



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110651201 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 26

(21) 申请号 201880031989.9

(22) 申请日 2018.05.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110651201 A

(43) 申请公布日 2020.01.03

(30) 优先权数据
2017-108305 2017.05.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.11.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/020775 2018.05.30

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/221593 JA 2018.12.06

(73) 专利权人 JXTG能源株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 竹下彩乃 高野香织 高桥麻登香
关隆史

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 张德斌 闫加贺

(51) Int.Cl.
G02B 1/18 (2015.01)
B29C 59/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106134287 A, 2016.11.16
TW 201604000 A, 2016.02.01
CN 106660260 A, 2017.05.10
CN 106256168 A, 2016.12.21
CN 106133926 A, 2016.11.16

审查员 孙耀东

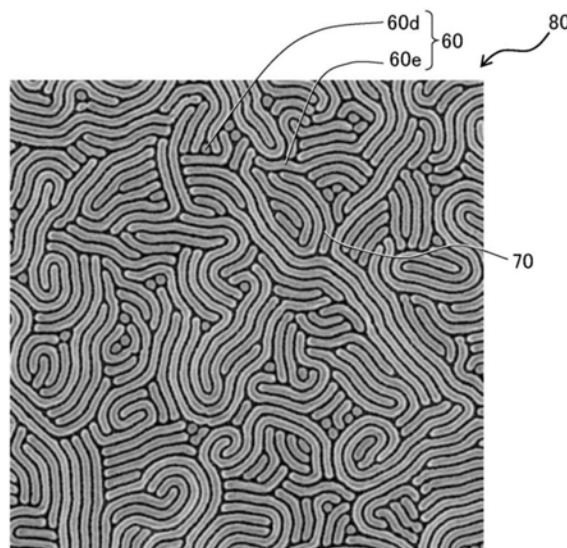
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

防雾构件

(57) 摘要

本发明提供一种具有优异的防雾性,并且耐磨耗性较高,雾度(haze)较小,自斜向观察时与自垂直方向观察时的穿透率及色度之差较小,穿透率及色度不取决于方位角的防雾构件。防雾构件100具有由凸部60及凹部70划分形成的凹凸表面80,通过对上述凹凸表面80的观察图像实施二维高速傅里叶变换处理而获得的傅里叶变换图像呈以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点为大致中心的圆状或圆环状花样,上述凸部及上述凹部俯视时于无规的方向延伸,上述凹凸表面80的凹凸的平均间距在50~250nm的范围内,由构成上述凹凸表面80的材料构成的平滑表面中的水的接触角为90度以下。



1. 一种防雾构件,其具有由凸部及凹部划分形成的凹凸表面,
通过对上述凹凸表面的观察图像实施二维高速傅里叶变换处理而获得的傅里叶变换图像呈以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点为中心的圆状或圆环状花样,
上述凸部及上述凹部俯视时于无规的方向延伸,
上述凹凸表面的凹凸的平均间距在50~250nm的范围内,
上述凹凸的平均间距是指于以垂直于上述凸部及/或上述凹部的延伸方向的面切断后的上述凹凸表面的截面中,相邻的上述凸部的顶部彼此或相邻的上述凹部的底部彼此之间的距离的平均值,
由构成上述凹凸表面的材料构成的平滑表面中的水的接触角为90度以下,
上述凹凸表面是由多个凸部及包围上述多个凸部的各个的凹部划分形成,且
上述多个凸部中的具有上述凹凸的平均间距的7倍以下的周长的凸部的周长的合计为上述多个凸部的周长的合计的10%以下。
2. 如权利要求1所述的防雾构件,其中,上述凹凸表面的凹凸的平均深度在15~500nm的范围内,
上述凹凸的平均深度为凹凸深度的平均值,上述凹凸深度意指于以垂直于上述凸部及/或上述凹部的延伸方向的面切断后的上述凹凸表面的截面中,相邻的上述凹部与上述凸部中的高度最低的点与最高的点的高度的差。
3. 如权利要求1所述的防雾构件,其中,上述凹凸表面是由多个凹部及包围上述多个凹部的凸部划分形成。
4. 如权利要求2所述的防雾构件,其中,上述凹凸表面是由多个凹部及包围上述多个凹部的凸部划分形成。
5. 如权利要求1-4中任一项所述的防雾构件,其中,距上述凸部的顶部为 $D_{\text{ave}}/2$ 的下方的位置处的上述凸部的宽度的平均值为上述凹凸的平均间距的20~95%的范围内。
6. 如权利要求5所述的防雾构件,其中,距上述凸部的顶部为 $D_{\text{ave}}/2$ 的下方的位置处的上述凸部的宽度的平均值为上述凹凸的平均间距的50~95%的范围内。

防雾构件

技术领域

[0001] 本发明是关于一种防雾构件。

背景技术

[0002] 一直以来,将无机玻璃等透明基材用于建筑用、产业用、汽车用等的窗材、或镜子、眼镜、护目镜、相机镜头、太阳能电池面板等光学构件等。若此种基材暴露于湿度较高的环境,则于其表面,水蒸气凝结而产生水滴(冷凝),因此会折射或反射光,故而存在妨碍其功能且亦损及美观的问题。作为用以防止因基材表面的冷凝引起的雾的手段,已知有提高基材表面对水的润湿性,使其不产生微细的水滴的方法。例如,于专利文献1中揭示有:通过在基材表面形成具有具备大致圆形或多边形的底面的锥台状或锥状的形状的微细的突起,使基材表面具有亲水性。又,于专利文献2中揭示有:通过在基材上形成亲水性的区域及拨水性的区域,使水自拨水性的区域移动至亲水性的区域,故而防止基材表面的雾,上述亲水性的区域形成有微细凹凸构造,上述拨水性的区域未形成有微细凹凸构造。于专利文献3中记载有:通过在基材上形成由宽度未达10 μ m的细长的凹部及凸部构成的凹凸图案,水滴沿凹部及凸部的延伸方向润湿扩展而形成水膜(不使光散射的较大的水滴),从而防止基材表面的雾。

[0003] 先前技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2008-158293号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2011-53334号公报

[0007] 专利文献3:国际公开第2015/156214号

发明内容

[0008] 发明所欲解决的课题

[0009] 然而,本发明人等进行了积极研究,结果可知:如专利文献1所记载般的形成有具有大致圆形或多边形的底面的锥台状或锥状的微细的突起的基材防雾性不充分。又,具有如专利文献2所记载般的构造的基材存在如下缺点:即便能够防止因雨滴等相对较大的水滴引起的雾、或于浴室的冷凝等在水分较多且水滴易于较大地生长的状况下产生的雾,于应用于盥洗室用镜或屋内的玻璃材等的情形时,无法防止因于屋内的冷凝过程中产生的相对较小的水滴引起的雾。专利文献3所记载的防雾构件虽然能够防止因较小的水滴引起的雾,但人们期待进一步提高机械强度(耐磨耗性),提高斜向的穿透率(透明性),抑制因观察角度不同而导致的穿透率及色度(色调)的差异。因此,本发明的目的在于提供一种具有优异的防雾性,并且具有高耐磨耗性,雾度(haze)较小,自斜向观察时与自垂直方向观察时的穿透率及色度之差较小,并且穿透率及色度的方位角度相关性较小的防雾构件。

[0010] 解决课题的技术手段

[0011] 根据本发明的第1态样,提供一种防雾构件,其具有由凸部及凹部划分形成的凹凸

表面，

[0012] 通过对上述凹凸表面的观察图像实施二维高速傅里叶变换处理而获得的傅里叶变换图像呈以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点为大致中心的圆状或圆环状花样，

