

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/126044 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 33/58 (2006.01) B29C 59/02 (2006.01)
B29C 33/70 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058698
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 6 日(06.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-090456 2010 年 4 月 9 日(09.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小澤 覚 (OZAWA Satoru) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 中井 祐介 (NAKAI Yusuke) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市

御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima (JP).

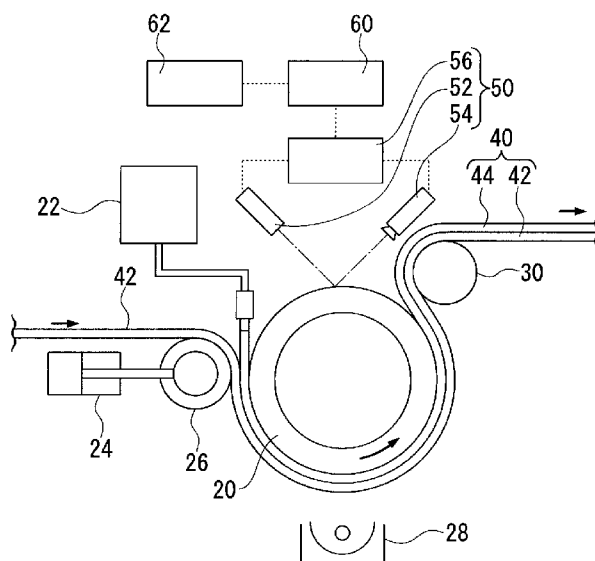
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD AND PRODUCTION DEVICE FOR ARTICLE HAVING MICRORELIEF STRUCTURE ON SURFACE THEREOF

(54) 発明の名称: 微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法および製造装置

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method for producing an article having a microrelief structure on the surface thereof, wherein a microrelief structure on the surface of a roll-shaped mold, the surface of which has been treated by release agent, is transferred onto a surface of a film (article body), and wherein the method comprises transferring the finely rugged structure to the surface of the film, measuring the infrared spectroscopic spectrum of the surface of the roll-shaped mold from which the film has been removed, and assessing whether the status of the release agent is good or bad on the surface of the roll-shaped mold on the basis of the infrared spectroscopic spectrum. The production method and the production device for an article having a microrelief structure on the surface thereof enables the easy online monitoring of the status of the release agent on the surface of the mold, and can suppress reductions in productivity.

(57) 要約: 本発明は、表面が離型剤で処理されたロール状モールドの表面の微細凹凸構造を、フィルム（物品本体）の表面に転写して、微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する際に、前記フィルムをモールドから剥離した後のロール状モールドの表面の赤外分光スペクトルを測定すること、および前記赤外分光スペクトルに基づいてロール状モールドの表面の離型剤の状態の良否を判定することを含む、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法に関する。本発明は、モールド表面の離型剤の状態をオンラインで簡易にモニタリングでき、生産性の低下を抑えることができる、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法および製造装置を提供することができる。

微細凹凸構造をフィルムの表面に転写すること、前記フィルムをモールドから剥離した後のロール状モールドの表面の赤外分光スペクトルを測定すること、および前記赤外分光スペクトルに基づいてロール状モールドの表面の離型剤の状態の良否を判定することを含む、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法に関する。本発明は、モールド表面の離型剤の状態をオンラインで簡易にモニタリングでき、生産性の低下を抑えることができる、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法および製造装置を提供することができる。

WO 2011/126044 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法および製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、表面が離型剤で処理されたモールドの表面の微細凹凸構造を、物品本体の表面に転写して、微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する方法および装置に関する。

本願は2010年4月9日に日本に出願された、特願2010-090456号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、可視光の波長以下の周期の微細凹凸構造を表面に有する物品は、反射防止効果、およびロータス効果等を発現することから、その有用性が注目されている。特に、モスアイ構造と呼ばれる微細凹凸構造は、空気の屈折率から物品の材料の屈折率へと連続的に屈折率が増大していくことで有効な反射防止の手段となることが知られている。

[0003] 微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法としては、例えば、下記の工程(i)～(iii)を有する方法が知られている(例えば、特許文献1)。

(i) 微細凹凸構造の反転構造を表面に有し、かつ前記表面が離型剤で処理されたモールドと、物品の本体となる基材フィルムとの間に、紫外線硬化性樹脂組成物を挟持する工程。

(ii) 紫外線硬化性樹脂組成物に紫外線を照射し、前記紫外線硬化性樹脂組成物を硬化させて微細凹凸構造を有する硬化樹脂層を形成する工程。

(iii) 基材フィルムの表面の硬化樹脂層からモールドを離型し、微細凹凸構造を表面に有する物品を得る工程。

[0004] 離型剤によって処理されたモールドは、微細凹凸構造の転写を繰り返すことによって性能が低下することが多く、ついには硬化樹脂層からモールドを離型できなくなる。前記状態になると、モールドの表面に硬化樹脂が付着し

て洗浄が困難となったり、製造中に基材フィルムが破断したりする。そのため、製造が長時間中断し、生産性が著しく低下する。前記問題を解決するため、モールド表面の離型剤の状態をオンラインで簡易にモニタリングできる方法が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-326367号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、モールド表面の離型剤の状態をオンラインで簡易にモニタリングでき、生産性の低下を抑えることができる、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法および製造装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法は、表面が離型剤で処理されたモールドの表面の微細凹凸構造を、物品本体の表面に転写して、微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する方法であって、微細凹凸構造を物品本体の表面に転写し、前記物品本体をモールドから剥離した後のモールドの表面の赤外分光スペクトルを測定し、前記赤外分光スペクトルに基づいてモールドの表面の離型剤の状態の良否を判定することを特徴とする。

[0008] 本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法においては、モールドの表面の離型剤の状態が不良と判定された際には、モールドの表面の微細凹凸構造の、物品本体の表面への転写を停止してもよく、またモールドの表面の微細凹凸構造に離型剤を供給するようにしてもよい。

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法においては、モールドの表面の赤外分光スペクトルを連続的または断続的に測定することが好ましい。

[0009] 本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法においては、赤外

分光スペクトルにおける、離型剤の化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積（A）と、モールドの表面に存在する化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積（B）との面積比（（A）／（B））があらかじめ設定された閾値以上のときにモールドの表面の離型剤の状態を良と判定することが好ましい。

[0010] 本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造装置は、表面が離型剤で処理されたモールドの表面の微細凹凸構造を、物品本体の表面に転写して、微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する装置であって、表面に微細凹凸構造を有し、前記表面が離型剤で処理されたモールドと、微細凹凸構造を物品本体の表面に転写し、前記物品本体をモールドから剥離した後のモールドの表面の赤外分光スペクトルを測定する反射型赤外分光装置と、前記赤外分光スペクトルに基づいてモールドの表面の離型剤の状態の良否を判定する判定手段とを有することを特徴とする。

[0011] すなわち、本発明は以下に関する。

（１）表面が離型剤で処理されたモールドの表面の微細凹凸構造を、物品本体の表面に転写して、微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する方法であって、微細凹凸構造を物品本体の表面に転写すること、前記物品本体をモールドから剥離した後のモールドの表面の赤外分光スペクトルを測定すること、およびモールドの表面の離型剤の状態の良否により製造継続の適否を判定することを含む、前記物品の製造方法。

（２）モールドの表面の離型剤の状態が不良と判定された際には、モールド表面の微細凹凸構造を物品本体の表面に転写することを停止すること、および／または、モールドの表面を再度離型剤で処理することをさらに含む、（１）に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

（３）前記モールドの表面の赤外分光スペクトルを測定することが、前記モールドの表面の赤外分光スペクトルを連続的または断続的に測定することを含む、（１）または（２）に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

(4) 赤外分光スペクトルにおける、離型剤の化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積(A)、あるいは離型剤の化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積(A)とモールドの表面に存在する化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積(B)との面積比($(A)/(B)$)が、あらかじめ設定された閾値以上のときにモールドの表面の離型剤の状態を良と判定することを含む、(1)～(3)のいずれか1項に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

(5) 前記モールドがアルミナから成り、前記離型剤がフッ素化合物であり、前記吸光度面積(A)の閾値が0.13であり、かつ前記吸光度の面積比($(A)/(B)$)の閾値が0.047である、(4)に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

(6) 前記吸光度面積(A)が0.13以上1以下であり、かつ前記吸光度の面積比($(A)/(B)$)が0.047以上1.0以下である、(5)に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

(7) 表面が離型剤で処理されたモールドの表面の微細凹凸構造を、物品本体の表面に転写して、微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する装置であって、表面に微細凹凸構造を有し、前記表面が離型剤で処理されたモールドと、微細凹凸構造を物品本体の表面に転写し、前記物品本体をモールドから剥離した後のモールドの表面の赤外分光スペクトルを測定する反射型赤外分光装置と、前記赤外分光スペクトルに基づいてモールドの表面の離型剤の状態の良否を判定する判定手段とを有する、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造装置。

発明の効果

[0012] 本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法によれば、モールド表面の離型剤の状態をオンラインで簡易にモニタリングでき、生産性の低下を抑えることができる。

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造装置によれば、モールド表面の離型剤の状態をオンラインで簡易にモニタリングでき、生産性の低

下を抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造装置の一例を示す構成図である。

[図2]陽極酸化アルミナを表面に有するモールドの製造工程を示す断面図である。

[図3]本発明の微細凹凸構造を表面に有する物品の一例を示す断面図である。

[図4]表面が加水分解性シリル基を有するフッ素化合物で処理された、陽極酸化アルミナを表面に有するモールドの表面の赤外分光スペクトルの一例を示す図である。

[図5]吸光度面積（A）および吸光度面積（B）を抽出する際のベースライン（各々の吸収曲線の始点と終点とを結ぶ破線）の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書において、（メタ）アクリレートは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。また、透明は、少なくとも波長400～1170nmの光を透過することを意味する。また、活性エネルギー線は、可視光線、紫外線、電子線、プラズマ、および熱線（赤外線等）等を意味する。

[0015] <微細凹凸構造を表面に有する物品の製造装置>

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造装置は、表面に微細凹凸構造を有し、前記表面が離型剤で処理されたモールドと、微細凹凸構造を物品本体の表面に転写し、前記物品本体をモールドから剥離した直後のモールドの表面の赤外分光スペクトルを測定する反射型赤外分光装置と、前記赤外分光スペクトルに基づいてモールドの表面の離型剤の状態の良否を判定する判定手段とを有するものである。

[0016] 図1は、本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造装置の一例を示す概略構成図である。前記製造装置は、表面に微細凹凸構造（図示略）を有し、前記表面が離型剤で処理されたロール状モールド20と；ロール状モールド20の回転に同期してロール状モールド20の表面に沿って移動する

