 而算出。聚合物鏈段或聚合物之數量平均分子量(M_n)及重量平均分子量(M_w)係使用凝膠滲透色譜法(將Tosoh(股)製造之型號「GPC-8020」、TSK-GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000及SuperH4000串聯連接而成者)而測定。

【0032】 於附氧化膜之Si晶圓上旋轉塗鑄無規共聚物溶液，以2天於真空下加熱至170度。其後，將Si晶圓於甲苯中進行超音波洗淨，使Si晶圓乾燥。對Si晶圓旋轉塗鑄嵌段共聚物溶液，利用加熱板乾燥。藉此，於Si晶圓上形成嵌段共聚物膜。

【0033】 繼而，將形成有嵌段共聚物膜之Si晶圓置於培養皿中，將該培養皿設置於塗滿四氫呋喃(THF)液之附玻璃窗之密閉容器內。藉由干涉式膜厚計，通過玻璃窗測定嵌段共聚物膜之厚度，並且使密閉容器內流通氮氣，以便將嵌段共聚物膜之厚度保持為固定。如此，一面將嵌段共聚物膜之膨潤度控制為固定，一面實施溶劑退火處理。

【0034】 自密閉容器將形成有嵌段共聚物膜之Si晶圓取出之後，對嵌段共聚物膜照射紫外線，將PMMA選擇性地切斷，將Si晶圓浸漬至丙酮中，藉此使PMMA溶解。由PS構成之凸部及將PMMA去除而形成之凹部均具有於不規則之方向彎曲而延伸之細長形狀。

【0035】 其次，以PS作為遮罩，進行氧化膜之乾式蝕刻。藉此，對應於

PS之平面形狀之平面形狀之氧化膜殘留於Si晶圓上。繼而，以氧化膜作為遮罩，進行Si晶圓之乾式蝕刻。藉此，於Si晶圓之表面形成凹凸。

【0036】 利用OPTOOL（Daikin工業公司製造）對該Si晶圓之表面進行脫模處理。其後，將含氟之丙烯酸系UV硬化樹脂（以下，適當稱為「第1UV硬化樹脂」）滴鑄（drop casting）至Si晶圓上，利用Si晶圓及PET膜（東洋紡公司製造，COSMOSHINE A4300）夾入第1UV硬化樹脂。對第1UV硬化樹脂照射UV光使其硬化。其後，自Si晶圓剝離第1UV硬化樹脂。藉此，於第1UV硬化樹脂之表面形成使Si晶圓之凹凸反轉而成之凹凸。

【0037】 製備二氧化矽之前驅物溶液（溶膠），塗佈至玻璃基板表面而形成前驅物溶液膜。

【0038】 將第1UV硬化樹脂之凹凸表面壓抵於前驅物溶液膜。其後，利用加熱板對前驅物溶液膜加熱，使前驅物溶液膜硬化而形成二氧化矽。其後，將第1UV硬化樹脂自二氧化矽剝離。藉此，於二氧化矽之表面形成使第1UV硬化樹脂之凹凸反轉而成之凹凸。以如上方式，製作由玻璃基板及凹凸構造層構成之防霧構件，上述凹凸構造層係由二氧化矽構成。

【0039】 再者，將上述二氧化矽之前驅物溶液塗佈至玻璃基板上，進行焙燒，製作由二氧化矽構成之平滑膜，使用接觸角計（協和界面科學股份有限公司製，PCA-11）測定該二氧化矽平滑表面中的水之接觸角，結果接觸角為30°。