[0013] 上述凸部及上述凹部俯视时于无规的方向延伸，

[0014] 上述凹凸表面的凹凸的平均间距在50~250nm的范围内，且

[0015] 由构成上述凹凸表面的材料构成的平滑表面中的水的接触角为90度以下。

[0016] 发明的效果

[0017] 本发明的防雾构件具有优异的防雾性，并且耐磨耗性较高，雾度较小，自斜向观察时与自垂直方向观察时的穿透率及色度之差较小，穿透率及色度不取决于方位角。因此，可较佳用于各种用途。

附图说明

[0018] 图1是实施形态的防雾构件的概略剖视图。

[0019] 图2是实施例6的防雾构件的平面SEM图像，表示实施形态的防雾构件的凹凸表面的平面构造的一例。

[0020] 图3是实施例1的防雾构件的平面SEM图像，表示实施形态的防雾构件的凹凸表面的平面构造的一例。

[0021] 图4是实施形态的防雾构件的凹凸表面的平面观察图像的傅里叶变换图像的一例。

具体实施方式

[0022] 如图1所示，本实施形态的防雾构件100具有基材40及形成于其上的凹凸构造层50。凹凸构造层50具有凸部60及通过凸部60划分形成的凹部70。据此，凹凸构造层50具有凹凸表面80。

[0023] 基材40可为任意的基材。例如可列举：由玻璃等透明无机材料构成的基材；由聚酯（聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚芳酯等）、丙烯酸系树脂（聚甲基丙烯酸甲酯等）、聚碳酸酯、聚氯乙烯、苯乙烯系树脂（ABS树脂等）、纤维素系树脂（三乙酰纤维素等）、聚酰亚胺系树脂（聚酰亚胺树脂、聚酰亚胺酰胺树脂等）、环烯烃聚合物等树脂构成的基材；由金属或塑料等构成的基材。基材40可为亲水性，亦可为疏水性。基材40亦可为通过 O_3 处理等对表面进行亲水处理后的基材。

[0024] 凹凸构造层50是由平滑表面中的水的接触角为90度以下的材料构成。于本案中，“平滑表面中的水的接触角”是指利用某材料形成无凹凸的平滑表面，于其表面上形成水滴的情形时，其表面与水滴表面所形成的角度，意指平滑表面中的水的接触角越大，表面越更为疏水性。再者，平滑表面中的水的接触角可使用接触角计（例如协和界面科学股份有限公司制造的类型“PCA-11”等）而测定。具体而言，将由具有平滑表面的被测定材料构成的基板（包含在表面制作被测定材料的平滑膜后的基板）静置于接触角计的水平台上。继而，将装有离子交换水的注射器设置于接触角计的水平台的上方，于注射器的前端制作 $2\mu\text{L}$ 的水滴，使水平台上升直至平滑表面与水滴接触后，使水平台下降，于平滑表面上静置水滴1秒钟。求出连结此时刻的水滴的左右端点的各个与水滴的顶点的直线和平滑表面所成的角度，并

使该角度变成2倍,据此算出水的接触角。

[0025] 作为平滑表面中的水的接触角为90度以下的材料,例如可列举:二氧化硅、SiN、SiON等Si系材料;TiO₂等Ti系材料;ITO(氧化铟锡)系材料;ZnO、ZnS、ZrO₂、Al₂O₃、BaTiO₃、Cu₂O、MgS、AgBr、CuBr、BaO、Nb₂O₅、SrTiO₂等无机材料。上述无机材料可为通过将无机材料的前驱物(溶胶)利用溶胶凝胶法硬化而获得的干凝胶。干凝胶具有由Si-O键等牢固的共价键构成的三维网络,具有充分的机械强度。通过使凹凸构造层50由此种无机材料构成,使凹凸表面80变得硬质,故而能够防止于防雾构件100的表面发生损伤。又,亦可使上述无机材料含有具有光触媒功能的TiO₂等材料。据此,能够提高凹凸表面80的亲水性,或提高防雾构件100的防雾性,或对防雾构件100赋予自净功能。上述无机材料不含有会使具有光触媒功能的材料的结晶性降低而使光触媒活性降低的碱金属,故而具有光触媒功能的材料能够维持较高的光触媒活性。

[0026] 凹凸构造层50亦可由如专利文献3所记载般的树脂材料、或该树脂材料与上述无机材料的复合材料构成。又,为了进行折射率的调整、高硬度化等,亦可使上述无机材料、上述树脂材料或该等的复合材料含有公知的微粒子或填料。亦可使上述无机材料、上述树脂材料或该等的复合材料含有紫外线吸收材料。紫外线吸收材料具有如下作用:吸收紫外线,将光能转换成如热般的无害的形式,据此抑制凹凸构造层50的劣化。作为紫外线吸收剂,可使用W02016/056277号所例示的紫外线吸收剂等任意者。

[0027] 凹凸构造层50具备凸部60。由凸部60所夹或包围的部分成为凹部70。图2是表示凹凸表面80的平面构造的一例。于图2中,凹凸表面80是通过多个凸部60(淡色部分)及包围凸部60的凹部(浓色部分)70划分形成。多个凸部60由多个延伸部60e及多个点部60d构成。延伸部60e具有直线状地或弯曲(蜿蜒)地于无规(不均一)方向延伸的细长形状。延伸部60e的延伸方向、弯曲方向(蜿蜒方向)及延伸长度不均一。亦可使多个延伸部60e的一部分或全部于中途分支。点部60d具有圆状或椭圆状的形状。此处,圆或椭圆状的形状亦包含大致圆状或大致椭圆状的形状。再者,多个凸部60亦可仅由多个延伸部60e构成。即,点部60d并非为必需。凹部70以包围各凸部60的方式于无规的方向延伸,整体上二维地连续(连接)。如下述实施例中所示,通过使凹部70整体上二维地连续,防雾构件100能够具有更高的防雾性。认为其原因在于如下。即,当于凹凸表面80附着有水滴时,存在于水滴下方的凹部70的空气经由连续的凹部70被挤出至凹部70之外。因此,水滴能够迅速地润湿扩展至凹凸表面80,与附近的水滴合并而形成水膜(具有不使光散射的大小的水滴)。其结果,使光散射(即产生雾)的较小的水滴迅速地消失。

[0028] 于图2所示的凹凸表面80,较佳为多个凸部60中的多数为延伸长度较长的凸部,延伸长度较短或大致点状的凸部的比率较小。具体而言,多个凸部60中的具有下述凹凸的平均间距的7倍以下的周长(轮廓)的凸部60的周长的合计可为多个凸部60的周长的合计的10%以下。具有凹凸的平均间距的7倍以下的周长的凸部的延伸长度为平均间距的约3倍以下,延伸长度较短。于此种凸部的比率为10%以下的情形时,如下述实施例所示,防雾构件100的雾度未达1%。雾度未达1%的防雾构件可较佳用于镜子、窗、相机的镜头等用途。

[0029] “多个凸部的周长的合计”及“多个凸部中的具有凹凸的平均间距的7倍以下的周长的凸部的周长的合计”可通过以下方式求出。自凹凸表面的平面SEM图像切出一边为凹凸的平均间距的40倍以上的正方形的区域。使用图像处理解析软件(例如“Image J”),将所切