帯状のフィルム４２（物品本体）とロール状モールド２０との間に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を供給するタンク２２と；ロール状モールド２０との間でフィルム４２および活性エネルギー線硬化性樹脂組成物をニップするニップロール２６と；ニップロール２６のニップ圧を調整する空気圧シリンダ２４と；ロール状モールド２０の下方に設置され、フィルム４２を通して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に活性エネルギー線を照射する活性エネルギー線照射装置２８と；表面に硬化樹脂層４４が形成されたフィルム４２をロール状モールド２０から剥離する剥離ロール３０と；フィルム４２とともに硬化樹脂層４４が剥離された直後のロール状モールド２０の表面の赤外分光スペクトルを測定する反射型赤外分光装置５０と；赤外分光スペクトルに基づいてモールドの表面の離型剤の状態の良否を判定する判定手段６０と；製造装置の運転を制御する制御装置６２とを有する。なお、本発明においては、「剥離された直後」とは、微細凹凸構造を表面に有する物品本体がモールドから剥離されたときから、前記モールドが次に物品本体と接触するまでをいう。具体的には、フィルム４２とともに硬化樹脂層４４がロール状モールド２０から剥離されたときから、フィルム４２とロール状モールド２０との間に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が供給されるまでをいう。

[0017] （反射型赤外分光装置）

反射型赤外分光装置５０は、ロール状モールド２０の表面に赤外線を照射する光源５２と；ロール状モールド２０の表面を反射した赤外線を受光、および分光し、分光された赤外線を検出して赤外分光スペクトルを得る検出器５４と；光源５２および検出器５４を制御し、検出器５４で得られた赤外分光スペクトルを判定手段６０に伝達する操作制御機器５６とを有する。反射型赤外分光装置５０は、フィルム４２とともに硬化樹脂層４４がロール状モールド２０から剥離されたときから、フィルム４２とロール状モールド２０との間に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が供給されるまでの間のロール状モールド２０の表面の赤外線分光スペクトルを測定できる位置に設置される。

反射型赤外分光装置 50 としては、フーリエ変換型、および回折格子を用いた分散型等が挙げられ、測定時間が短いことから、フーリエ変換型赤外分光装置が好ましい。

[0018] (判定手段)

判定手段 60 は、例えば、赤外分光スペクトルから特定の化学構造に由来する所定の波数付近のピークの強度または面積を抽出する抽出部（図示略）と；必要に応じて 2 種のピークの強度または面積の比を算出する算出部（図示略）と；ピークの強度、面積、またはそれらの比等があらかじめ設定された閾値以上（場合によっては閾値以下）のときにロール状モールド 20 の表面の離型剤の状態を良と判定する判定部（図示略）と；外部から入力された閾値等を記憶する記憶部（図示略）と；判定部がロール状モールド 20 の表面の離型剤の状態を不良と判定した場合に、その情報を制御装置 62 に伝達する伝達部とを有する。

[0019] 判定部は、離型剤の化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積（A）、または前記吸光度面積（A）とロール状モールド 20 の表面に存在する化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積（B）との面積比（ A/B ）が、あらかじめ設定された閾値以上のときにモールドの表面の離型剤の状態を良と判定するものであることが好ましい。

[0020] 離型剤として、加水分解性シリル基またはシラノール基を有するフッ素化合物を用い、ロール状モールド 20 として、2 個以上の細孔を有する陽極酸化アルミナをアルミニウム基材の表面に有するモールドを用いる場合、判定手段 60 の各部は、具体的には以下のものであることが好ましい。

[0021] 抽出部は、赤外分光スペクトルから、加水分解性シリル基またはシラノール基を有するフッ素化合物の化学構造に由来する波数 $1080 \sim 1290 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの吸光度面積（A）と、陽極酸化アルミナの化学構造に由来する波数 $730 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの吸光度面積（B）とを抽出するものであることが好ましい。この際のベースラインは、所定の波数にピークを有する吸収曲線の始点と終点とを結ぶ線とする。なお、これらの波

数は離型剤や陽極酸化アルミナの状態によって変化することがあり、出現するピーク位置により適宜変更することができる。

算出部は、抽出部で抽出された面積（A）、あるいは面積（A）と面積（B）との面積比（ $(A) / (B)$ ）を算出するものであることが好ましい。

判定部は、面積（A）または面積比（ $(A) / (B)$ ）があらかじめ設定された閾値以上のときにロール状モールド20の表面の離型剤の状態を良と判定するものであることが好ましい。

ここで、判定に用いる値としては、陽極酸化アルミナの厚みが一定であれば面積比（ $(A) / (B)$ ）を用いる方が、再現性、および装置間誤差などの問題が少なくなり安定した測定が期待できるため好適である。しかしながら、陽極酸化アルミナの厚みが一定で無い場合などはピーク（A）の面積のみで判断することもできる。

[0022] なお、判定手段60は専用のハードウェアによって実現されるものであってもよく、また、判定手段60はメモリおよび中央演算装置（CPU）によって構成され、判定手段60の機能を実現するためのプログラムをメモリにロードして実行することによってその機能を実現させるものであってもよい。

また、判定手段60には、周辺機器として、入力装置、および表示装置等が接続されるものとする。ここで、入力装置とは、ディスプレイタッチパネル、スイッチパネル、およびキーボード等の入力デバイスのことをいい、表示装置とは、CRT、および液晶表示装置等のことをいう。

[0023] （制御装置）

制御装置62は、処理部（図示略）とインターフェイス部（図示略）と記憶部（図示略）とを具備する。

インターフェイス部は、製造装置を構成する各機器等と処理部との間を電氣的に接続するものである。

処理部は、記憶部に記憶された各種設定、および判定手段60からの判定情報等に基づいて前記各機器等の運転等を制御するものである。例えば、判

定手段 60 においてロール状モールド 20 の表面の離型剤の状態が不良と判定された際には、フィルム 42 の移動、ロール状モールド 20 の回転、およびタンク 22 からの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の供給等を停止し、ロール状モールド 20 の表面の微細凹凸構造の、フィルム 42 の表面への転写を停止するものである。

[0024] なお、処理部は専用のハードウェアによって実現されるものであってもよく、また、処理部はメモリおよび中央演算装置（CPU）によって構成され、処理部の機能を実現するためのプログラムをメモリにロードして実行することによってその機能を実現させるものであってもよい。

また、制御装置 62 には、周辺機器として、入力装置、および表示装置等が接続されるものとする。ここで、入力装置とは、ディスプレイタッチパネル、スイッチパネル、およびキーボード等の入力デバイスのことをいい、表示装置とは、CRT、および液晶表示装置等のことをいう。

また、制御装置 62 として、前記判定手段 60 の機能を兼ね備えたものを用い、制御装置 62 とは別に設けられていた前記判定手段 60 を省略してもよい。

[0025] （活性エネルギー線照射装置）

活性エネルギー線照射装置 28 としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、およびフュージョンランプ等が挙げられる。

[0026] （モールド）

モールドは、モールド基材の表面に微細凹凸構造を有し、かつ前記表面が離型剤で処理されたものである。

モールド基材の材料としては、金属（表面に酸化皮膜が形成されたものを含む。）、石英、ガラス、樹脂、およびセラミックス等が挙げられる。

モールド基材の形状としては、ロール状以外に、円管状、平板状、およびシート状等が挙げられる。

[0027] モールドの作製方法としては、例えば、下記の方法（1-1）、および方法（1-2）が挙げられ、大面積化が可能であり、かつ作製が簡便である点から

、方法（１－１）が特に好ましい。

（１－１）アルミニウム基材の表面に、２個以上の細孔（凹部）を有する陽極酸化アルミナを形成する方法。

（１－２）モールド基材の表面にリソグラフィ法等によって微細凹凸構造を直接形成する方法。

[0028] 方法（１－１）としては、下記の工程（ａ）～（ｆ）を有する方法が好ましい。

（ａ）アルミニウム基材を電解液中、定電圧下で陽極酸化してアルミニウム基材の表面に酸化皮膜を形成する工程。

（ｂ）酸化皮膜を除去し、アルミニウム基材の表面に陽極酸化の細孔発生点を形成する工程。

（ｃ）アルミニウム基材を電解液中、再度陽極酸化し、細孔発生点に細孔を有する酸化皮膜を形成する工程。

（ｄ）細孔の径を拡大させる工程。

（ｅ）工程（ｄ）の後、電解液中、再度陽極酸化する工程。

（ｆ）工程（ｄ）と工程（ｅ）を繰り返し行い、２個以上の細孔を有する陽極酸化アルミナがアルミニウム基材の表面に形成されたモールドを得る工程。

[0029] 工程（ａ）：

図２に示すように、アルミニウム基材１０を陽極酸化すると、細孔１２を有する酸化皮膜１４が形成される。

アルミニウム基材の形状としては、ロール状、円管状、平板状、およびシート状等が挙げられる。

また、アルミニウム基材は、表面状態を平滑化するために、機械研磨、羽布研磨、化学的研磨、および電解研磨処理（エッチング処理）などで研磨されることが好ましい。また、アルミニウム基材は、所定の形状に加工する際に用いた油が付着していることがあるため、陽極酸化の前にあらかじめ脱脂処理されることが好ましい。

[0030] アルミニウムの純度は、99%以上が好ましく、99.5%以上がより好ましく、99.8%以上が特に好ましい。アルミニウムの純度が低いと、陽極酸化した時に、不純物の偏析によって可視光を散乱する大きさの凹凸構造が形成されたり、陽極酸化で得られる細孔の規則性が低下したりすることがある。

電解液としては、硫酸、シュウ酸、およびリン酸等が挙げられる。

[0031] シュウ酸を電解液として用いる場合：

シュウ酸の濃度は、0.7M以下が好ましい。シュウ酸の濃度が0.7Mを超えると、電流値が高くなりすぎて酸化皮膜の表面が粗くなることがある。

化成電圧が30～60Vの時、周期が100nmの規則性の高い細孔を有する陽極酸化アルミナを得ることができる。化成電圧がこの範囲より高くても低くても規則性が低下する傾向にある。

電解液の温度は、60℃以下が好ましく、45℃以下がより好ましい。電解液の温度が60℃を超えると、いわゆる「ヤケ」といわれる現象がおこり、細孔が壊れたり、表面が溶けて細孔の規則性が乱れたりすることがある。

[0032] 硫酸を電解液として用いる場合：

硫酸の濃度は0.7M以下が好ましい。硫酸の濃度が0.7Mを超えると、電流値が高くなりすぎて定電圧を維持できなくなることがある。

化成電圧が25～30Vの時、周期が63nmの規則性の高い細孔を有する陽極酸化アルミナを得ることができる。化成電圧がこの範囲より高くても低くても規則性が低下する傾向がある。

電解液の温度は、30℃以下が好ましく、20℃以下がより好ましい。電解液の温度が30℃を超えると、いわゆる「ヤケ」といわれる現象がおこり、細孔が壊れたり、表面が溶けて細孔の規則性が乱れたりすることがある。