【0040】 實施例2

變更嵌段共聚物膜之溶劑退火處理之時間及膨潤度，進而調整Si晶圓之乾式蝕刻之條件，變更Si晶圓表面之凹凸深度，除此以外，與實施例1同樣地製作防霧構件。

【0041】 實施例3

調整Si晶圓之乾式蝕刻之條件，變更Si晶圓表面之凹凸深度，除此以外，與實施例1同樣地製作防霧構件。

【0042】 實施例4

變更嵌段共聚物膜之溶劑退火處理之時間及膨潤度，進而調整Si晶圓之乾式蝕刻之條件，變更Si晶圓表面之凹凸深度，除此以外，與實施例1同樣地製作防霧構件。

【0043】 實施例5

變更嵌段共聚物膜之溶劑退火處理之時間及膨潤度，進而調整Si晶圓之乾式蝕刻之條件，變更Si晶圓表面之凹凸深度，除此以外，與實施例1同樣地，於Si晶圓之表面形成凹凸。與實施例1同樣地，於第1UV硬化樹脂之表面形成使Si晶圓之凹凸反轉而成之凹凸。將含氟之丙烯酸系UV硬化樹脂（以下，適當稱為「第2UV硬化樹脂」）滴鑄至第1UV硬化樹脂上，利用第1UV硬化樹脂及PET膜夾入第2UV硬化樹脂。對第2UV硬化樹脂照射UV光使其硬化。其後，自第1UV硬化樹脂剝離第2UV硬化樹脂。藉此，於第2UV硬化樹脂之表面形成使第1UV硬化樹脂之凹凸反轉而成（即，與Si晶圓相同）之凹凸。

【0044】 將第2UV硬化樹脂代替第1UV硬化樹脂壓抵於前驅物溶液膜，除此以外，藉由與實施例1相同之方法，於二氧化矽之表面形成使第2UV硬化樹脂之凹凸反轉而成之凹凸。藉此獲得防霧構件。

【0045】 實施例6

變更嵌段共聚物膜之溶劑退火處理之時間及膨潤度，進而調整Si晶圓之乾式蝕刻之條件，變更Si晶圓表面之凹凸深度，除此以外，與實施例4同樣地，於Si晶圓之表面形成凹凸。與實施例5同樣地，製作形成有使第1UV硬化樹脂之凹凸反轉而成（即，與Si晶圓相同）之凹凸之第2UV硬化樹脂，於二氧化矽之表面形成使第2UV硬化樹脂之凹凸反轉而成之凹凸。藉此獲得防霧構件。

【0046】 實施例7

變更嵌段共聚物膜之溶劑退火處理之時間及膨潤度，進而調整Si晶圓之乾式蝕刻之條件，變更Si晶圓表面之凹凸深度，除此以外，與實施例4同樣地，於Si晶圓之表面形成凹凸。與實施例5同樣地，製作形成有使第1UV硬化樹脂之凹凸反轉而成（即，與Si晶圓相同）之凹凸之第2UV硬化樹脂，於二氧化矽之表面形成使第2UV硬化樹脂之凹凸反轉而成之凹凸。藉此獲得防霧構件。

【0047】 比較例1

準備如下由PS及PMMA構成之嵌段共聚物（Polymer Source公司製造）。將該嵌段共聚物溶解於甲苯，獲得嵌段共聚物溶液。

嵌段共聚物之 $M_n=1,550,000$ ，

PS鏈段與PMMA鏈段之體積比（PS：PMMA）=52.5：47.5，

分子量分佈（ M_w/M_n ）=1.28

【0048】 嵌段共聚物中之PS鏈段及PMMA鏈段之體積比（PS鏈段：PMMA鏈段）係設為聚苯乙烯之密度為 1.05 g/cm^3 ，聚甲基丙烯酸甲酯之密度為 1.19 g/cm^3 而算出。聚合物鏈段或聚合物之數量平均分子量（ M_n ）及重量平均分子量（ M_w ）係使用凝膠滲透色譜法（將Tosoh（股）製造之型號「HLC-8320GPC」、TSK-GEL SuperMultiporeHZ-H串聯連接2個而成者）而測定。

【0049】 對玻璃基板旋轉塗鑄嵌段共聚物溶液，利用加熱板乾燥。藉此，於玻璃基板上形成嵌段共聚物膜。

【0050】 繼而，將形成有嵌段共聚物膜之玻璃基板置於乾燥器中，於該乾燥器中同時放入裝有氯仿之培養皿，利用滑脂密閉。於室溫放置24小時，實施溶劑退火處理。於嵌段共聚物膜之表面形成有凹凸。