出的图像二值化成白与黑。进而,使用图像处理解析软件,分别求出不与图像的外周接触的
白色部的周长。将所求出的所有周长相加所得的值为“多个凸部的周长的合计”。又,将所求
出的周长中凹凸的平均间距的7倍以下者全部相加所得的值为“多个凸部中的具有凹凸的
平均间距的7倍以下的周长的凸部的周长的合计”。

[0030] 又,图3是表示凹凸表面80的平面构造的另一例。于图3中,通过多个凹部(浓色部
分)70及包围凹部的凸部(淡色部分)60划分形成有凹凸表面80。就该方面而言,可以说图3
所示的平面构造的例子是将图2所示的平面构造的例子凹凸反转而成。于图3中,多个凹
部70由多个延伸部70e及多个点部70d构成。延伸部70e具有直线状地或弯曲(蜿蜒)地于无
规(不均一)的方向延伸的细长形状。延伸部70e的延伸方向,弯曲方向(蜿蜒方向)及延伸长
度不均一。亦可使多个延伸部70e的一部分或全部于中途分支。点部70d具有圆状或椭圆状
的形状。多个凹部70亦可仅由多个延伸部70e构成。即,点部70d并非必需。凸部60以包围各
凹部70的方式于无规的方向延伸,整体上二维地连续(连接)。通过使凸部60二维地连续,即
便碰擦防雾构件100的表面,凸部60亦不易崩塌,故而防雾构件100的耐磨耗性变高。又,如
下述实施例所示,于凹凸表面80具有凸部60二维地连续而包围凹部70的平面构造的情形
时,能够抑制凹凸表面80中的光的散射,防雾构件100的雾度变小。尤其是能够达成未达1%
的雾度。

[0031] 于图2、3所示的任一例中,凹部70及凸部60的延伸方向、蜿蜒的方向(弯曲方向)及
延伸长度不均一,凹部70及凸部60整体上各向同性地配置。具有此种凹部70及凸部60的凹
凸表面80与由如条纹、波形条纹、锯齿状般规律地配向的凹部或凸部、或点状的凹部或凸部
等构成的凹凸表面明显不同。如此,通过将凹部70及凸部60各向同性地配置,防雾构件100
的自斜向观察时的穿透率及色度变得固定,而不取决于方位角,又,与形成有条纹等规律性
图案的表面相比,自斜向观察时与自垂直方向观察时的穿透率及色度之差变小。再者,于将
具有此种各向同性的凹凸表面80的凹凸构造层50以与基材40的表面正交的任意的面切断
的情形时,凹凸截面反复出现。

[0032] 又,亦可使凹凸表面80的凸部60及凹部70均由具有弯曲延伸的细长的形状的多个
延伸部构成。该情形时,凸部60亦较长地连续(连接),故而即便碰擦防雾构件100的表面,凸
部60亦不易崩塌,防雾构件100的耐磨耗性较高。

[0033] 若对通过扫描型探针显微镜或电子显微镜等观察凹凸表面80而获得的图像实施
二维高速傅里叶变换处理,则获得如图4所示般呈以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点为大致中
心的圆状或圆环状花样的傅里叶变换图像。圆状或圆环状花样可存在于波数的绝对值在
 $4.0\sim 20\mu\text{m}^{-1}$ 的范围内的区域内。再者,傅里叶变换图像的圆状花样是通过在傅里叶变换图
像中使亮点聚集而观测的花样。此处,“圆状”意指亮点聚集而成的花样看起来像大致圆形
的形状,是亦包含外形的一部分看起来像变成凸状或凹状者的概念。又,“圆环状”意指亮点
聚集而成的花样看起来像大致圆环状,是包含环的外侧的圆或内侧的圆的形状看起来像大
致圆形的形状,并且亦包含环的外侧的圆或内侧的圆的外形的一部分看起来像变成凸状或
凹状者的概念。又,“圆状或圆环状花样存在于波数的绝对值在 $4.0\sim 6.7\mu\text{m}^{-1}$ 的范围内的区
域内”是指,构成傅里叶变换图像的亮点中的30%以上(更佳为50%以上,进而更佳为80%
以上,特佳为90%以上)的亮点存在于波数的绝对值在 $4.0\sim 6.7\mu\text{m}^{-1}$ 的范围内的区域。

[0034] 再者,关于俯视时的凹凸形状与傅里叶变换图像的关系,可知如下情况。于相邻的

凸部彼此或相邻的凹部彼此的间隔无规,凹部及凸部的配置及延伸方向为各向同性(无各向异性及配向性)的情形时,傅里叶变换图像亦变成无规的图案(无花样)。另一方面,于凹凸的配置及延伸方向整体上为各向同性,但相邻的凸部彼此或相邻的凹部彼此的间隔集中于固定的值的范围内的情形时,傅里叶变换图像变成圆或圆环状。又,于相邻的凸部彼此或相邻的凹部彼此的间隔均一(固定)的情形时,傅里叶变换图像变成陡峭的圆环状。

[0035] 平面观察图像的二维高速傅里叶变换处理可通过使用具备二维高速傅里叶变换处理软件的计算机的电子图像处理容易地进行。

[0036] 凹凸表面80的凹凸的平均间距可在50~250nm的范围内。通过为凹凸的上述下限以上,可获得充分的防雾性。通过使凹凸的平均间距为上述上限以下,可抑制因凹凸表面80引起的可见光的散射,防雾构件100的穿透率变高。于本案中,凹凸的平均间距是指于以垂直于凸部60及/或凹部70的延伸方向的面切断后的凹凸表面80的截面中,相邻的凸部60的顶部60t彼此或相邻的凹部70的底部70b彼此之间的距离(即凹凸间距)d的平均值。凹凸的平均间距可使用扫描型探针显微镜、电子显微镜等求出。

[0037] 凹凸表面80的凹凸深度(凸部高度或凹部深度)D的平均值、即凹凸表面80的凹凸的平均深度可在15~500nm的范围内,亦可在25~500nm的范围内。通过使凹凸的平均深度为15nm以上,防雾构件100能够具有充分的防雾性。通过使凹凸的平均深度为500nm以下,能够维持防雾构件的机械强度(耐磨耗性)。再者,于本案中,“凹凸深度D”意指于以垂直于凸部60及/或凹部70的延伸方向的面切断后的凹凸表面80的截面中,相邻的凹部70与凸部60中的高度最低的点(底部70b)与最高的点(顶部60t)的高度的差。

[0038] 将凸部60或凹部70以垂直于其延伸方向的面切断后的截面可具有任意的形状。凸部60及/或凹部70的截面例如可为矩形形状,亦可为三角形、梯形等前端变细的形状(锥形状),亦可为对矩形、三角形、梯形等的角部赋予弧度后的形状。又,亦可具有半圆、半椭圆、抛物线等曲线状的外形。进而,亦可于凸部60及/或凹部70的表面进而形成有微细的凹凸。该微细的凹凸的高度(深度)可为凸部60的高度(凹部70的深度)D的1/5以下。

[0039] 于凸部60的截面中,距凸部60的顶部60t为D/2的下方的位置处的凸部60的宽度(以下,适当称为“凸部60的宽度”)W的平均值可为凹凸的平均间距的20~95%的范围内,亦可为50~95%的范围内。于凸部60的宽度W为平均间距的20%以上的情形时,如下述实施例所示,防雾构件100能够具有较高的耐磨耗性。于凸部60的宽度W为平均间距的50%以上的情形时,防雾构件100能够具有更高的耐磨耗性。于凸部60的宽度W为平均间距的95%以下的情形时,利用奈米压印的防雾构件100的制造变得容易。凸部60的宽度W可根据通过电子显微镜观察获得的截面图像测定。