[0033] 工程（b）：

図2に示すように、酸化皮膜14を一旦除去し、これを陽極酸化の細孔発生点16にすることで細孔の規則性を向上することができる。

酸化皮膜を除去する方法としては、アルミニウムを溶解せず、酸化皮膜を選択的に溶解する溶液に溶解させて除去する方法が挙げられる。このような溶液としては、例えば、クロム酸／リン酸混合液等が挙げられる。

[0034] 工程（c）：

図2に示すように、酸化皮膜を除去したアルミニウム基材10を再度、陽極酸化すると、円柱状の細孔12を有する酸化皮膜14が形成される。

陽極酸化は、工程（a）と同様な条件で行えばよい。陽極酸化の時間を長くするほど深い細孔を得ることができる。

[0035] 工程（d）：

図2に示すように、細孔12の径を拡大させる処理（以下、細孔径拡大処理と記す。）を行う。細孔径拡大処理は、酸化皮膜を溶解する溶液に浸漬して陽極酸化で得られた細孔の径を拡大させる処理である。このような溶液としては、例えば、5質量％程度のリン酸水溶液等が挙げられる。

細孔径拡大処理の時間を長くするほど、細孔径は大きくなる。

[0036] 工程（e）：

図2に示すように、再度、陽極酸化すると、円柱状の細孔12の底部から下に延びる、直径の小さい円柱状の細孔12がさらに形成される。

陽極酸化は、工程（a）と同様な条件で行えばよい。陽極酸化の時間を長くするほど深い細孔を得ることができる。

[0037] 工程（f）：

図2に示すように、工程（d）の細孔径拡大処理と、工程（e）の陽極酸化を繰り返すと、直径が開口部から深さ方向に連続的に減少する形状の細孔12を有する酸化皮膜14が形成され、アルミニウム基材10の表面に陽極酸化アルミナ（アルミニウムの多孔質の酸化皮膜（アルマイト））を有するモールド18が得られる。最後は工程（d）で終わることが好ましい。

[0038] 繰り返し回数は、合計で3回以上が好ましく、5回以上がより好ましい。繰り返し回数が2回以下では、非連続的に細孔の直径が減少するため、このような細孔を有する陽極酸化アルミナを用いて形成されたモスアイ構造の反

射率低減効果は不十分である。

- [0039] 細孔12の形状としては、略円錐形状、角錐形状、および円柱形状等が挙げられ、円錐形状、および角錐形状等のように、深さ方向と直交する方向の細孔断面積が最表面から深さ方向に連続的に減少する形状が好ましい。

細孔12間の平均間隔は、可視光の波長以下、すなわち400nm以下である。細孔12間の平均間隔は、20nm以上が好ましい。

細孔12間の平均間隔の範囲は、20nm以上400nm以下が好ましく、50nm以上300nm以下がより好ましく、90nm以上250nm以下がさらに好ましい。

細孔12間の平均間隔は、電子顕微鏡観察によって隣接する細孔12間の間隔（細孔12の中心から隣接する細孔12の中心までの距離）を50点測定し、これらの値を平均したものである。

- [0040] 細孔12の深さは、平均間隔が100nmの場合は、80～500nmが好ましく、120～400nmがより好ましく、150～300nmが特に好ましい。

細孔12の深さは、電子顕微鏡観察によって倍率30000倍で観察したときにおける、細孔12の最底部と、細孔12間に存在する凸部の最頂部との間の距離を測定した値である。

細孔12のアスペクト比（細孔の深さ／細孔間の平均間隔）は、0.8～5.0が好ましく、1.2～4.0がより好ましく、1.5～3.0が特に好ましい。

- [0041] （離型剤）

ついで、モールドの微細凹凸構造が形成された側の表面を離型剤で処理する。

離型剤としては、アルミニウム基材の陽極酸化アルミナと化学結合を形成し得る官能基を有するものが好ましい。

- [0042] 離型剤としては、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、およびフッ素化合物等が挙げられ、離型性に優れる点、およびモールドとの密着性に優れる点から、

シラノール基あるいは加水分解性シリル基を有することが好ましく、その中でも加水分解性シリル基を有するフッ素化合物が特に好ましい。加水分解性シリル基を有するフッ素化合物の市販品としては、フルオロアルキルシラン、KBM-7803（信越化学工業社製）、「オプツール（登録商標）」シリーズ（ダイキン工業社製）、およびノベックEGC-1720（住友3M社製）等が挙げられる。

[0043] 離型剤による処理方法としては、下記の方法（II-1）、および方法（II-2）が挙げられ、モールドの微細凹凸構造が形成された側の表面をムラなく離型剤で処理できる点から、方法（II-1）が特に好ましい。

（II-1）離型剤の希釈溶液にモールドを浸漬する方法。

（II-2）離型剤またはその希釈溶液を、モールドの微細凹凸構造が形成された側の表面に塗布する方法。

[0044] 方法（II-1）としては、下記の工程（g）～（l）を有する方法が好ましい。

（g）モールドを水洗する工程。

（h）モールドにエアーを吹き付け、モールドの表面に付着した水滴を除去する工程。

（i）加水分解性シリル基を有するフッ素化合物を溶媒で希釈した希釈溶液に、モールドを浸漬する工程。

（j）浸漬したモールドをゆっくりと溶液から引き上げる工程。

（k）必要に応じて、工程（j）よりも後段にて、モールドを加熱加湿させる工程。

（l）モールドを乾燥させる工程。

[0045] <微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法>

本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法は、表面が離型剤で処理されたモールドの表面の微細凹凸構造を、物品本体の表面に転写して、微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する方法であって、微細凹凸構造を物品本体の表面に転写し、前記物品本体をモールドから剥離した後のモー

ルドの表面の赤外分光スペクトルを測定し、前記赤外分光スペクトルに基づいてモールドの表面の離型剤の状態の良否を判定する方法である。

[0046] モールドの表面の微細凹凸構造を物品本体の表面に転写する方法としては、例えば、下記の工程 (i) ~ (iii) を有する方法が挙げられる。

(i) 微細凹凸構造を表面に有し、かつ前記表面が離型剤で処理されたモールドと、物品本体との間に、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を挟持する工程。

(ii) 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に活性エネルギー線を照射し、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させて微細凹凸構造を有する硬化樹脂層を形成する工程。

(iii) 物品本体の表面の硬化樹脂層からモールドを離型し、微細凹凸構造を表面に有する物品を得る工程。

[0047] (物品本体)

物品本体の材料としては、物品本体越しに活性エネルギー線の照射を行うため、透明性の高い材料が好ましく、例えば、アクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、およびトリアセチルセルロース等が挙げられる。

物品本体の形状としては、フィルム、シート、射出成形品、およびプレス成形品等が挙げられる。

[0048] (活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、重合性化合物および重合開始剤を含む。

重合性化合物としては、分子中にラジカル重合性結合および／またはカチオン重合性結合を有するモノマー、オリゴマー、および反応性ポリマー等が挙げられる。

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、非反応性のポリマー、および活性エネルギー線ゾルゲル反応性組成物を含んでもよい。

[0049] ラジカル重合性結合を有するモノマーとしては、単官能モノマー、および

多官能モノマーが挙げられる。

単官能モノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*s*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、アルキル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、および2-エトキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート誘導体；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロニトリル；スチレン、および α -メチルスチレン等のスチレン誘導体；並びに（メタ）アクリルアミド、*N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド、*N*-ジエチル（メタ）アクリルアミド、およびジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド誘導体等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0050] 多官能モノマーとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキ

シエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) フェニル) プロパン、1, 2-ビス (3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) エタン、1, 4-ビス (3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) ブタン、ジメチロールトリシクロデカンジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物ジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ジビニルベンゼン、およびメチレンビスアクリルアミド等の二官能性モノマー；ペンタエリスリトールトリ (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、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキサイド変性トリ (メタ) アクリレート等の三官能モノマー；コハク酸／トリメチロールエタン／アクリル酸の縮合反応混合物、ジペンタエリスツールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスツールペンタ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、およびテトラメチロールメタンテトラ (メタ) アクリレート等の四官能以上のモノマー；並びに二官能以上のウレタンアクリレート、および二官能以上のポリエステルアクリレート等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0051] カチオン重合性結合を有するモノマーとしては、エポキシ基、オキセタニル基、オキサゾリル基、ビニルオキシ基等を有するモノマーが挙げられ、エポキシ基を有するモノマーが特に好ましい。

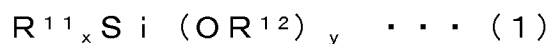
[0052] オリゴマーまたは反応性ポリマーとしては、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとの縮合物等の不飽和ポリエステル類；ポリエステル (メタ) アクリレート、ポリエーテル (メタ) アクリレート、ポリオール (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、

カチオン重合型エポキシ化合物、および側鎖にラジカル重合性結合を有する上述のモノマーの単独または共重合ポリマー等が挙げられる。

- [0053] 非反応性のポリマーとしては、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリウレタン、セルロース系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、および熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

活性エネルギー線ゾルゲル反応性組成物としては、アルコキシシラン化合物、およびアルキルシリケート化合物等が挙げられる。

- [0054] アルコキシシラン化合物としては、下記式（１）の化合物が挙げられる。



ただし、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ炭素数１～１０のアルキル基を表し、 x 、 y は、 $x + y = 4$ の関係を満たす整数を表す。

- [0055] アルコキシシラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラ－*i*－プロポキシシラン、テトラ－*n*－プロポキシシラン、テトラ－*n*－ブトキシシラン、テトラ－*sec*－ブトキシシラン、テトラ－*t*－ブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、およびトリメチルブトキシシラン等が挙げられる。

- [0056] アルキルシリケート化合物としては、下記式（２）の化合物が挙げられる。



ただし、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ炭素数１～５のアルキル基を表し、 z は、３～２０の整数を表す。

- [0057] アルキルシリケート化合物としては、メチルシリケート、エチルシリケート、イソプロピルシリケート、*n*－プロピルシリケート、*n*－ブチルシリケート、*n*－ペンチルシリケート、およびアセチルシリケート等が挙げられる。

- [0058] 光硬化反応を利用する場合、光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン

、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、およびテトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物；並びに2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、およびベンゾイルジエトキシフォスフィンオキサイド等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0059] 電子線硬化反応を利用する場合、重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、および2, 4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン；ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン、および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン等のアセトフェノン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、およびベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、およびビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド；並びにメチルベンゾイルホルマー

ト、１，７ービスアクリジニルヘプタン、および９ーフェニルアクリジン等が挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0060] 熱硬化反応を利用する場合、熱重合開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ｔーブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ｔーブチルパーオキシオクトエート、ｔーブチルパーオキシベンゾエート、およびラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物；並びに前記有機過酸化物にN，Nージメチルアニリン、およびN，Nージメチルーｐートルイジン等のアミンを組み合わせたレドックス重合開始剤等が挙げられる。