【0051】 於嵌段共聚物膜之表面，藉由濺鍍形成鎳層作為電流晶種層。繼而，對該玻璃基板進行電鑄處理，使鎳析出直至變成厚度 $250 \text{ }\mu\text{m}$ 。自以此方

式獲得之鎳電鑄體機械性地剝離玻璃基板。以此方式獲得鎳模具。

【0052】 其次，對PET膜上塗佈氟系UV硬化樹脂，一面壓抵鎳模具，一面照射紫外線，藉此使氟系UV硬化性樹脂硬化。於樹脂硬化之後，將鎳模具自硬化之樹脂剝離。以此方式獲得由附有轉印有鎳模具之表面形狀之樹脂膜之PET基板構成之膜狀模具。

【0053】 與實施例1同樣地，製備二氧化矽之前驅物溶液（溶膠），塗佈至玻璃基板表面，形成前驅物溶液膜。

【0054】 將膜狀模具壓抵於前驅物溶液膜。其後，利用加熱板對前驅物溶液膜進行加熱，使前驅物溶液膜硬化而形成二氧化矽。其後，將膜狀模具自二氧化矽剝離。藉此，於二氧化矽之表面形成使膜狀模具之凹凸反轉而成之凹凸。以如上方式，製作由玻璃基板及凹凸構造層構成之構件，上述凹凸構造層係由二氧化矽構成。

【0055】 比較例2

將浴室鏡用貼合膜（Topre公司製造之無霧膜）貼合於玻璃基板，製作防霧構件。

【0056】 比較例3

使用石英原型（NTT-AT公司製造）代替於表面形成有凹凸之Si晶圓，除此以外，與實施例1同樣地，製作防霧構件。於石英原型之表面形成有凸部（線）寬度100 nm、凹部（間隙）寬度100 nm、凹凸深度250 nm、線長8,000 μm之線與間隙圖案（L&S圖案），該L&S圖案之凸部之截面為矩形形狀。於所製作之防霧構件之表面形成有與原型相同尺寸之凹凸。

【0057】 比較例4

使用石英原型代替於表面形成有凹凸之Si晶圓，除此以外，與實施例1同樣地，製作防霧構件。於石英原型之表面形成有凸部（線）寬度100 nm、凹部

(間隙)寬度80 nm、凹凸深度130 nm、線長8,000 μm 之線與間隙圖案(L&S圖案)，該L&S圖案之凸部之截面為矩形形狀。於所製作之防霧構件之表面形成有與原型相同尺寸之凹凸。

【0058】 (1) 凹凸形狀

利用SEM觀察實施例1-7之防霧構件及比較例1之構件之截面形狀。根據截面SEM圖像，求出凹凸之平均間距 d_{ave} 及凹凸之平均深度 D_{ave} 。又，根據實施例1-7之防霧構件之截面SEM圖像求出距凸部之頂部為 $D_{\text{ave}}/2$ 之下方之位置處之凸部之寬度之平均值(平均凸部寬度) W_{ave} 。進而，針對實施例1-7，計算出 $W_{\text{ave}}/d_{\text{ave}}$ 。將結果示於表1。

【0059】 對實施例1-7之防霧構件及比較例1之構件之凹凸表面進行平面SEM觀察。實施例1-4之凹凸表面由多個凹部、及包圍凹部且二維地連續之凸部構成。實施例5-7及比較例1之凹凸表面由多個凸部、及包圍凸部且二維地連續之凹部構成。將實施例1-7及比較例1之凹凸形狀示於表1。表1中，將凹凸表面由多個凹部、及包圍凹部且二維地連續之凸部構成之情況記作「凹凸形狀A」，將凹凸表面由多個凸部、及包圍凸部且二維地連續之凹部構成之情況記作「凹凸形狀B」。又，將實施例1之防霧構件之平面SEM圖像示於圖3，將實施例6之防霧構件之平面SEM圖像示於圖2。