[0040] 再者,本发明的防雾构件只要具有由平滑表面中的水的接触角为90度以下的材料构成的凹凸表面即可,亦可不具有基材40及凹凸构造层50。例如,将由平滑表面中的水的接触角为90度以下的材料构成的基材的表面加工成凹凸而成者,或将任意的基材的表面加工成凹凸,将其表面利用平滑表面中的水的接触角为90度的材料被覆而成者亦可用作本发明的防雾构件。

[0041] 防雾构件100可通过专利文献3所记载的奈米压印法而制造。用于奈米压印的模具可使用通过本案申请人等的W02012/096368号所记载的利用通过嵌段共聚物的加热的自组织化(微相分离)的方法(以下,适当称为“BCP(Block Copolymer)热退火法”)、W02013/

161454号所记载的利用嵌段共聚物的溶剂环境下的自组织化的方法(以下,适当称为“BCP溶剂退火法”)、或W02011/007878A1所揭示的通过对聚合物膜上的蒸镀膜进行加热、冷却而形成由聚合物表面的褶皱而成的凹凸的方法(以下,适当称为“BKL(Buckling)法”)形成的母模而制造。此种模具是使用自组织化而制造,故而不会限制图案面的面积。因此,能够容易地制造大面积的防雾构件。

[0042] 实施例

[0043] 以下,通过实施例及比较例,对本发明的防雾构件进行具体说明,但本发明并不限于其等,可于权利要求所记载的技术思想的范围内进行适当改变。

[0044] 实施例1

[0045] 准备由聚苯乙烯(以下,适当简称为“PS”)及聚甲基丙烯酸甲酯(以下,适当简称为“PMMA”)构成,于末端具有羟基的无规共聚物(Polymer Source公司制造)。将无规共聚物溶解于甲苯,获得无规共聚物溶液。

[0046] 又,准备如下的由PS及PMMA构成的嵌段共聚物(Polymer Source公司制造)。将该嵌段共聚物溶解于甲苯,获得嵌段共聚物溶液。

[0047] 嵌段共聚物的 $M_n=1010000$,

[0048] PS链段与PMMA链段的体积比(PS:PMMA)=53.9:46.1,

[0049] 分子量分布(M_w/M_n)=1.18

[0050] 嵌段共聚物中的PS链段及PMMA链段的体积比(PS链段:PMMA链段)是设为聚苯乙烯的密度为 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$,聚甲基丙烯酸甲酯的密度为 $1.19\text{g}/\text{cm}^3$ 而算出。聚合物链段或聚合物的数量平均分子量(M_n)及重量平均分子量(M_w)是使用凝胶渗透色谱法(将Tosoh(股)制造的型号“GPC-8020”、TSK-GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000及SuperH4000串联连接而成者)而测定。

[0051] 于附氧化膜的Si晶圆上旋转涂铸无规共聚物溶液,以2天于真空下加热至170度。其后,将Si晶圆于甲苯中进行超音波洗净,使Si晶圆干燥。对Si晶圆旋转涂铸嵌段共聚物溶液,利用加热板干燥。据此,于Si晶圆上形成嵌段共聚物膜。

[0052] 继而,将形成有嵌段共聚物膜的Si晶圆置于培养皿中,将该培养皿设置于涂满四氢呋喃(THF)液的附玻璃窗的密闭容器内。通过干涉式膜厚计,通过玻璃窗测定嵌段共聚物膜的厚度,并且使密闭容器内流通氮气,以便将嵌段共聚物膜的厚度保持为固定。如此,一面将嵌段共聚物膜的膨润度控制为固定,一面实施溶剂退火处理。

[0053] 自密闭容器将形成有嵌段共聚物膜的Si晶圆取出之后,对嵌段共聚物膜照射紫外线,将PMMA选择性地切断,将Si晶圆浸渍至丙酮中,据此使PMMA溶解。由PS构成的凸部及将PMMA去除而形成的凹部均具有于不规则的方向弯曲而延伸的细长形状。

[0054] 其次,以PS作为屏蔽,进行氧化膜的干式蚀刻。据此,对应于PS的平面形状的平面形状的氧化膜残留于Si晶圆上。继而,以氧化膜作为屏蔽,进行Si晶圆的干式蚀刻。据此,于Si晶圆的表面形成凹凸。

[0055] 利用OPT00L(Daikin工业公司制造)对该Si晶圆的表面进行脱模处理。其后,将含氟的丙烯酸系UV硬化树脂(以下,适当称为“第1UV硬化树脂”)滴铸(drop casting)至Si晶圆上,利用Si晶圆及PET膜(东洋纺公司制造,COSMOSHINE A4300)夹入第1UV硬化树脂。对第1UV硬化树脂照射UV光使其硬化。其后,自Si晶圆剥离第1UV硬化树脂。据此,于第1UV硬化树

脂的表面形成使Si晶圆的凹凸反转而成的凹凸。

[0056] 制备二氧化硅的前驱物溶液(溶胶),涂布至玻璃基板表面而形成前驱物溶液膜。

[0057] 将第1UV硬化树脂的凹凸表面压抵于前驱物溶液膜。其后,利用加热板对前驱物溶液膜加热,使前驱物溶液膜硬化而形成二氧化硅。其后,将第1UV硬化树脂自二氧化硅剥离。据此,于二氧化硅的表面形成使第1UV硬化树脂的凹凸反转而成的凹凸。以如上方式,制作由玻璃基板及凹凸构造层构成的防雾构件,上述凹凸构造层是由二氧化硅构成。

[0058] 再者,将上述二氧化硅的前驱物溶液涂布至玻璃基板上,进行焙烧,制作由二氧化硅构成的平滑膜,使用接触角计(协和界面科学股份有限公司制,PCA-11)测定该二氧化硅平滑表面中的水的接触角,结果接触角为 30° 。

[0059] 实施例2

[0060] 变更嵌段共聚物膜的溶剂退火处理的时间及膨润度,进而调整Si晶圆的干式蚀刻的条件,变更Si晶圆表面的凹凸深度,除此以外,与实施例1同样地制作防雾构件。

[0061] 实施例3

[0062] 调整Si晶圆的干式蚀刻的条件,变更Si晶圆表面的凹凸深度,除此以外,与实施例1同样地制作防雾构件。

[0063] 实施例4

[0064] 变更嵌段共聚物膜的溶剂退火处理的时间及膨润度,进而调整Si晶圆的干式蚀刻的条件,变更Si晶圆表面的凹凸深度,除此以外,与实施例1同样地制作防雾构件。

[0065] 实施例5

[0066] 变更嵌段共聚物膜的溶剂退火处理的时间及膨润度,进而调整Si晶圆的干式蚀刻的条件,变更Si晶圆表面的凹凸深度,除此以外,与实施例1同样地,于Si晶圆的表面形成凹凸。与实施例1同样地,于第1UV硬化树脂的表面形成使Si晶圆的凹凸反转而成的凹凸。将含氟的丙烯酸系UV硬化树脂(以下,适当称为“第2UV硬化树脂”)滴铸至第1UV硬化树脂上,利用第1UV硬化树脂及PET膜夹入第2UV硬化树脂。对第2UV硬化树脂照射UV光使其硬化。其后,自第1UV硬化树脂剥离第2UV硬化树脂。据此,于第2UV硬化树脂的表面形成使第1UV硬化树脂的凹凸反转而成(即,与Si晶圆相同)的凹凸。