[0061] 重合開始剤の量は、重合性化合物１００質量部に対して、０．１～１０質量部が好ましい。重合開始剤の量が０．１質量部未満では、重合が進行しにくい。重合開始剤の量が１０質量部を超えると、硬化膜が着色したり、機械強度が低下したりすることがある。

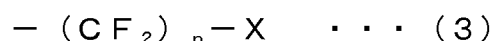
[0062] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、帯電防止剤、離型剤、防汚性を向上させるためのフッ素化合物等の添加剤；微粒子、および少量の溶媒を含んでもよい。

[0063] (疎水性材料)

硬化樹脂層の微細凹凸構造の表面の水接触角を９０°以上にするためには、疎水性の材料を形成し得る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として、フッ素含有化合物またはシリコン系化合物を含む組成物を用いることが好ましい。

[0064] フッ素含有化合物：

フッ素含有化合物としては、下記式（３）で表されるフルオロアルキル基を有する化合物が好ましい。



ただし、Xは、フッ素原子または水素原子を表し、nは、１以上の整数を

表し、1～20が好ましく、3～10がより好ましく、4～8が特に好ましい。

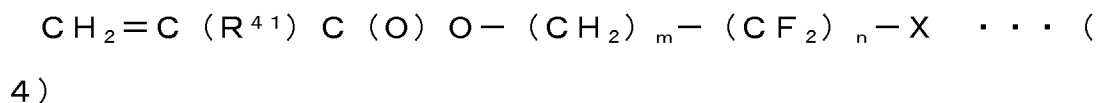
[0065] フッ素含有化合物としては、フッ素含有モノマー、フッ素含有シランカップリング剤、フッ素含有界面活性剤、およびフッ素含有ポリマー等が挙げられる。

[0066] フッ素含有モノマーとしては、フルオロアルキル基置換ビニルモノマー、およびフルオロアルキル基置換開環重合性モノマー等が挙げられる。

フルオロアルキル基置換ビニルモノマーとしては、フルオロアルキル基置換（メタ）アクリレート、フルオロアルキル基置換（メタ）アクリルアミド、フルオロアルキル基置換ビニルエーテル、およびフルオロアルキル基置換スチレン等が挙げられる。

[0067] フルオロアルキル基置換開環重合性モノマーとしては、フルオロアルキル基置換エポキシ化合物、フルオロアルキル基置換オキセタン化合物、およびフルオロアルキル基置換オキサゾリン化合物等が挙げられる。

[0068] フッ素含有モノマーとしては、フルオロアルキル基置換（メタ）アクリレートが好ましく、下記式（4）の化合物が特に好ましい。



ただし、 R^{41} は、水素原子またはメチル基を表し、 X は、水素原子またはフッ素原子を表し、 m は、1～6の整数を表し、1～3が好ましく、1または2がより好ましく、 n は、1～20の整数を表し、3～10が好ましく、4～8がより好ましい。

[0069] フッ素含有シランカップリング剤としては、フルオロアルキル基置換シランカップリング剤が好ましく、下記式（5）の化合物が特に好ましい。



[0070] R^f は、エーテル結合またはエステル結合を1個以上含んでもよい炭素数1～20のフッ素置換アルキル基を表す。 R^f としては、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオ

クチル基、3-トリフルオロメトキシプロピル基、および3-トリフルオロアセトキシプロピル基等が挙げられる。

[0071] R^{51} は、炭素数1～10のアルキル基を表す。 R^{51} としては、メチル基、エチル基、およびシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0072] Yは、水酸基または加水分解性基を表す。

加水分解性基としては、アルコキシ基、およびハロゲン原子、 $R^{52}C(O)O$ （ただし、 R^{52} は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表す。）等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、およびラウリルオキシ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、Cl、Br、およびI等が挙げられる。

$R^{52}C(O)O$ としては、 $CH_3C(O)O$ 、および $C_2H_5C(O)O$ 等が挙げられる。

[0073] a、b、およびcは、 $a+b+c=4$ であり、かつ $a \geq 1$ 、および $c \geq 1$ を満たす整数を表し、 $a=1$ 、 $b=0$ 、および $c=3$ が好ましい。

[0074] フッ素含有シランカップリング剤としては、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリアセトキシシラン、ジメチル-3,3,3-トリフルオロプロピルメトキシシラン、およびトリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0075] フッ素含有界面活性剤としては、フルオロアルキル基含有アニオン系界面活性剤、フルオロアルキル基含有カチオン系界面活性剤等が挙げられる。

[0076] フルオロアルキル基含有アニオン系界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、パーフルオロオクタンス

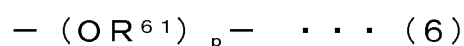
ルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-〔オメガフルオロアルキル ($C_6 \sim C_{11}$) オキシ〕-1-アルキル ($C_3 \sim C_4$) スルホン酸ナトリウム、3-〔オメガフルオロアルカノイル ($C_6 \sim C_8$) -N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル ($C_{11} \sim C_{20}$) カルボン酸またはその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸 ($C_7 \sim C_{13}$) またはその金属塩、パーフルオロアルキル ($C_4 \sim C_{12}$) スルホン酸またはその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル ($C_6 \sim C_{10}$) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル ($C_6 \sim C_{10}$) -N-エチルスルホニルグリシン塩、およびモノパーフルオロアルキル ($C_6 \sim C_{16}$) エチルリン酸エステル等が挙げられる。

[0077] フルオロアルキル基含有カチオン系界面活性剤としては、フルオロアルキル基含有脂肪族一級、二級または三級アミン酸、パーフルオロアルキル ($C_6 \sim C_{10}$) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、およびイミダゾリニウム塩等が挙げられる。

[0078] フッ素含有ポリマーとしては、フルオロアルキル基含有モノマーの重合体、フルオロアルキル基含有モノマーとポリ(オキシアルキレン)基含有モノマーとの共重合体、およびフルオロアルキル基含有モノマーと架橋反応性基含有モノマーとの共重合体等が挙げられる。フッ素含有ポリマーは、共重合可能な他のモノマーとの共重合体であってもよい。

[0079] フッ素含有ポリマーとしては、フルオロアルキル基含有モノマーとポリ(オキシアルキレン)基含有モノマーとの共重合体が好ましい。

ポリ(オキシアルキレン)基としては、下記式(6)で表される基が好ましい。



ただし、 R^{61} は、炭素数2~4のアルキレン基を表し、 p は、2以上の整

数を表す。

R^{61} としては、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 等が挙げられる。

[0080] ポリ（オキシアルキレン）基は、同一のオキシアルキレン単位（ OR^{61} ）からなるものであってもよく、2種以上のオキシアルキレン単位（ OR^{61} ）からなるものであってもよい。2種以上のオキシアルキレン単位（ OR^{61} ）の配列は、ブロックであってもよく、ランダムであってもよい。

[0081] シリコーン系化合物：

シリコーン系化合物としては、（メタ）アクリル酸変性シリコーン、シリコーン樹脂、およびシリコーン系シランカップリング剤等が挙げられる。

（メタ）アクリル酸変性シリコーンとしては、シリコーン（ジ）（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0082] （親水性材料）

硬化樹脂層の微細凹凸構造の表面の水接触角を 25° 以下にするためには、親水性の材料を形成し得る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として、少なくとも親水性モノマーを含む組成物を用いることが好ましい。また、耐擦傷性や耐水性付与の観点からは、架橋可能な多官能モノマーを含むものがより好ましい。なお、親水性モノマーと架橋可能な多官能モノマーは、同一（すなわち、親水性多官能モノマー）であってもよい。さらに、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、その他のモノマーを含んでいてもよい。

[0083] 親水性の材料を形成し得る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物としては、下記の重合性化合物を含む組成物を用いることがより好ましい。

4官能以上の多官能（メタ）アクリレートの10～50質量%、
2官能以上の親水性（メタ）アクリレートの30～80質量%、および
単官能モノマーの0～20質量%の合計100質量%からなる重合性化合物。

[0084] 4官能以上の多官能（メタ）アクリレートとしては、ジトリメチロールプロパンテトラ（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、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、コハク酸／トリメチロールエタン／アクリル酸のモル比 1 : 2 : 4 の縮合反応混合物、ウレタンアクリレート類（ダイセル・サイテック社製：EBECRYL 220、EBECRYL 1290、EBECRYL 1290K、EBECRYL 5129、EBECRYL 8210、EBECRYL 8301、および KRM8200）、ポリエーテルアクリレート類（ダイセル・サイテック社製：EBECRYL 81）、変性エポキシアクリレート類（ダイセル・サイテック社製：EBECRYL 3416）、およびポリエステルアクリレート類（ダイセル・サイテック社製：EBECRYL 450、EBECRYL 657、EBECRYL 800、EBECRYL 810、EBECRYL 811、EBECRYL 812、EBECRYL 1830、EBECRYL 845、EBECRYL 846、および EBECRYL 1870）等が挙げられる。これらは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

4 官能以上の多官能（メタ）アクリレートとしては、5 官能以上の多官能（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0085] 4 官能以上の多官能（メタ）アクリレートの割合は、10～50 質量%が好ましく、耐水性、および耐薬品性の点から、20～50 質量%がより好ましく、30～50 質量%が特に好ましい。4 官能以上の多官能（メタ）アクリレートの割合が 10 質量%以上であれば、弾性率が高くなって耐擦傷性が向上する。4 官能以上の多官能（メタ）アクリレートの割合が 50 質量%以下であれば、表面に小さな亀裂が入りにくく、外観不良となりにくい。

[0086] 2 官能以上の親水性（メタ）アクリレートとしては、アロニックス（登録商標）M-240、アロニックス（登録商標）M260（東亜合成社製）、NK エステル A T-20E、NK エステル A T M-35E（新中村化学社製）等の長鎖ポリエチレングリコールを有する多官能アクリレート、およびポリエチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。これらは、1 種を

単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ポリエチレングリコールジメタクリレートにおいて、一分子内に存在するポリエチレングリコール鎖の平均繰返し単位の合計は、6～40が好ましく、9～30がより好ましく、12～20が特に好ましい。ポリエチレングリコール鎖の平均繰返し単位が6以上であれば、親水性が十分となり、防汚性が向上する。ポリエチレングリコール鎖の平均繰返し単位が40以下であれば、4官能以上の多官能（メタ）アクリレートとの相溶性が良好となり、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が分離しにくい。

[0087] 2官能以上の親水性（メタ）アクリレートの割合は、30～80質量%が好ましく、40～70質量%がより好ましい。2官能以上の親水性（メタ）アクリレートの割合が30質量%以上であれば、親水性が十分となり、防汚性が向上する。2官能以上の親水性（メタ）アクリレートの割合が80質量%以下であれば、弾性率が高くなって耐擦傷性が向上する。