【0060】 自實施例5-7及比較例1之平面SEM圖像切出一邊為凹凸之平均間距之40倍以上的正方形之區域。使用圖像處理解析軟體(Image J)，使所切出之圖像二值化。進而，使用圖像處理解析軟體，分別求出不與圖像之外周接觸之白色部(凸部)之周長。然後，計算出凹凸之平均間距之7倍以下之周長之合計(即，具有凹凸之平均間距之7倍以下之周長之凸部之周長之合計) P_B 與所有周長之合計(即，凸部之周長之合計) P_A 之比 P_B/P_A 。將 P_B/P_A 之值示於表1。

【0061】

[表1]

	平均間距 d _{ave} [nm]	平均深度 D _{ave} [nm]	平均凸部寬 度W _{ave} [nm]	W _{ave} /d _{ave} [%]	凹凸形狀	P _B /P _A [%]
實施例1	200	250	54	27	A	
實施例2	180	280	41	23	A	
實施例3	200	130	54	27	A	
實施例4	180	140	45	25	A	
實施例5	200	120	106	53	B	45
實施例6	180	130	99	55	B	7.6
實施例7	180	12	99	55	B	7.6
比較例1	470	91			B	0.7

【0062】 (2) 防霧性

將實施例1-7及比較例2之構件載置於距美容器（Panasonic公司製造之 Steamer nanocare EH-SA37）之蒸氣吹出口3 cm之部位3秒鐘或1分鐘。其後，將圖像置於構件之10 cm後方，通過構件之凹凸表面目視圖像。將不管吹附蒸氣3秒鐘還是1分鐘，圖像均不模糊且能夠視認之情形時設為◎，將若吹附蒸氣3秒鐘則圖像因水滴而模糊，但若吹附蒸氣1分鐘，則圖像不模糊且能夠視認之情形時設為○，將不管吹附蒸氣3秒鐘還是1分鐘，圖像均因水滴而模糊之情形時設為×，將評價結果示於表2中。

【0063】 比較例2之構件不管吹附蒸氣之時間為3秒鐘還是1分鐘，圖像均因水滴而模糊，故而防霧性不充分。另一方面，實施例1-7之構件於吹附蒸氣之時間為1分鐘時，圖像不模糊且能夠視認，呈現良好之防霧性。尤其是實施例5、6之構件不管吹附蒸氣之時間為3秒鐘還是1分鐘，圖像均不模糊且能夠視認，呈現特別良好之防霧性。認為若對實施例7之構件吹附3秒鐘蒸氣，則圖像因水滴而模糊之原因在於：凹凸之平均深度較小。認為實施例5、6之防霧性特別良好之原因在於：凹凸表面由多個凸部、及包圍凸部且二維地連續之凹部構成。其原因在於：於此種凹凸表面，水滴迅速地潤濕擴展而與附近之水滴合併，形成具有不使光散射般之充分之大小之水滴。

【0064】 (3) 耐磨耗性**3-1) 第1耐磨耗性試驗**

將含水之海綿（AION公司製造之Bellclean）安裝至表面性測定機（新東科學股份有限公司製造，Tribogear TYPE：38）之平面壓頭（ $\phi 12$ mm），對實施例1-6及比較例3之防霧構件之凹凸表面進行摩擦。摩擦係利用以下之條件進行。移動速度=1800 mm/分鐘，移動距離=25.0 mm，往返次數=5次。再者，比較例3之防霧構件之摩擦方向係設為垂直於凹凸表面之線與間隙之延伸方向之方向。摩擦後，以目視判斷有無防霧構件之凹凸表面之損傷。將無損傷之情形時設為合格，將有損傷之情形時設為不合格。