[0067] 将第2UV硬化树脂代替第1UV硬化树脂压抵于前驱物溶液膜,除此以外,通过与实施例1相同的方法,于二氧化硅的表面形成使第2UV硬化树脂的凹凸反转而成的凹凸。据此获得防雾构件。

[0068] 实施例6

[0069] 变更嵌段共聚物膜的溶剂退火处理的时间及膨润度,进而调整Si晶圆的干式蚀刻的条件,变更Si晶圆表面的凹凸深度,除此以外,与实施例4同样地,于Si晶圆的表面形成凹凸。与实施例5同样地,制作形成有使第1UV硬化树脂的凹凸反转而成(即,与Si晶圆相同)的凹凸的第2UV硬化树脂,于二氧化硅的表面形成使第2UV硬化树脂的凹凸反转而成的凹凸。据此获得防雾构件。

[0070] 实施例7

[0071] 变更嵌段共聚物膜的溶剂退火处理的时间及膨润度,进而调整Si晶圆的干式蚀刻的条件,变更Si晶圆表面的凹凸深度,除此以外,与实施例4同样地,于Si晶圆的表面形成凹凸。与实施例5同样地,制作形成有使第1UV硬化树脂的凹凸反转而成(即,与Si晶圆相同)的

凹凸的第2UV硬化树脂,于二氧化硅的表面形成使第2UV硬化树脂的凹凸反转而成的凹凸。据此获得防雾构件。

[0072] 比较例1

[0073] 准备如下由PS及PMMA构成的嵌段共聚物(Polymer Source公司制造)。将该嵌段共聚物溶解于甲苯,获得嵌段共聚物溶液。

[0074] 嵌段共聚物的 $M_n=1550000$,

[0075] PS链段与PMMA链段的体积比(PS:PMMA)=52.5:47.5,

[0076] 分子量分布(M_w/M_n)=1.28

[0077] 嵌段共聚物中的PS链段及PMMA链段的体积比(PS链段:PMMA链段)是设为聚苯乙烯的密度为 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$,聚甲基丙烯酸甲酯的密度为 $1.19\text{g}/\text{cm}^3$ 而算出。聚合物链段或聚合物的数量平均分子量(M_n)及重量平均分子量(M_w)是使用凝胶渗透色谱法(将Tosoh(股)制造的类型“HLC-8320GPC”、TSK-GEL SuperMultiporeHZ-H串联连接2个而成者)而测定。

[0078] 对玻璃基板旋转涂铸嵌段共聚物溶液,利用加热板干燥。据此,于玻璃基板上形成嵌段共聚物膜。

[0079] 继而,将形成有嵌段共聚物膜的玻璃基板置于干燥器中,于该干燥器中同时放入装有氯仿的培养皿,利用滑脂密闭。于室温放置24小时,实施溶剂退火处理。于嵌段共聚物膜的表面形成有凹凸。

[0080] 于嵌段共聚物膜的表面,通过溅镀形成镍层作为电流晶种层。继而,对该玻璃基板进行电铸处理,使镍析出直至变成厚度 $250\mu\text{m}$ 。自以此方式获得的镍电铸体机械性地剥离玻璃基板。以此方式获得镍模具。

[0081] 其次,对PET膜上涂布氟系UV硬化树脂,一面压抵镍模具,一面照射紫外线,据此使氟系UV硬化性树脂硬化。于树脂硬化之后,将镍模具自硬化的树脂剥离。以此方式获得由附有转印有镍模具的表面形状的树脂膜的PET基板构成的膜状模具。

[0082] 与实施例1同样地,制备二氧化硅的前驱物溶液(溶胶),涂布至玻璃基板表面,形成前驱物溶液膜。

[0083] 将膜状模具压抵于前驱物溶液膜。其后,利用加热板对前驱物溶液膜进行加热,使前驱物溶液膜硬化而形成二氧化硅。其后,将膜状模具自二氧化硅剥离。据此,于二氧化硅的表面形成使膜状模具的凹凸反转而成的凹凸。以如上方式,制作由玻璃基板及凹凸构造层构成的构件,上述凹凸构造层是由二氧化硅构成。

[0084] 比较例2

[0085] 将浴室镜用贴合膜(Topre公司制造的无雾膜)贴合于玻璃基板,制作防雾构件。

[0086] 比较例3

[0087] 使用石英原型(NTT-AT公司制造)代替于表面形成有凹凸的Si晶圆,除此以外,与实施例1同样地,制作防雾构件。于石英原型的表面形成有凸部(线)宽度 100nm 、凹部(间隙)宽度 100nm 、凹凸深度 250nm 、线长 $8000\mu\text{m}$ 的线与间隙图案(L&S图案),该L&S图案的凸部的截面为矩形形状。于所制作的防雾构件的表面形成有与原型相同尺寸的凹凸。

[0088] 比较例4

[0089] 使用石英原型代替于表面形成有凹凸的Si晶圆,除此以外,与实施例1同样地,制作防雾构件。于石英原型的表面形成有凸部(线)宽度 100nm 、凹部(间隙)宽度 80nm 、凹凸深

度130nm、线长8000 μm 的线与间隙图案(L&S图案),该L&S图案的凸部的截面为矩形形状。于所制作的防雾构件的表面形成有与原型相同尺寸的凹凸。

[0090] (1) 凹凸形状

[0091] 利用SEM观察实施例1-7的防雾构件及比较例1的构件的截面形状。根据截面SEM图像,求出凹凸的平均间距 d_{ave} 及凹凸的平均深度 D_{ave} 。又,根据实施例1-7的防雾构件的截面SEM图像求出距凸部的顶部为 $D_{\text{ave}}/2$ 的下方的位置处的凸部的宽度的平均值(平均凸部宽度) W_{ave} 。进而,针对实施例1-7,计算出 $W_{\text{ave}}/d_{\text{ave}}$ 。将结果示于表1。

[0092] 对实施例1-7的防雾构件及比较例1的构件的凹凸表面进行平面SEM观察。实施例1-4的凹凸表面由多个凹部、及包围凹部且二维地连续的凸部构成。实施例5-7及比较例1的凹凸表面由多个凸部、及包围凸部且二维地连续的凹部构成。将实施例1-7及比较例1的凹凸形状示于表1。表1中,将凹凸表面由多个凹部、及包围凹部且二维地连续的凸部构成的情况记作“凹凸形状A”,将凹凸表面由多个凸部、及包围凸部且二维地连续的凹部构成的情况记作“凹凸形状B”。又,将实施例1的防雾构件的平面SEM图像示于图3,将实施例6的防雾构件的平面SEM图像示于图2。

[0093] 自实施例5-7及比较例1的平面SEM图像切出一边为凹凸的平均间距的40倍以上的正方形的区域。使用图像处理解析软件(Image J),使所切出的图像二值化。进而,使用图像处理解析软件,分别求出不与图像的外周接触的白色部(凸部)的周长。然后,计算出凹凸的平均间距的7倍以下的周长的合计(即,具有凹凸的平均间距的7倍以下的周长的凸部的周长的合计) P_B 与所有周长的合计(即,凸部的周长的合计) P_A 的比 P_B/P_A 。将 P_B/P_A 的值示于表1。

[0094] [表1]