[0088] 単官能モノマーとしては、親水性単官能モノマーが好ましい。

親水性単官能モノマーとしては、M-20G、M-90G、およびM-230G（新中村化学社製）等のエステル基にポリエチレングリコール鎖を有する単官能（メタ）アクリレート；ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等のエステル基に水酸基を有する単官能（メタ）アクリレート；単官能アクリルアミド類；並びにメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、およびメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート等のカチオン性モノマー類等が挙げられる。

また、単官能モノマーとして、アクリロイルモルホリン、およびビニルピロリドン等の粘度調整剤、並びに物品本体への密着性を向上させるアクリロイルイソシアネート類等の密着性向上剤等を用いてもよい。

[0089] 単官能モノマーの割合は、0～20質量%が好ましく、5～15質量%がより好ましい。単官能モノマーを用いることによって、物品本体と硬化樹脂との密着性が向上する。単官能モノマーの割合が20質量%以下であれば、4官能以上の多官能（メタ）アクリレートまたは2官能以上の親水性（メタ

）アクリレートが不足することなく、防汚性または耐擦傷性が十分に発現する。

[0090] 単官能モノマーは、１種または２種以上を（共）重合した低重合度の重合体として活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に０～３５質量部配合してもよい。低重合度の重合体としては、M-230G（新中村化学社製）等のエステル基にポリエチレングリコール鎖を有する単官能（メタ）アクリレート類と、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムメチルサルフェートとの４０／６０共重合オリゴマー（MRCユニテック社製、MGポリマー）等が挙げられる。

[0091] （製造方法の具体例）

図１に示す製造装置を用いた、本発明の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法の具体例を説明する。

[0092] 表面に微細凹凸構造（図示略）を有するロール状モールド２０と、ロール状モールド２０の回転に同期してロール状モールド２０の表面に沿って移動する帯状のフィルム４２（物品本体）との間に、タンク２２から活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を供給する。

[0093] ロール状モールド２０と、空気圧シリンダ２４によってニップ圧が調整されたニップロール２６との間で、フィルム４２および活性エネルギー線硬化性樹脂組成物をニップし、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、フィルム４２とロール状モールドとの間に均一に行き渡らせると同時に、ロール状モールド２０の微細凹凸構造の凹部内に充填する。

[0094] ロール状モールド２０の下方に設置された活性エネルギー線照射装置２８から、フィルム４２を通して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させることによって、ロール状モールド２０の表面の微細凹凸構造が転写された硬化樹脂層４４を形成する。活性エネルギー線照射装置２８からの光照射エネルギー量は、１００～１００００ｍＪ／ｃｍ^２が好ましい。

剥離ロール３０によって、表面に硬化樹脂層４４が形成されたフィルム４

2をロール状モールド20から剥離することによって、図3に示すような物品40を得る。

[0095] ついで、反射型赤外分光装置50によって、フィルム42が剥離された直後のロール状モールド20の表面の赤外分光スペクトルを測定する。モールドの表面の赤外分光スペクトルの測定は、モールド表面の離型剤の状態を常時把握する点から、連続的、または所定間隔をあけて断続的に行うことが好ましい。反射型赤外分光装置50は固定式であっても走査式であってもよい。

[0096] ついで、判定手段60において、抽出部にて反射型赤外分光装置50で測定された赤外分光スペクトルから特定の化学構造に由来する所定の波数付近のピークの強度または面積を抽出し；算出部にて必要に応じて2種のピークの強度または面積の比を算出し；判定部にてピークの強度、面積、またはそれらの比等があらかじめ設定された閾値以上（場合によっては閾値以下）のときにロール状モールド20の表面の離型剤の状態を良と判定し；判定部にてロール状モールド20の表面の離型剤の状態を不良と判定した場合に、伝達部からその情報を制御装置62に伝達する。

[0097] 判定部においては、判定の精度が比較的高い点から、離型剤の化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積（A）あるいは離型剤の化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積（A）と、ロール状モールド20の表面に存在する化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積（B）との面積比（（A）／（B））があらかじめ設定された閾値以上のときにモールドの表面の離型剤の状態を良と判定することが好ましい。

[0098] 判定手段60においては、具体的には、離型剤として、加水分解性シリル基またはシラノール基を有するフッ素化合物を用い、ロール状モールド20として、2個以上の細孔を有する陽極酸化アルミナをアルミニウム基材の表面に有するモールドを用いる場合、以下の処理を行うことが好ましい。

[0099] 抽出部にて、赤外分光スペクトルから、加水分解性シリル基またはシラノール基を有するフッ素化合物の化学構造に由来する波数1080～1290

cm^{-1} 付近のピークの吸光度面積（A）と、陽極酸化アルミナの化学構造に由来する波数 $730 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの吸光度面積（B）とを抽出する。この際のベースラインは、所定の波数にピークを有する吸収曲線の始点と終点とを結ぶ破線とする。具体例を図5に示す。

算出部にて、抽出部で抽出された面積（A）と面積（B）、さらに両者の面積比（ $(A) / (B)$ ）を算出する。

判定部にて、面積（A）または面積比（ $(A) / (B)$ ）があらかじめ設定された閾値以上のときにロール状モールド20の表面の離型剤の状態を良と判定する。

[0100] 面積（A）または面積比（ $(A) / (B)$ ）の閾値は、実際の製造に用いるものと同じ製造装置、および同じ材料を用いてあらかじめ予備実験を実施し、ロール状モールド20を硬化樹脂層44から離型できなくなる直前、または一部に離型不良による欠陥が生じた時点の面積（A）または面積比（ $(A) / (B)$ ）を確認し、設定すればよい。離型剤として、加水分解性シリル基またはシラノール基を有するフッ素化合物（ダイキン工業社製、オプツール（登録商標）DSX）を用い、ロール状モールド20として、2個以上の細孔を有する陽極酸化アルミナをアルミニウム基材の表面に有するモールドを用いる場合、面積（A）が0.13、または面積比（ $(A) / (B)$ ）が0.047以上であれば離型不良が発生しないこと、面積（A）が0.15、または面積比（ $(A) / (B)$ ）が0.070以上であればより安定して転写を行えることを、本発明者らは繰り返し予備実験を実施することによって確認している。面積（A）または面積比（ $(A) / (B)$ ）の上限は特に制限されないが、離型剤の量が多くなるとロール状モールド20の微細凹凸構造を正確に転写できない等の問題が生じるため、面積（A）は1以下が好ましく、0.8以下がさらに好ましい。また、面積比（ $(A) / (B)$ ）は10以下が好ましく、5以下がよりに好ましい。

[0101] 離型剤として、前記フッ素化合物（ダイキン工業社製、オプツール（登録商標）DSX）を用い、ロール状モールド20として、2個以上の細孔を有

する陽極酸化アルミナをアルミニウム基材の表面に有するモールドを用いる場合、面積（A）は0.13以上1以下が好ましく、0.15以上0.8以下がより好ましい。

離型剤として前記フッ素化合物を用い、ロール状モールド20として、前記モールドを用いる場合、面積比（（A）／（B））は0.047以上10以下が好ましく、0.070以上5以下がより好ましい。

[0102] 制御装置62においては、例えば、判定手段60においてロール状モールド20の表面の離型剤の状態が不良と判定された際には、フィルム42の移動、ロール状モールド20の回転、およびタンク22からの活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の供給等を停止し、ロール状モールド20の表面の微細凹凸構造の、フィルム42の表面への転写を停止する。停止後にモールドを取り外して離型剤を塗布してもよい。また、制御装置62は、判定手段60からの出力に応じて、ロール状モールド20の表面に離型剤を塗布するように構成することができる。

[0103] （物品）

図3は、本発明の製造方法で得られる、微細凹凸構造を表面に有する物品40の一例を示す断面図である。

フィルム42は、光透過性フィルムである。フィルムの材料としては、ポリカーボネート、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル系樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、セルロース系樹脂（トリアセチルセルロース等）、ポリオレフィン、および脂環式ポリオレフィン等が挙げられる。

[0104] 硬化樹脂層44は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる膜であり、表面に微細凹凸構造を有する。

陽極酸化アルミナのモールドを用いた場合の物品40の表面の微細凹凸構造は、陽極酸化アルミナの表面の微細凹凸構造を転写して形成されたものであり、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる2個以上の凸部46を有する。

[0105] 微細凹凸構造としては、略円錐形状、または角錐形状等の突起（凸部）が2個以上並んだ、いわゆるモスアイ構造が好ましい。突起間の間隔が可視光の波長以下であるモスアイ構造は、空気の屈折率から材料の屈折率へと連続的に屈折率が増大していくことで有効な反射防止の手段となることが知られている。

[0106] 凸部間の平均間隔は、可視光の波長以下、すなわち400nm以下である。陽極酸化アルミナのモールドを用いて凸部を形成した場合、凸部間の平均間隔は100から200nm程度となることから、250nm以下が特に好ましい。

[0107] 凸部間の平均間隔は、凸部の形成のしやすさの点から、20nm以上が好ましい。

凸部間の平均間隔の範囲は、20～400nmが好ましく、50～300nmがより好ましく、90～250nmがさらに好ましい。

凸部間の平均間隔は、電子顕微鏡観察によって隣接する凸部間の間隔（凸部の中心から隣接する凸部の中心までの距離）を50点測定し、これらの値を平均したものである。

[0108] 凸部の高さは、平均間隔が100nmの場合は、80～500nmが好ましく、120～400nmがより好ましく、150～300nmが特に好ましい。凸部の高さが80nm以上であれば、反射率が十分低くなり、かつ反射率の波長依存性が少ない。凸部の高さが500nm以下であれば、凸部の耐擦傷性が良好となる。

凸部の高さは、電子顕微鏡によって倍率30000倍で観察したときにおける、凸部の最頂部と、凸部に存在する凹部の最底部との間の距離を測定した値である。

[0109] 凸部のアスペクト比（凸部の高さ／凸部間の平均間隔）は、0.8～5.0が好ましく、1.2～4.0がより好ましく、1.5～3.0が特に好ましい。凸部のアスペクト比が1.0以上であれば、反射率が十分に低くなる。凸部のアスペクト比が5.0以下であれば、凸部の耐擦傷性が良好となる。

。

[0110] 凸部の形状は、高さ方向と直交する方向の凸部断面積が最表面から深さ方向に連続的に増加する形状、すなわち、凸部の高さ方向の断面形状が、三角形、台形、および釣鐘型等の形状が好ましい。

[0111] 硬化樹脂層 4 4 の屈折率とフィルム 4 2 の屈折率との差は、0.2 以下が好ましく、0.1 以下がより好ましく、0.05 以下が特に好ましい。屈折率差が 0.2 以下であれば、硬化樹脂層 4 4 とフィルム 4 2 との界面における反射が抑えられる。

[0112] 表面に微細凹凸構造を有する場合、その表面が疎水性の材料から形成されていればロータス効果により超撥水性が得られ、その表面が親水性の材料から形成されていれば超親水性が得られることが知られている。