【0065】 3-2) 第2耐磨耗性試驗

將3M公司製造之Scotch-Brite SS-72KE用作海綿來代替AION公司製造之Bellclean，將移動速度設為2400 mm/分鐘，除此以外，與第1耐磨耗性試驗同樣地，對實施例1-6及比較例3之防霧構件之凹凸表面進行摩擦。以目視判斷有無防霧構件之凹凸表面之損傷。將無損傷之情形時設為合格，將有損傷之情形時設為不合格。因於第2耐磨耗性試驗中使用之海綿較於第1耐磨耗性試驗中使用之海綿硬，故而第2耐磨耗性試驗係較第1耐磨耗性試驗更苛刻之試驗。

【0066】 將第1耐磨耗性試驗及第2耐磨耗性試驗之兩者合格之情形時設為◎，將第1耐磨耗性試驗合格，但第2耐磨耗性試驗不合格之情形時設為○，將第1耐磨耗性試驗及第2耐磨耗性試驗均不合格之情形時設為×，將評價結果示於表2中。

【0067】 比較例3之防霧構件於第1耐磨耗性試驗及第2耐磨耗性試驗均不合格。認為因朝垂直於凸部之延伸方向之方向之摩擦使凸部崩塌，由此發生損傷。另一方面，實施例1-6之防霧構件於第1耐磨耗性試驗合格。認為於實施例1-6之防霧構件中，因凸部係俯視時於無規之方向延伸，故而即便摩擦，凸部亦

不會崩塌，不會發生損傷。進而，實施例5、6之防霧構件於第2耐磨耗性試驗亦合格。認為其原因在於：實施例5、6之平均凸部寬度為平均間距之50%以上，凸部之寬度充分大。

【0068】 (4) 霧度 (haze)

利用HAZE METER (日本電色工業製造，NDH5000) 測定實施例1、3-6、比較例1之構件之霧度。將測定結果示於表2中。比較例1之霧度為1.86%，但實施例1、3-6之霧度均未達1.5%。其結果，表示：藉由使凹凸之平均間距為250 nm以下，能夠達成未達1.5%之霧度。又，實施例1、3、4、6之防霧構件之霧度未達1%。其結果，表示：於防霧構件之凹凸表面具有凸部二維地連續且包圍多個獨立之凹部之平面構造之情形時，及防霧構件之凹凸表面具有凹部二維地連續且包圍多個獨立之凸部之平面構造，多個凸部中之具有凹凸之平均間距之7倍以下之周長之凸部之周長之合計為多個凸部之周長之合計之10%以下之情形時，能夠達成未達1%之霧度。

【0069】

[表2]

	防霧性	耐磨耗性	霧度[%]
實施例1	○	○	0.83
實施例2	○	○	
實施例3	○	○	0.85
實施例4	○	○	0.32
實施例5	◎	◎	1.47
實施例6	◎	◎	0.42
實施例7	○		
比較例1			1.86
比較例2	×		
比較例3		×	

【0070】 (5) 穿透率及色度

針對實施例1之防霧構件，使用紫外可視近紅外分光光度計 (日本分光公司製造之V7100) 測定波長300~800 nm時之平均穿透率。穿透率為91%，與未

處理之玻璃基板之穿透率（90%）為相同程度。

【0071】 針對實施例1、6及比較例3、4之防霧構件，藉由使用RCWA法 solver（Synopsys公司製造之DiffraMod）之模擬計算表3所示之極角 θ 、方位角 ϕ 時之視感度穿透率Y與入射來自D65光源之光時之穿透光之CIE色度座標值（x，y）。將計算結果示於表2。針對比較例3、4之防霧構件，將垂直於凹凸表面之線與間隙之延伸方向之方向之方位角 ϕ 設為 0° 。再者，實施例1與比較例3之凹凸之平均間距及平均深度相等。同樣地，實施例6與比較例4之凹凸之平均間距及平均深度亦相等。

【0072】 實施例1與比較例3之防霧構件於 $\theta=0^\circ$ 、 $\phi=0^\circ$ 時，具有相等之穿透率及色度。同樣地，實施例6與比較例4之防霧構件亦於 $\theta=0^\circ$ 、 $\phi=0^\circ$ 時，具有相等之穿透率及色度。