	平均间距 $d_{\text{ave}}[\text{nm}]$	平均深度 $D_{\text{ave}}[\text{nm}]$	平均凸部宽 度 $W_{\text{ave}}[\text{nm}]$	$W_{\text{ave}}/d_{\text{ave}}[\%]$	凹凸形状	$P_B/P_A[\%]$
实施例 1	200	250	54	27	A	
实施例 2	180	280	41	23	A	
实施例 3	200	130	54	27	A	
实施例 4	180	140	45	25	A	
实施例 5	200	120	106	53	B	45
实施例 6	180	130	99	55	B	7.6
实施例 7	180	12	99	55	B	7.6
比较例 1	470	91			B	0.7

[0095] (2) 防雾性

[0097] 将实施例1-7及比较例2的构件载置于距美容器(Panasonic公司制造的Steamer nanocare EH-SA37)的蒸气吹出口3cm的部位3秒钟或1分钟。其后,将图像置于构件的10cm后方,通过构件的凹凸表面目视图像。将不管吹附蒸气3秒钟还是1分钟,图像均不模糊且能够视认的情形时设为◎,将若吹附蒸气3秒钟则图像因水滴而模糊,但若吹附蒸气1分钟,则

图像不模糊且能够视认的情形时设为○,将不管吹附蒸气3秒钟还是1分钟,图像均因水滴而模糊的情形时设为×,将评价结果示于表2中。

[0098] 比较例2的构件不管吹附蒸气的时间为3秒钟还是1分钟,图像均因水滴而模糊,故而防雾性不充分。另一方面,实施例1-7的构件于吹附蒸气的时间为1分钟时,图像不模糊且能够视认,呈现良好的防雾性。尤其是实施例5、6的构件不管吹附蒸气的时间为3秒钟还是1分钟,图像均不模糊且能够视认,呈现特别良好的防雾性。认为若对实施例7的构件吹附3秒钟蒸气,则图像因水滴而模糊的原因在于:凹凸的平均深度较小。认为实施例5、6的防雾性特别良好的原因在于:凹凸表面由多个凸部、及包围凸部且二维地连续的内凹部构成。其原因在于:于此种凹凸表面,水滴迅速地润湿扩展而与附近的水滴合并,形成具有不使光散射般的充分的大小的水滴。

[0099] (3) 耐磨耗性

[0100] 3-1) 第1耐磨耗性试验

[0101] 将含水的海绵(AION公司制造的Bellclean)安装至表面性测定机(新东科学股份有限公司制造,Tribogear TYPE:38)的平面压头(ϕ 12mm),对实施例1-6及比较例3的防雾构件的凹凸表面进行摩擦。摩擦是利用以下的条件进行。移动速度=1800mm/分钟,移动距离=25.0mm,往返次数=5次。再者,比较例3的防雾构件的摩擦方向是设为垂直于凹凸表面的线与间隙的延伸方向的方向。摩擦后,以目视判断有无防雾构件的凹凸表面的损伤。将无损伤的情形时设为合格,将有损伤的情形时设为不合格。

[0102] 3-2) 第2耐磨耗性试验

[0103] 将3M公司制造的Scotch-Brite SS-72KE用作海绵来代替AION公司制造的Bellclean,将移动速度设为2400mm/分钟,除此以外,与第1耐磨耗性试验同样地,对实施例1-6及比较例3的防雾构件的凹凸表面进行摩擦。以目视判断有无防雾构件的凹凸表面的损伤。将无损伤的情形时设为合格,将有损伤的情形时设为不合格。因于第2耐磨耗性试验中使用海绵较于第1耐磨耗性试验中使用海绵硬,故而第2耐磨耗性试验是较第1耐磨耗性试验更苛刻的试验。

[0104] 将第1耐磨耗性试验及第2耐磨耗性试验的两者合格的情形时设为◎,将第1耐磨耗性试验合格,但第2耐磨耗性试验不合格的情形时设为○,将第1耐磨耗性试验及第2耐磨耗性试验均不合格的情形时设为×,将评价结果示于表2中。

[0105] 比较例3的防雾构件于第1耐磨耗性试验及第2耐磨耗性试验均不合格。认为因朝垂直于凸部的延伸方向的方向的摩擦使凸部崩塌,由此发生损伤。另一方面,实施例1-6的防雾构件于第1耐磨耗性试验合格。认为于实施例1-6的防雾构件中,因凸部是俯视时于无规的方向延伸,故而即便摩擦,凸部亦不会崩塌,不会发生损伤。进而,实施例5、6的防雾构件于第2耐磨耗性试验亦合格。认为其原因在于:实施例5、6的平均凸部宽度为平均间距的50%以上,凸部的宽度充分大。

[0106] (4) 雾度(haze)

[0107] 利用HAZE METER(日本电色工业制造,NDH5000)测定实施例1、3-6、比较例1的构件的雾度。将测定结果示于表2中。比较例1的雾度为1.86%,但实施例1、3-6的雾度均未达1.5%。其结果,表示:通过使凹凸的平均间距为250nm以下,能够达成未达1.5%的雾度。又,实施例1、3、4、6的防雾构件的雾度未达1%。其结果,表示:于防雾构件的凹凸表面具有凸部

二维地连续且包围多个独立的凹部的平面构造的情形时,及防雾构件的凹凸表面具有凹部二维地连续且包围多个独立的凸部的平面构造,多个凸部中的具有凹凸的平均间距的7倍以下的周长的凸部的周长的合计为多个凸部的周长的合计的10%以下的情形时,能够达成未达1%的雾度。

[0108] [表2]

	防雾性	耐磨耗性	雾度[%]
实施例 1	○	○	0.83
实施例 2	○	○	
实施例 3	○	○	0.85
实施例 4	○	○	0.32
[0109] 实施例 5	◎	◎	1.47
实施例 6	◎	◎	0.42
实施例 7	○		
比较例 1			1.86
比较例 2	×		
比较例 3		×	

[0110] (5) 穿透率及色度

[0111] 针对实施例1的防雾构件,使用紫外可视近红外分光亮度计(日本分光公司制造的V7100)测定波长300~800nm时的平均穿透率。穿透率为91%,与未处理的玻璃基板的穿透率(90%)为相同程度。

[0112] 针对实施例1、6及比较例3、4的防雾构件,通过使用RCWA法solver(Synopsys公司制造的DiffraMod)的模拟计算表3所示的极角 θ 、方位角 ϕ 时的视感度穿透率Y与入射来自D65光源的光时的穿透光的CIE色度坐标值(x,y)。将计算结果示于表2。针对比较例3、4的防雾构件,将垂直于凹凸表面的线与间隙的延伸方向的方向的方位角 ϕ 设为 0° 。再者,实施例1与比较例3的凹凸的平均间距及平均深度相等。同样地,实施例6与比较例4的凹凸的平均间距及平均深度亦相等。

[0113] 实施例1与比较例3的防雾构件于 $\theta=0^\circ$ 、 $\phi=0^\circ$ 时,具有相等的穿透率及色度。同样地,实施例6与比较例4的防雾构件亦于 $\theta=0^\circ$ 、 $\phi=0^\circ$ 时,具有相等的穿透率及色度。

[0114] 实施例1、6的防雾构件于 $\theta=75^\circ$ 时的穿透率及色度于 $\phi=0\sim 90^\circ$ 的范围内固定。即,实施例1、6的防雾构件的穿透率及色度并不取决于方位角。