[0113] 硬化樹脂層 4 4 の材料が疎水性の場合の微細凹凸構造の表面の水接触角は、90° 以上が好ましく、110° 以上がより好ましく、120° 以上が特に好ましい。水接触角が 90° 以上であれば、水汚れが付着しにくくなるため、十分な防汚性が発揮される。また、水が付着しにくいため、着氷防止を期待できる。

硬化樹脂層 4 4 の材料が疎水性の場合の微細凹凸構造の表面の水接触角の範囲は、90° 以上 180° 以下が好ましく、110° 以上 180° 以下がより好ましく、120° 以上 180° 以下が特に好ましい。

[0114] 硬化樹脂層 4 4 の材料が親水性の場合の微細凹凸構造の表面の水接触角は、25° 以下が好ましく、23° 以下がより好ましく、21° 以下が特に好ましい。水接触角が 25° 以下であれば、表面に付着した汚れが水で洗い流され、また油汚れが付着しにくくなるため、十分な防汚性が発揮される。前記水接触角は、硬化樹脂層 4 4 の吸水による微細凹凸構造の変形、それに伴う反射率の上昇を抑える点から、3° 以上が好ましい。

硬化樹脂層 4 4 の材料が親水性の場合の、微細凹凸構造の表面の水接触角の範囲は、3° 以上 30° 以下が好ましく、3° 以上 23° 以下がより好ましく、3° 以上 21° 以下が特に好ましい。

[0115] (用途)

物品40の用途としては、反射防止物品、防曇性物品、防汚性物品、および撥水性物品、より具体的には、ディスプレイ用反射防止、自動車メーターカバー、自動車ミラー、自動車窓、有機または無機エレクトロルミネッセンスの光取り出し効率向上部材、および太陽電池部材等が挙げられる。

[0116] (作用効果)

以上説明した本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法および製造装置にあっては、微細凹凸構造を物品本体の表面に転写し、前記物品本体をモールドから剥離した直後のモールドの表面の赤外分光スペクトルを測定し、前記赤外分光スペクトルに基づいてモールドの表面の離型剤の状態の良否を判定するため、モールド表面の離型剤の状態をオンラインで簡易にモニタリングできる。その結果、モールドの離型不良を事前に把握することができ、微細凹凸構造を表面に有する物品の生産性の低下を抑えることができる。

[0117] すなわち、本発明によれば、モールドの表面の離型剤の状態を非接触、および非破壊で判定できるため、物品の製造中にオンラインで判定できる。したがって、離型不良を事前に予測することができ、離型不良の直前に物品の製造を中止できる。その結果、離型不良の直前まで物品を製造できるため、モールドを効率的に用いることができ、離型不良による硬化樹脂の付着を防げるため、モールドの洗浄が容易となる。また、離型不良におけるトラブルを回避できるため、より安全に物品を製造できる。

[0118] なお、本発明において、反射赤外分光法を採用している理由は、下記の通りである。

上述のように、モールドの表面の微細凹凸構造を、物品本体の表面に転写し続けると、やがて離型性が悪化してくる。その原因としては、モールドからの離型剤の脱落、および活性エネルギー線（紫外線等）や熱等による離型剤の変質等が考えられる。そこで、離型剤として加水分解性シリル基を有するフッ素化合物を用いた場合の離型不良の原因を見極めるために、初期のモ

ールドと離型不良となったモールドの表面を分析し、離型剤の量を見積もることとした。通常、離型剤は極薄くモールドに塗布されているため、表面感度の優れた手法を用いる必要がある。例えば、TOF-SIMS、XPS、およびIR法等を用いることが考えられる。そこで、XPS、およびTOF-SIMSで分析した結果、例えばXPSから求められる離型剤の量（原子数比F/AI）は、初期の8.3から離型不良時には2.1に低下していた。また、モールド上に残存している離型剤の構造変化は認められなかった。この結果から、離型不良の原因は離型剤の脱落にあることが明白となった。よって、モールドの表面の離型剤の量を把握することで離型不良を事前に予測することが可能となる。

[0119] しかしながら、TOF-SIMSやXPSでは、装置構成上の問題から、一定の大きさ以上のモールドは測定できないため、物品の製造中に測定することは困難であり、オンラインでモニタリングできない問題がある。また、赤外分光法の中でも表面感度に優れるATR法は、非接触での測定ができず、モールドの表面を傷つけてしまうため、物品の製造中に測定できない。さらに、これらの手法では、モールドの表面が微細凹凸構造を有しているため、どの部分を測定しているのかの判別も困難である。そこで、反射赤外分光法による測定を行うことで、上記問題を解決することができ、モールドの大きさによらず、かつ非接触で離型剤の量を把握できる。

[0120] ここで、反射赤外分光法について説明する。モールドに赤外線を照射すると、赤外線は、表面にある加水分解性シリル基を有するフッ素化合物からなる離型剤や陽極酸化アルミナの大部分は透過し、アルミニウム基材の金属面で反射する。その反射光を分光することで離型剤の赤外分光スペクトルが得られる。この場合、モールドの微細凹凸構造の内外の全ての離型剤の情報が得られることになる。また、この方法によれば、モールドと非接触で測定できるため、モールドを傷付けることがなく、物品の製造中に測定することも可能である。また、大型のロール状モールド等、大きさや形状の制約を受けない。これらの特徴から、インラインでの測定も可能である。また、赤外線

としては、目的に応じて近赤外～遠赤外まで用いることができる。

実施例

[0121] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0122] (陽極酸化アルミナの細孔)

陽極酸化アルミナの一部を削り、断面にプラチナを1分間蒸着し、電界放出形走査電子顕微鏡(日本電子社製、JSM-7400F)を用いて、加速電圧3.00kVの条件にて、断面を観察し、細孔の間隔、および細孔の深さを測定した。各測定は、それぞれ50点について行い、平均値を求めた。

[0123] (転写試験)

モールドの微細凹凸構造が形成された側に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を流し込み、アクリルフィルムを被せた後、UV照射機(高圧水銀ランプ、積算光量:400mJ/cm²)によって硬化を行った。ついで、アクリルフィルムごと硬化樹脂層をモールドから離型することによって、アクリルフィルムの表面に微細凹凸構造を転写した。この操作を繰り返し行い、目視でははっきりと認識できる離型不良が発生するまでの回数を転写可能回数とした。この場合の離型不良とは、モールドへの硬化樹脂の付着等の原因によって、モールドの微細凹凸面に樹脂残りが発生し、モールドと硬化樹脂層とが離型困難になった状態である。

[0124] (活性エネルギー線硬化性樹脂組成物)

コハク酸/トリメチロールエタン/アクリル酸のモル比1:2:4の縮合反応混合物の45質量部、

1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(大阪有機化学社製)の45質量部、

ラジカル重合性シリコンオイル(信越化学工業社製、X-22-1602)の10質量部、および

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャリティーケミカルズ社製、イルガキュア184)の3質量部

を混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を調製した。

[0125] (モールドの作製方法)

50 mm × 50 mm × 厚さ 0.3 mm のアルミニウム板 (純度 99.99 %) を、過塩素酸／エタノール混合溶液 (1 / 4 体積比) 中で電解研磨したものを用意した。

工程 (a) :

前記アルミニウム板について、0.3 M シュウ酸水溶液中で、直流 40 V、温度 16 °C の条件で 6 時間陽極酸化を行った。

工程 (b) :

酸化皮膜が形成されたアルミニウム板を、6 質量% リン酸 / 1.8 質量% クロム酸混合水溶液に 3 時間浸漬して、酸化皮膜を除去した。

工程 (c) :

前記アルミニウム板について、0.3 M シュウ酸水溶液中、直流 40 V、温度 16 °C の条件で 30 秒間陽極酸化を行った。

[0126] 工程 (d) :

酸化皮膜が形成されたアルミニウム板を、32 °C の 5 質量% リン酸水溶液に 8 分間浸漬して、細孔径拡大処理を行った。

工程 (e) :

前記アルミニウム板について、0.3 M シュウ酸水溶液中、直流 40 V、温度 16 °C の条件で 30 秒間陽極酸化を行った。

[0127] 工程 (f) :

前記工程 (d) および工程 (e) を合計で 4 回繰り返し、最後に工程 (d) を行い、平均間隔 : 100 nm、深さ : 240 nm の略円錐形状の細孔を有する陽極酸化アルミナが表面に形成されたモールドを得た。

[0128] 工程 (g) :

シャワーを用いてモールドの表面のリン酸水溶液を軽く洗い流した後、モールドを流水中に 10 分間浸漬した。

工程 (h) :

モールドにエアガンからエアを吹き付け、モールドの表面に付着した水滴を除去した。

[0129] 工程 (i) :

モールドを、オプツール（登録商標）DSX（ダイキン化成品販売社製）を希釈剤HD-ZV（ハーベス社製）で0.1質量%に希釈した溶液に室温で10分間浸漬した。

工程 (j) :

モールドを希釈溶液から3mm/secでゆっくりと引き上げた。

工程 (l) :

モールドを15分間風乾して、離型剤で処理されたモールドを得た。

[0130] [実施例1]

モールドの表面の赤外分光スペクトルを、フーリエ変換赤外分光装置（ThermoFisher Scientific社製、Nicolet 380/Continuum）を用いて測定した。結果を図4に示す。1080～1290 cm^{-1} に見られるピークAが離型剤由来であり、730～1080 cm^{-1} に見られるピークBが陽極酸化アルミナ由来である。ピークAの吸光度面積（A）は0.43であり、ピークの吸光度の面積比（（A）／（B））は0.18であり、前記モールドを用いて転写試験を1回行ったところ、離型性は良好であった。

[0131] [実施例2]

実施例1に引き続き、転写試験を100回行い、モールドの表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピークAの吸光度面積（A）は0.21であり、ピークの吸光度の面積比（（A）／（B））は0.089であり、前記モールドを用いて転写試験を1回行ったところ、離型性は良好であった。

[0132] [実施例3]

実施例1と同様の方法で作製した別のモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピークAの吸光度面積（A）は0.35であり、ピ

ークの吸光度の面積比 $((A)/(B))$ は 0.14 であった。さらに前記モールドを用いて転写試験を 1 回行ったところ、離型性は良好であった。

[0133] 〔実施例 4〕

実施例 3 から転写を繰り返し 19 回行った（この間、離型性は良好であった）後にモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピーク A の吸光度面積 (A) は 0.29 であり、ピークの吸光度の面積比 $((A)/(B))$ は 0.12 であった。さらに前記モールドを用いてさらに転写試験を 1 回行ったところ、離型性は良好であった。

[0134] 〔実施例 5〕

実施例 4 から転写を繰り返し 19 回行った（この間、離型性は良好であった）後にモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピーク A の吸光度の面積 (A) は 0.22 であり、ピークの吸光度の面積比 $((A)/(B))$ は 0.085 であった。さらに前記モールドを用いてさらに転写試験を 1 回行ったところ、離型性は良好であった。