【0073】 實施例1、6之防霧構件於 $\theta=75^\circ$ 時之穿透率及色度於 $\phi=0\sim90^\circ$ 之範圍內固定。即，實施例1、6之防霧構件之穿透率及色度並不取決於方位角。

【0074】 另一方面，於比較例3之防霧構件中， $\theta=75^\circ$ 時之穿透率及色度於 $\phi=0^\circ$ 之情形時與 $\phi=90^\circ$ 之情形時大不相同。具體而言， $(\theta, \phi) = (75^\circ, 0^\circ)$ 時之穿透率較 $(\theta, \phi) = (75^\circ, 90^\circ)$ 時之穿透率低約7%。即，比較例3之防霧構件之垂直於線與間隙之延伸方向之方向（ $\phi=0^\circ$ ）上之穿透率低於平行於線與間隙之延伸方向之方向（ $\phi=90^\circ$ ）上之穿透率。又，比較例3之防霧構件之 $(\theta, \phi) = (75^\circ, 0^\circ)$ 時之色度與 $(\theta, \phi) = (75^\circ, 90^\circ)$ 時之色度相比，色度之x座標、y座標之差均約0.02。即，比較例3之防霧構件因方位角而使色度大不相同。

【0075】 同樣地，比較例4之防霧構件亦， $\theta=75^\circ$ 時之穿透率及色度於 $\phi=0^\circ$ 之情形時與 $\phi=90^\circ$ 之情形時大不相同。具體而言， $(\theta, \phi) = (75^\circ, 0^\circ)$ 時之穿透率較 $(\theta, \phi) = (75^\circ, 90^\circ)$ 時之穿透率低約4%。即，比較例4之防霧構

件之垂直於線與間隙之延伸方向之方向（ $\phi=0^\circ$ ）上之穿透率低於平行於線與間隙之延伸方向之方向（ $\phi=90^\circ$ ）上之穿透率。又，比較例4之防霧構件之（ θ, ϕ ）=（ $75^\circ, 0^\circ$ ）時之色度與（ θ, ϕ ）=（ $75^\circ, 90^\circ$ ）時之色度相比，色度之x座標之差為0.007，色度之y座標之差為0.009。即，比較例4之防霧構件因方位角而使色度大為不同。

【0076】 即，若概括其等，則比較例3、4之防霧構件之穿透率及色度取決於方位角。

【0077】 又，實施例1之防霧構件之 $\theta=0^\circ$ 時之穿透率及色度與 $\theta=75^\circ$ 時之穿透率及色度之差小於比較例3之防霧構件之（ θ, ϕ ）=（ $0^\circ, 0^\circ$ ）時之穿透率及色度與（ θ, ϕ ）=（ $75^\circ, 0^\circ$ ）時之穿透率及色度之差。即，實施例1之防霧構件之自斜向觀察時與自垂直方向觀察時之穿透率及色度之差與比較例3之防霧構件相比較小。

【0078】 同樣地，實施例6之防霧構件之 $\theta=0^\circ$ 時之穿透率及色度與 $\theta=75^\circ$ 時之穿透率及色度之差小於比較例4之防霧構件之（ θ, ϕ ）=（ $0^\circ, 0^\circ$ ）時之穿透率及色度與（ θ, ϕ ）=（ $75^\circ, 0^\circ$ ）時之穿透率及色度之差。即，實施例6之防霧構件之自斜向觀察時與自垂直方向觀察時之穿透率及色度之差與比較例4之防霧構件相比較小。

【0079】

[表3]

	極角 $\theta [^\circ]$	方位角 $\phi [^\circ]$	穿透率Y[%]	色度x	色度y
實施例1	0	0	96.6	0.319	0.343
	75	0~90	92.5	0.330	0.361
實施例6	0	0	99.5	0.313	0.329
	75	0~90	84.1	0.310	0.328
比較例3	0	0	96.6	0.319	0.343
	75	0	87.9	0.343	0.377
	75	90	95.2	0.323	0.354
比較例4	0	0	99.5	0.313	0.329
	75	0	82.0	0.315	0.334
	75	90	85.7	0.308	0.325