[0115] 另一方面,于比较例3的防雾构件中, $\theta=75^\circ$ 时的穿透率及色度于 $\phi=0^\circ$ 的情形时与 $\phi=90^\circ$ 的情形时大不相同。具体而言, $(\theta, \phi)=(75^\circ, 0^\circ)$ 时的穿透率较 $(\theta, \phi)=(75^\circ, 90^\circ)$ 时的穿透率低约7%。即,比较例3的防雾构件的垂直于线与间隙的延伸方向的方向($\phi=0^\circ$)上的穿透率低于平行于线与间隙的延伸方向的方向($\phi=90^\circ$)上的穿透率。又,比较例3的防雾构件的 $(\theta, \phi)=(75^\circ, 0^\circ)$ 时的色度与 $(\theta, \phi)=(75^\circ, 90^\circ)$ 时的色度相比,色度的

x坐标、y坐标的差均约0.02。即,比较例3的防雾构件因方位角而使色度大不相同。

[0116] 同样地,比较例4的防雾构件亦, $\theta=75^\circ$ 时的穿透率及色度于 $\phi=0^\circ$ 的情形时与 $\phi=90^\circ$ 的情形时大不相同。具体而言, $(\theta, \phi)=(75^\circ, 0^\circ)$ 时的穿透率较 $(\theta, \phi)=(75^\circ, 90^\circ)$ 时的穿透率低约4%。即,比较例4的防雾构件的垂直于线与间隙的延伸方向的方向($\phi=0^\circ$)上的穿透率低于平行于线与间隙的延伸方向的方向($\phi=90^\circ$)上的穿透率。又,比较例4的防雾构件的 $(\theta, \phi)=(75^\circ, 0^\circ)$ 时的色度与 $(\theta, \phi)=(75^\circ, 90^\circ)$ 时的色度相比,色度的x坐标的差为0.007,色度的y坐标的差为0.009。即,比较例4的防雾构件因方位角而使色度大为不同。

[0117] 即,若概括其等,则比较例3、4的防雾构件的穿透率及色度取决于方位角。

[0118] 又,实施例1的防雾构件的 $\theta=0^\circ$ 时的穿透率及色度与 $\theta=75^\circ$ 时的穿透率及色度之差小于比较例3的防雾构件的 $(\theta, \phi)=(0^\circ, 0^\circ)$ 时的穿透率及色度与 $(\theta, \phi)=(75^\circ, 0^\circ)$ 时的穿透率及色度之差。即,实施例1的防雾构件的自斜向观察时与自垂直方向观察时的穿透率及色度之差与比较例3的防雾构件相比较小。

[0119] 同样地,实施例6的防雾构件的 $\theta=0^\circ$ 时的穿透率及色度与 $\theta=75^\circ$ 时的穿透率及色度之差小于比较例4的防雾构件的 $(\theta, \phi)=(0^\circ, 0^\circ)$ 时的穿透率及色度与 $(\theta, \phi)=(75^\circ, 0^\circ)$ 时的穿透率及色度之差。即,实施例6的防雾构件的自斜向观察时与自垂直方向观察时的穿透率及色度之差与比较例4的防雾构件相比较小。

[0120] [表3]

	极角 θ [°]	方位角 ϕ [°]	穿透率 Y[%]	色度 x	色度 y
实施例 1	0	0	96.6	0.319	0.343
	75	0~90	92.5	0.330	0.361
实施例 6	0	0	99.5	0.313	0.329
	75	0~90	84.1	0.310	0.328
比较例 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
比较例 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

[0121] 产业上的可利用性

[0122] 本发明的防雾构件具有优异的防雾性,并且耐磨耗性较高,雾度较小,自斜向观察时与自垂直方向观察时的穿透率及色度之差较小,穿透率及色度不取决于方位角,故而可用于各种用途,例如:如车辆用镜、浴室用镜、盥洗室用镜、牙科用镜、道路镜般的镜子;如眼镜片、光学透镜、相机镜头、内视镜透镜、照明用透镜、半导体用透镜、复印机用透镜般的透镜;棱镜;建筑物的窗玻璃及其他建材用玻璃;汽车、铁道车辆、航空器、船舶等交通工具的

窗玻璃;交通工具的防风玻璃;如防护用护目镜、运动用护目镜般的护目镜;防护用面罩、运动用面罩、头盔等防护罩;冷冻食品等的展示柜的玻璃;测量机器的覆盖玻璃;用以贴附于该等物品表面的膜等。