[0135] 〔実施例 6〕

実施例 5 から転写を繰り返し 19 回行った（この間、離型性は良好であった）後にモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピーク A の吸光度の面積 (A) は 0.18 であり、ピークの吸光度の面積比 $((A)/(B))$ は 0.074 であった。さらに前記モールドを用いてさらに転写試験を 1 回行ったところ、離型性は良好であった。

[0136] 〔実施例 7〕

実施例 6 から転写を繰り返し 19 回行った（この間、離型性は良好であった）後にモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピーク A の吸光度の面積 (A) は 0.13 であり、ピークの吸光度の面積比 $((A)/(B))$ は 0.056 であった。さらに前記モールドを用いてさらに転写試験を 1 回行ったところ、やや力を要したが離型できた。

[0137] 〔比較例 1〕

実施例 7 から転写を繰り返し 9 回行った。この間剥離に要する力が増え、

実施例 7 から 10 回目に転写した際、作製した微細凹凸構造を有するフィルムにクラックが発生した（離型性不良）。この時点のモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した結果、ピーク A の吸光度面積（A）は 0.12 であり、ピークの吸光度の面積比（（A）／（B））は 0.045 であった。

[0138] 〔実施例 8〕

比較例 1 で用いたモールドを前述の作製方法と同様に再び離型剤で処理した。そのモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピーク A の吸光度面積（A）は 0.26 であり、ピークの吸光度の面積比（（A）／（B））は 0.11 であった。さらに前記モールドを用いて転写試験を 1 回行ったところ、離型性は良好であった。

[0139] 〔実施例 9〕

実施例 8 から転写を繰り返し 19 回行った（この間、離型性は良好であった）後にモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピーク A の吸光度面積（A）は 0.22 であり、ピークの吸光度の面積比（（A）／（B））は 0.090 であった。さらに前記モールドを用いてさらに転写試験を 1 回行ったところ、離型性は良好であった。

[0140] 〔実施例 10〕

実施例 9 から転写を繰り返し 19 回行った（この間、離型性は良好であった）後にモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピーク A の吸光度面積（A）は 0.18 であり、ピークの吸光度の面積比（（A）／（B））は 0.078 であった。さらに前記モールドを用いてさらに転写試験を 1 回行ったところ、離型性は良好であった。

[0141] 〔実施例 11〕

実施例 10 から転写を繰り返し 19 回行った（この間、離型性は良好であった）後にモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピーク A の吸光度面積（A）は 0.14 であり、ピークの吸光度の面積比（（A）／（B））は 0.062 であった。さらに前記モールドを用いてさらに転写試験を 1 回行ったところ、やや力を要したが離型できた。

[0142] 〔実施例 1 2〕

実施例 1 1 から転写を繰り返し 9 回行った（この間、離型性は良好であった）後にモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した。その結果、ピーク A の吸光度面積（A）は 0.13 であり、ピークの吸光度の面積比（（A）／（B））は 0.055 であった。さらに前記モールドを用いてさらに転写試験を 1 回行ったところ、やや力を要したが離型できた。

[0143] 〔比較例 2〕

実施例 1 2 から転写を繰り返し 8 回行った。この間、剥離に要する力が増え、実施例 1 1 から 9 回目に転写した際、作製した微細凹凸構造を有するフィルムにクラックが発生した（離型性不良）。この時点のモールド表面の赤外分光スペクトルを測定した結果、ピーク A の吸光度面積（A）は 0.11 であり、ピークの吸光度の面積比（（A）／（B））は 0.041 であった。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明の、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法および製造装置は、反射防止物品、防曇性物品、防汚性物品、および撥水性物品の効率的な量産にとって有用である。

符号の説明

- [0145] 1 2 細孔（微細凹凸構造）
 1 8 モールド
 2 0 ロール状モールド
 4 0 物品
 4 2 フィルム（物品本体）
 4 6 凸部（微細凹凸構造）
 5 0 反射型赤外分光装置
 6 0 判定手段

請求の範囲

- [請求項1] 表面が離型剤で処理されたモールドの表面の微細凹凸構造を、物品本体の表面に転写して、微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する方法であって、
- 微細凹凸構造を物品本体の表面に転写すること、
- 前記物品本体をモールドから剥離した後のモールドの表面の赤外分光スペクトルを測定すること、および
- モールドの表面の離型剤の状態の良否により製造継続の適否を判定することを含む、前記物品の製造方法。
- [請求項2] モールドの表面の離型剤の状態が不良と判定された際には、モールド表面の微細凹凸構造を物品本体の表面に転写することを停止すること、および／または、モールドの表面を再度離型剤で処理することをさらに含む、請求項1に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。
- [請求項3] 前記モールドの表面の赤外分光スペクトルを測定することが、
- 前記モールドの表面の赤外分光スペクトルを連続的または断続的に測定することを含む、請求項1または2に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。
- [請求項4] 赤外分光スペクトルにおける、離型剤の化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積（A）、あるいは離型剤の化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積（A）とモールドの表面に存在する化学構造に由来する波数付近のピークの吸光度面積（B）との面積比（（A）／（B））が、あらかじめ設定された閾値以上のときにモールドの表面の離型剤の状態を良と判定することを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。
- [請求項5] 前記モールドがアルミナから成り、
- 前記離型剤がフッ素化合物であり、

前記吸光度面積（A）の閾値が0.13、あるいは
前記吸光度の面積比（（A）／（B））の閾値が0.047である
、請求項4に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

[請求項6]

前記吸光度面積（A）が0.13以上1以下、あるいは
前記吸光度の面積比（（A）／（B））が0.047以上10以下
である、請求項5に記載の微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方
法。

[請求項7]

表面が離型剤で処理されたモールドの表面の微細凹凸構造を、物品
本体の表面に転写して、微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する
装置であって、

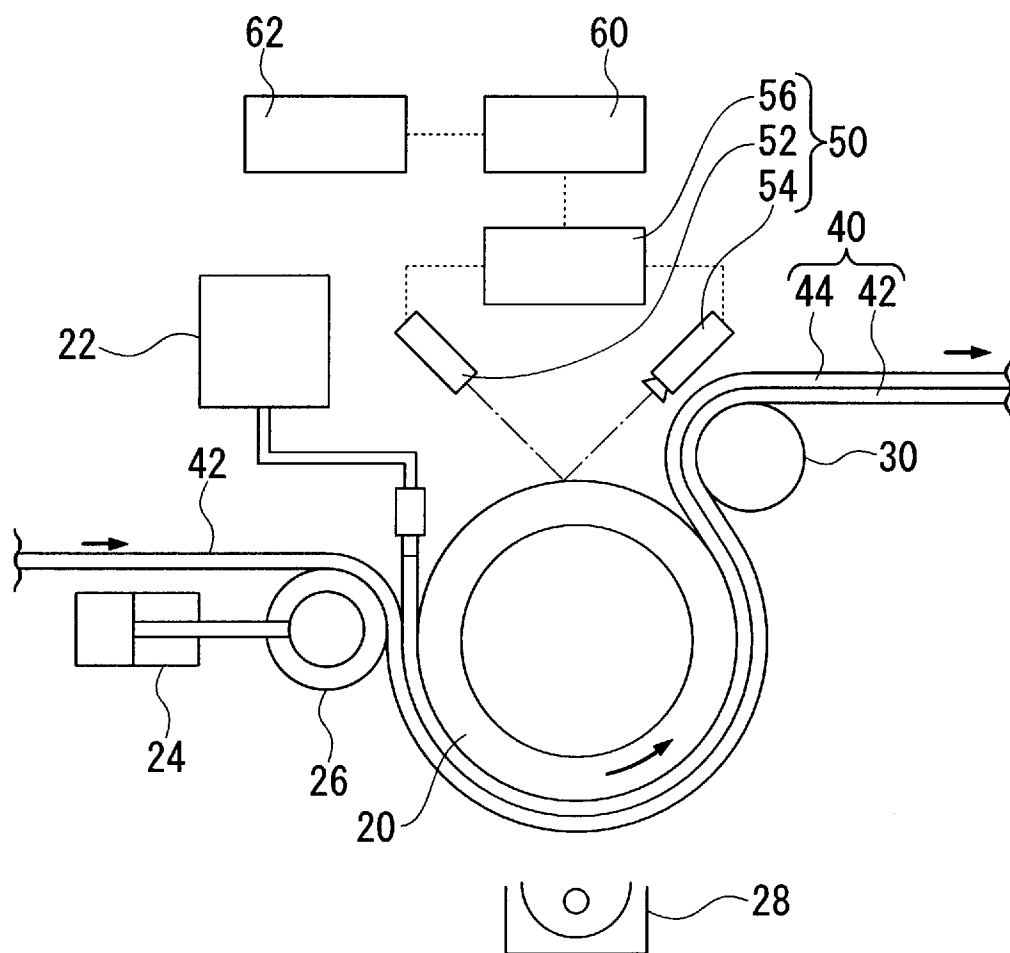
表面に微細凹凸構造を有し、前記表面が離型剤で処理されたモール
ドと、

微細凹凸構造を物品本体の表面に転写し、前記物品本体をモールド
から剥離した後のモールドの表面の赤外分光スペクトルを測定する反
射型赤外分光装置と、

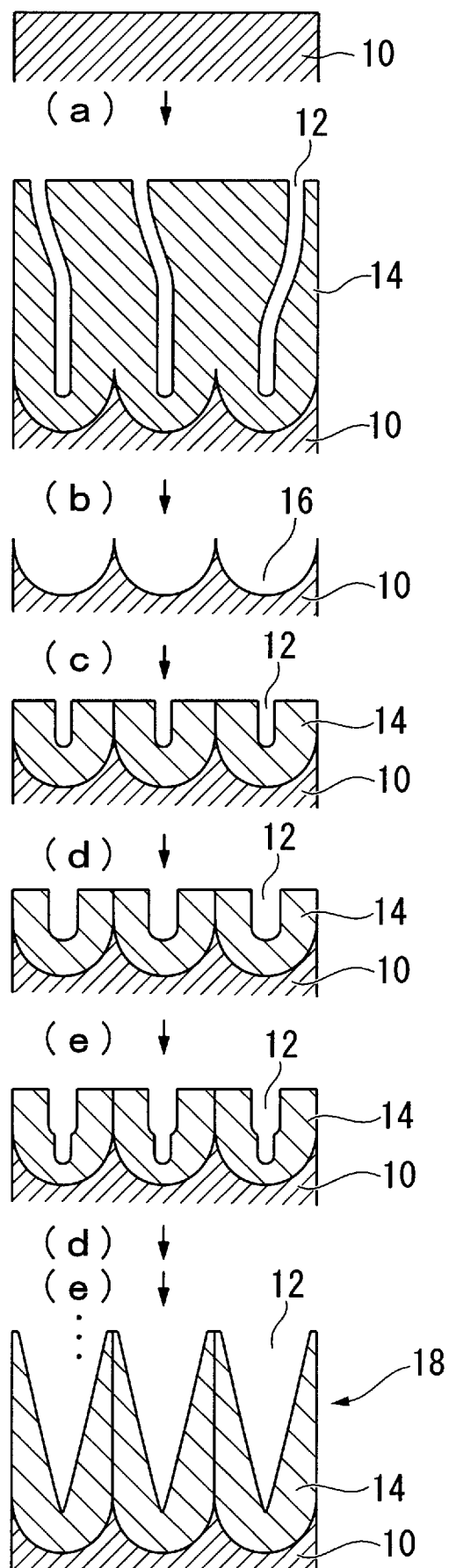
前記赤外分光スペクトルに基づいてモールドの表面の離型剤の状態
の良否を判定する判定手段と