[產業上之可利用性]

【0080】 本發明之防霧構件具有優異之防霧性，並且耐磨耗性較高，霧度較小，自斜向觀察時與自垂直方向觀察時之穿透率及色度之差較小，穿透率及色度不取決於方位角，故而可用於各種用途，例如：如車輛用鏡、浴室用鏡、盥洗室用鏡、牙科用鏡、道路鏡般之鏡子；如眼鏡片、光學透鏡、相機鏡頭、內視鏡透鏡、照明用透鏡、半導體用透鏡、影印機用透鏡般之透鏡；稜鏡；建築物之窗玻璃及其他建材用玻璃；汽車、鐵道車輛、航空器、船舶等交通工具之窗玻璃；交通工具之防風玻璃；如防護用護目鏡、運動用護目鏡般之護目鏡；防護用面罩、運動用面罩、頭盔等防護罩；冷凍食品等之展示櫃之玻璃；測量機器之覆蓋玻璃；用以貼附於該等物品表面之膜等。

【符號說明】

【0081】

40：基材

50：凹凸構造層

60：凸部

70：凹部

80：凹凸表面

100：防霧構件

【發明摘要】

【中文發明名稱】 防霧構件

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種具有優異之防霧性，並且耐磨耗性較高，霧度（haze）較小，自斜向觀察時與自垂直方向觀察時之穿透率及色度之差較小，穿透率及色度不取決於方位角之防霧構件。

防霧構件100具有由凸部60及凹部70劃分形成之凹凸表面80，藉由對上述凹凸表面80之觀察圖像實施二維高速傅立葉變換處理而獲得之傅立葉變換圖像呈以波數之絕對值為 $0\ \mu\text{m}^{-1}$ 之原點為大致中心之圓狀或圓環狀花樣，上述凸部及上述凹部俯視時於無規之方向延伸，上述凹凸表面80之凹凸之平均間距在50~250 nm之範圍內，由構成上述凹凸表面80之材料構成之平滑表面中的水之接觸角為90度以下。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖2

【代表圖之符號簡單說明】

60：凸部

60e：延伸部

60d：點部

70：凹部

80：凹凸表面

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種防霧構件，其具有由凸部及凹部劃分形成之凹凸表面，

藉由對上述凹凸表面之觀察圖像實施二維高速傅立葉變換處理而獲得之傅立葉變換圖像呈以波數之絕對值為 $0\ \mu\text{m}^{-1}$ 之原點為大致中心之圓狀或圓環狀花樣，

上述凸部及上述凹部俯視時於無規之方向延伸，

上述凹凸表面之凹凸之平均間距在50~250 nm之範圍內，且

由構成上述凹凸表面之材料構成之平滑表面中的水之接觸角為90度以下。

【第2項】如請求項1所述之防霧構件，其中，上述凹凸表面之凹凸之平均深度在15~500 nm之範圍內。

【第3項】如請求項1或2所述之防霧構件，其中，上述凹凸表面係由多個凸部及包圍上述多個凸部之各者的凹部劃分形成。

【第4項】如請求項3所述之防霧構件，其中，上述多個凸部中之具有上述凹凸之平均間距之7倍以下之周長之凸部之周長的合計為上述多個凸部之周長之合計之10%以下。

【第5項】如請求項1或2所述之防霧構件，其中，上述凹凸表面係由多個凹部及包圍上述多個凹部之凸部劃分形成。

【第6項】如請求項1或2所述之防霧構件，其中，距上述凸部之頂部為D/2之下方之位置處之上述凸部之寬度為上述凹凸之平均間距之20~95%之範圍內。

【第7項】如請求項6所述之防霧構件，其中，距上述凸部之頂部為D/2之下方之位置處之上述凸部之寬度為上述凹凸之平均間距之50~95%之範圍內。