[0124] 符号说明

[0125] 40:基材

[0126] 50:凹凸构造层

[0127] 60:凸部

[0128] 70:凹部

[0129] 80:凹凸表面

[0130] 100:防雾构件。

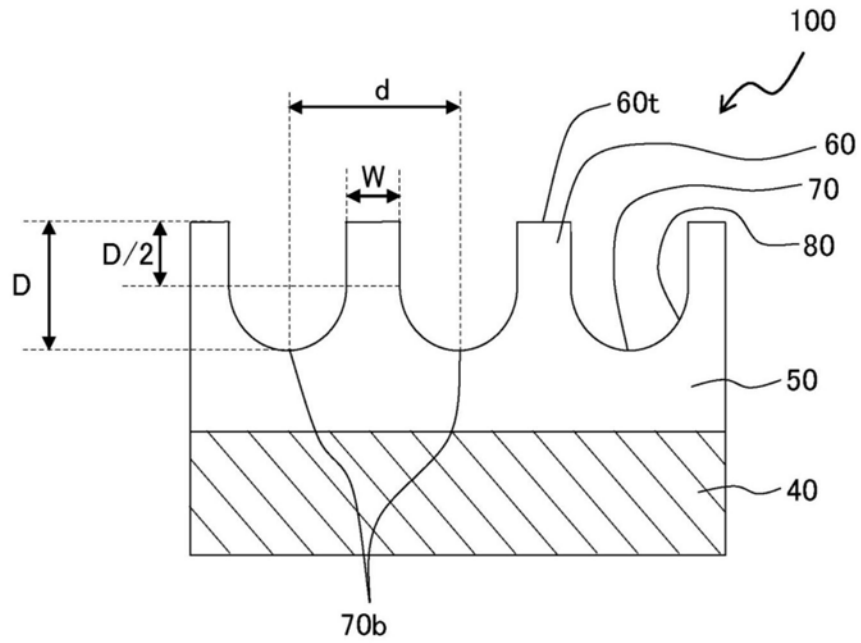


图1

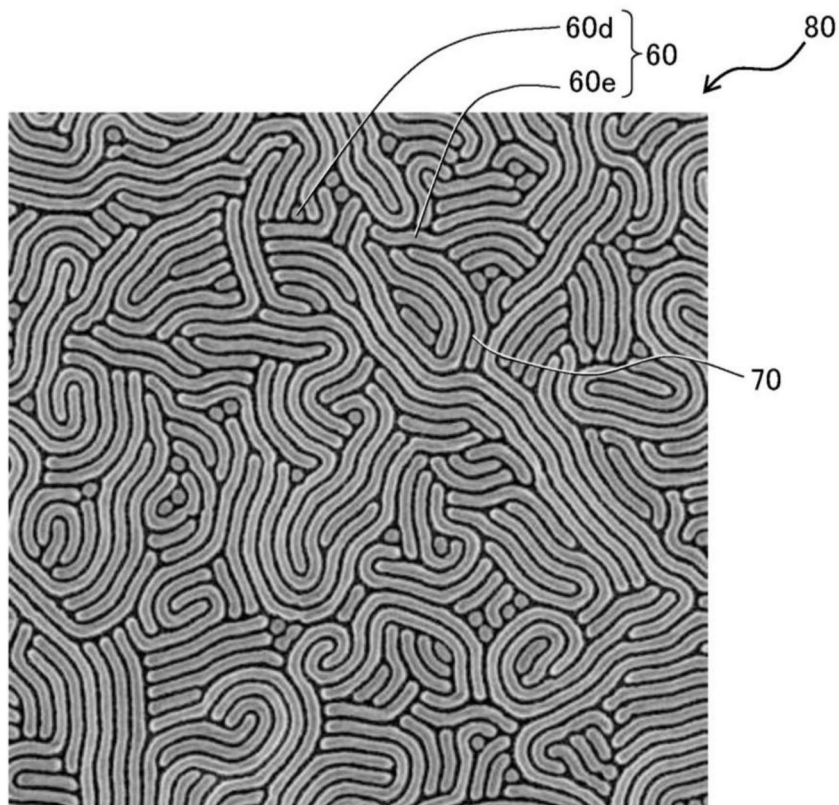


图2

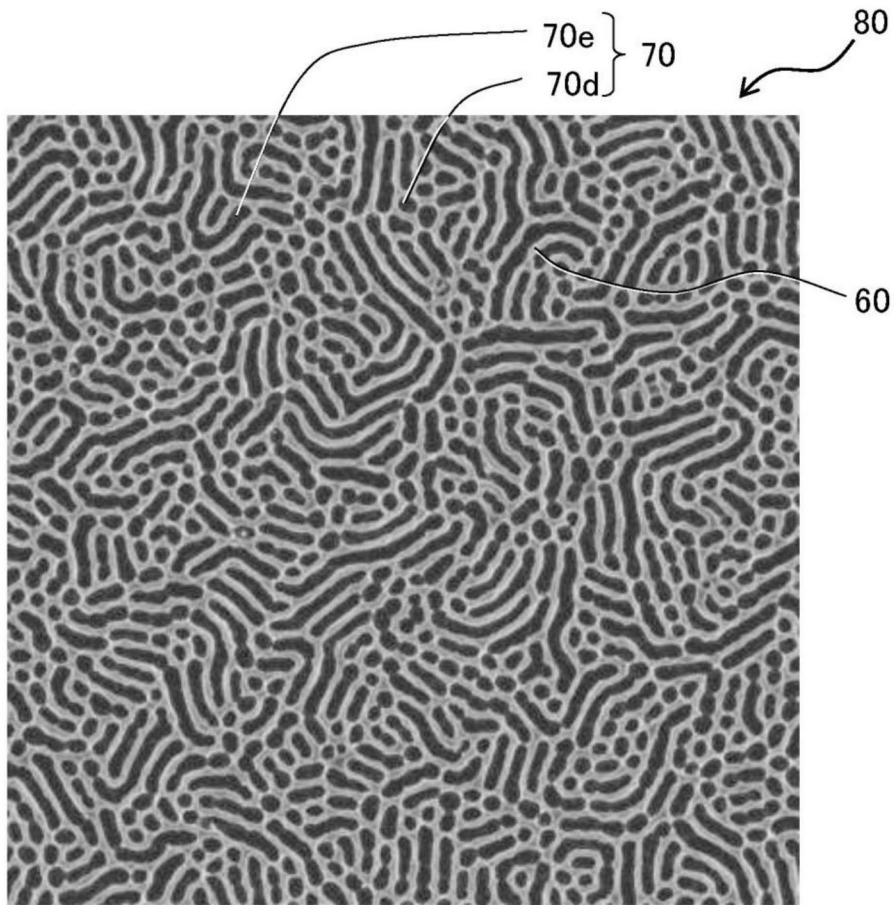


图3

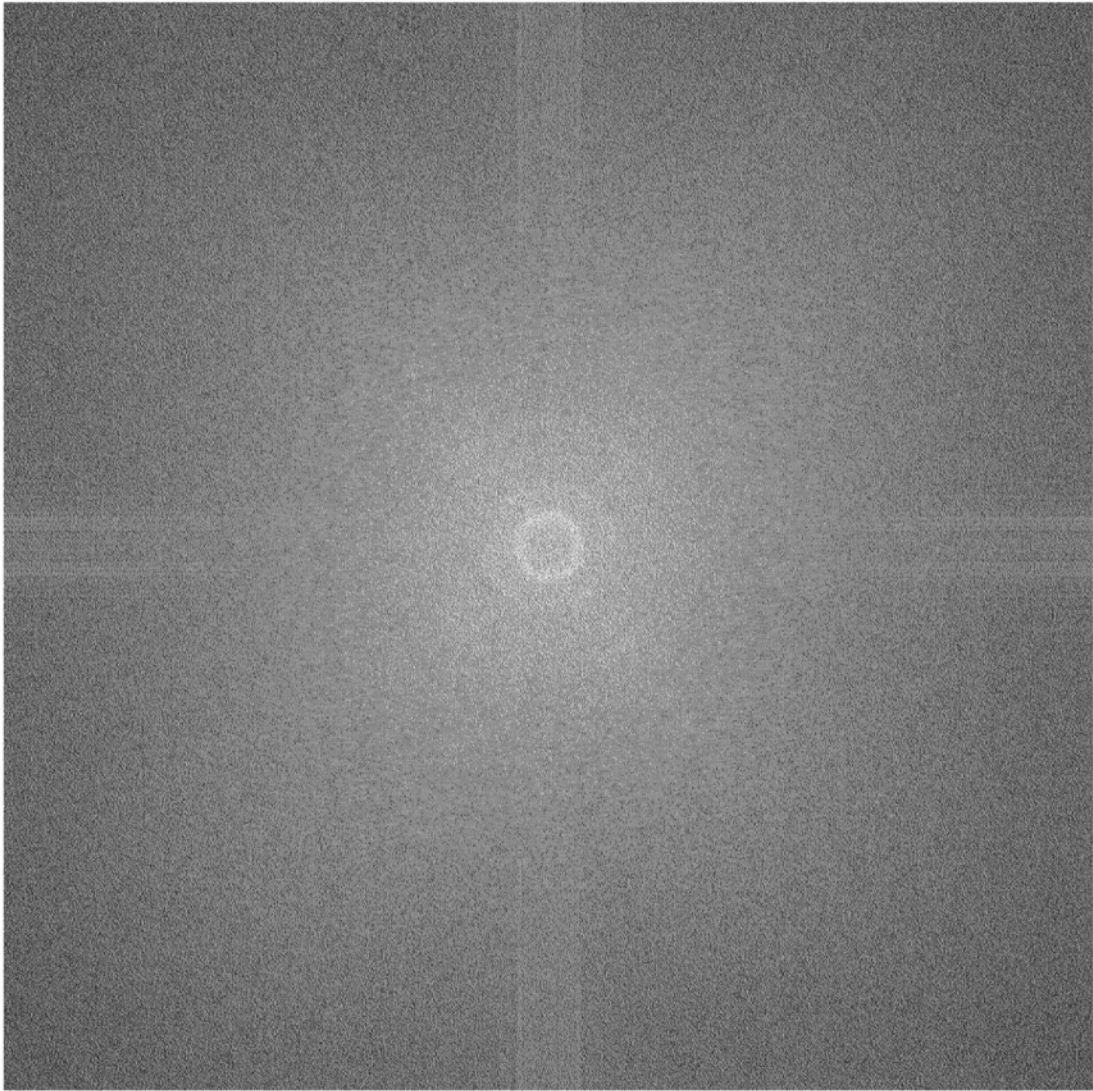


图4