を有する、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造装置。

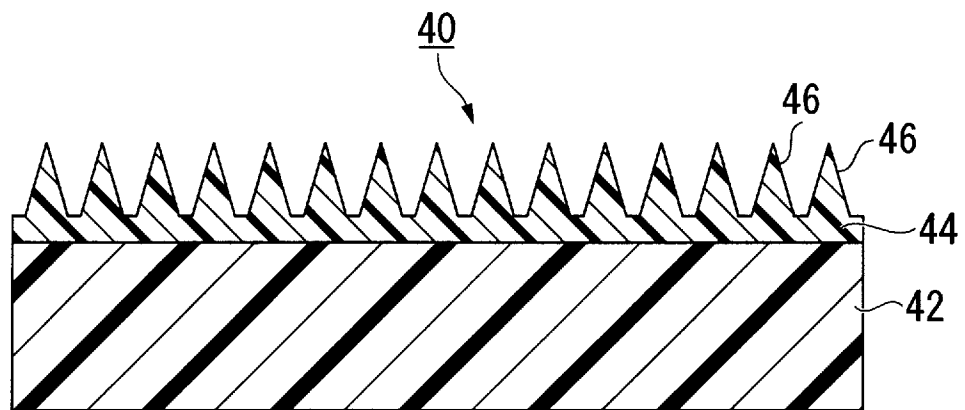
[図1]



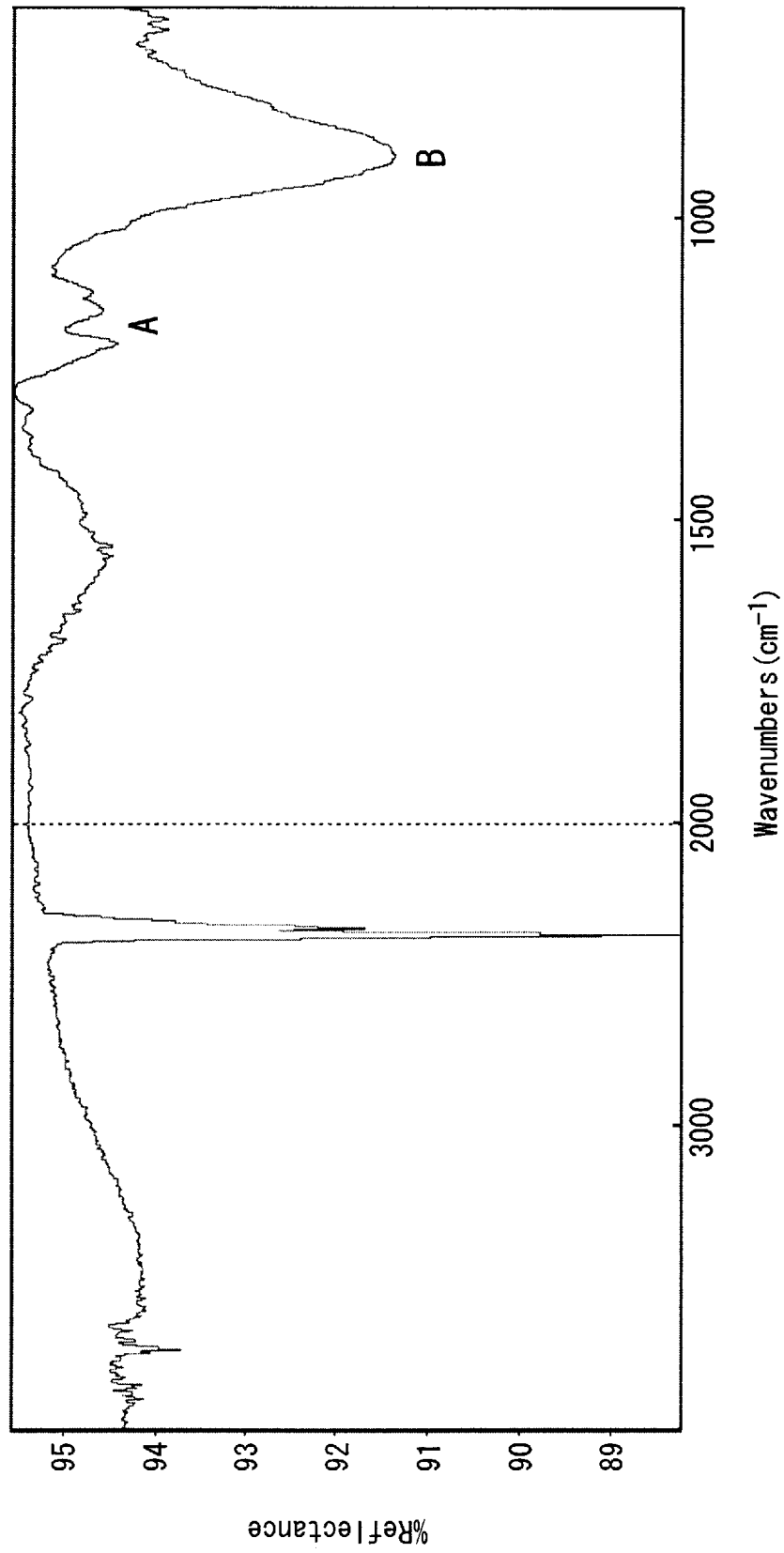
[図2]



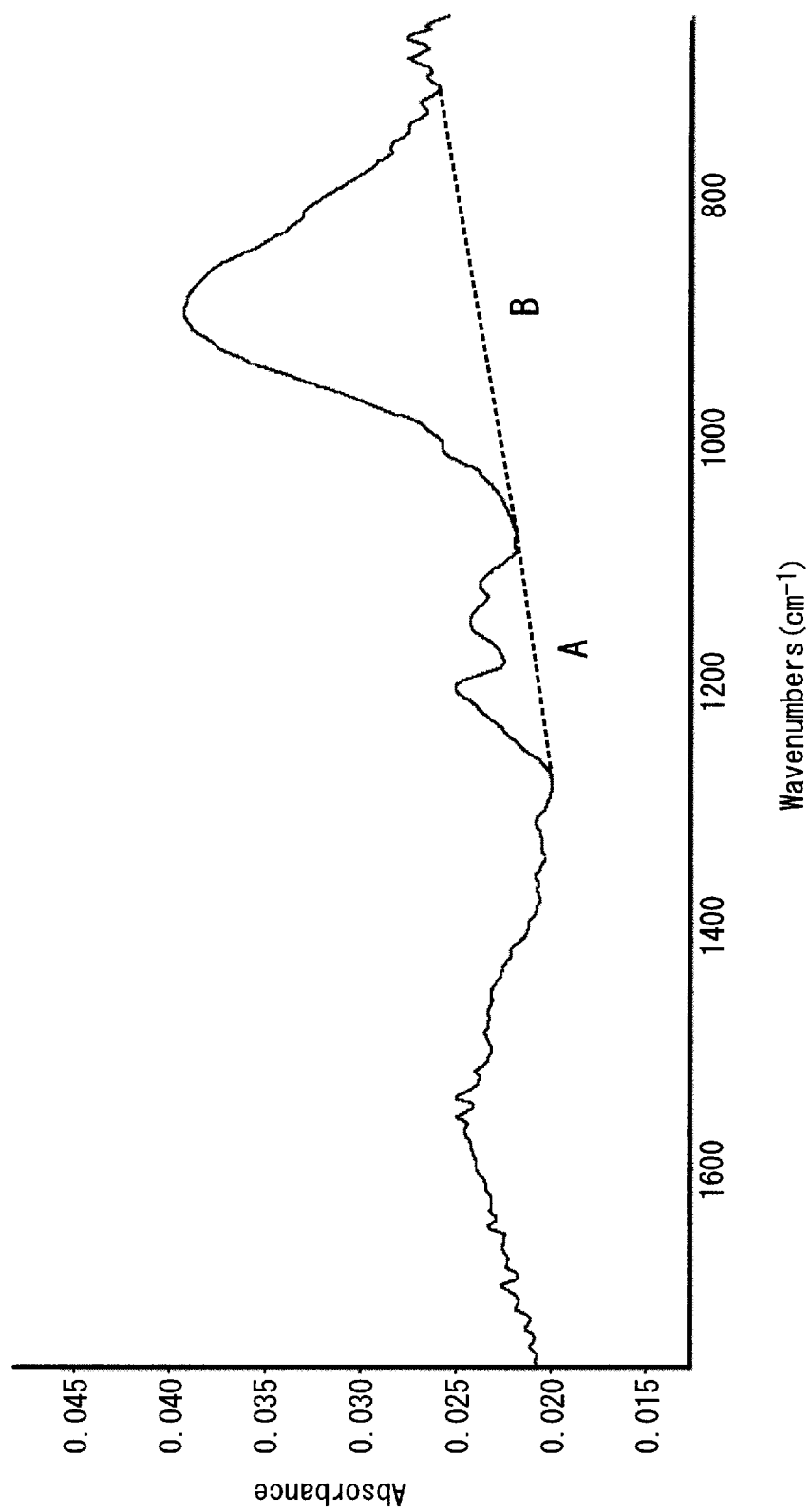
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C33/58(2006.01)i, B29C33/70(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C33/58, B29C33/70, B29C59/02, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-069217 A (Toyota Motor Corp.), 22 March 2007 (22.03.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2010-005841 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-253410 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2011 (17.06.11)Date of mailing of the international search report
28 June, 2011 (28.06.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058698

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-234092 A (Tokyo Keiki Co., Ltd.), 17 September 1990 (17.09.1990), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C33/58(2006.01)i, B29C33/70(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C33/58, B29C33/70, B29C59/02, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-069217 A（トヨタ自動車株式会社）2007.03.22, 文献全体（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2010-005841 A（三菱レイヨン株式会社）2010.01.14, 文献全体（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2007-253410 A（凸版印刷株式会社）2007.10.04, 文献全体（ファミリーなし）	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岩本 昌大

4 F

3 6 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 02-234092 A (株式会社東京計器) 1990.09.17, 文献全体 (ファミリーなし)	1-7