

(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
2010年8月5日(05.08.2010)

PCT

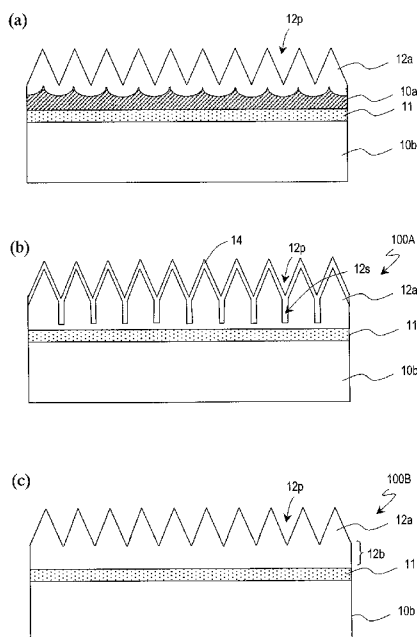
(10) 国際公開番号
WO 2010/087139 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 11/04 (2006.01) C25D 11/12 (2006.01)
B29C 33/38 (2006.01) C25D 11/24 (2006.01)
B29C 33/42 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000358
- (22) 国際出願日: 2010年1月22日(22.01.2010)
- (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 2009-019362 2009年1月30日(30.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町
2番22号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石動彰信
(ISURUGI, Akinobu). 箕浦潔(MINOURA, Kiyoshi).
- (74) 代理人: 奥田誠司(OKUDA, Seiji); 〒5410041 大阪
府大阪市中央区北浜一丁目8番16号 大阪
証券取引所ビル10階 奥田国際特許事務所
Osaka (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, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (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))

(54) Title: MOLD, MOLD MANUFACTURING METHOD AND METHOD FOR MANUFACTURING ANTI-REFLECTION FILM USING THE MOLD

(54) 発明の名称: 型および型の製造方法ならびに型を用いた反射防止膜の製造方法

[図4]



(57) Abstract: A mold (100A) comprises a base material (10b), a conductive layer (11) that is formed on the base material (10b), and an anodic oxide film (12a) that is formed on the conductive layer (11). The anodic oxide film (12a) has a reverse moth eye structure comprising multiple recesses (12p), the two-dimensional size of which when viewed from the surface normal direction is from 10 nm to less than 500 nm. The base material (10b), the conductive layer (11) and the anodic oxide film (12a) can transmit ultraviolet rays.

(57) 要約: 本発明の型 100A は、基材 10b と、基材 10b 上に形成された導電層 11 と、導電層 11 上に形成された陽極酸化膜 12a であって、表面の法線方向から見たときの 2 次元的な大きさが 10 nm 以上 500 nm 未満の複数の凹部 12p を有する、反転されたモスアイ構造を表面に有する陽極酸化膜 12a とを有し、基材 10b、導電層 11 および陽極酸化膜 12a が、紫外線を透過することができる。

明 細 書

発明の名称：

型および型の製造方法ならびに型を用いた反射防止膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、型および型の製造方法ならびに型を用いた反射防止膜の製造方法に関する。ここでいう「型」は、種々の加工方法（スタンピングやキャストリング）に用いられる型を包含し、スタンパということもある。また、印刷（ナノプリントを含む）にも用いられ得る。

背景技術

[0002] テレビや携帯電話などに用いられる表示装置やカメラレンズなどの光学素子には、通常、表面反射を低減して光の透過量を高めるために反射防止技術が施されている。例えば、空気とガラスとの界面を光が入射する場合のように屈折率が異なる媒体の界面を光が通過する場合、フレネル反射などによって光の透過量が低減し、視認性が低下するからである。

[0003] 近年、反射防止技術として、凹凸の周期が可視光（ $\lambda = 380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）の波長以下に制御された微細な凹凸パターンを基板表面に形成する方法が注目されている（特許文献 1 から 4 を参照）。反射防止機能を発現する凹凸パターンを構成する凸部の 2 次元的な大きさは 10 nm 以上 500 nm 未満である。

[0004] この方法は、いわゆるモスアイ（Moth eye、蛾の目）構造の原理を利用したものであり、基板に入射した光に対する屈折率を凹凸の深さ方向に沿って入射媒体の屈折率から基板の屈折率まで連続的に変化させることによって反射防止したい波長域の反射を抑えている。

[0005] モスアイ構造は、広い波長域にわたって入射角依存性の小さい反射防止作用を発揮できるほか、多くの材料に適用でき、凹凸パターンを基板に直接形成できるなどの利点を有している。その結果、低コストで高性能の反射防止膜（または反射防止表面）を提供できる。

- [0006] モスアイ構造の製造方法として、アルミニウムを陽極酸化することによって得られる陽極酸化ポーラスアルミナ層を用いる方法が注目されている（特許文献2から4）。
- [0007] ここで、アルミニウムを陽極酸化することによって得られる陽極酸化ポーラスアルミナ層について簡単に説明する。従来から、陽極酸化を利用した多孔質構造体の製造方法は、規則正しく配列されたナノオーダーの円柱状の細孔（微細な凹部）を形成できる簡易な方法として注目されてきた。硫酸、蔞酸、または蔞酸等の酸性電解液またはアルカリ性電解液中にアルミニウム基材を浸漬し、これを陽極として電圧を印加すると、アルミニウム基材の表面で酸化と溶解が同時に進行し、その表面に細孔を有する酸化膜を形成することができる。この円柱状の細孔は、酸化膜に対して垂直に配向し、一定の条件下（電圧、電解液の種類、温度等）では自己組織的な規則性を示すため、各種機能材料への応用が期待されている。
- [0008] 特定の条件下で作製されたポーラスアルミナ層は、膜面に垂直な方向から見たときに、ほぼ正六角形のセルが二次元的に最も高密度で充填された配列をとっている。それぞれのセルはその中央に細孔を有しており、細孔の配列は周期性を有している。セルは局所的な皮膜の溶解および成長の結果形成されるものであり、バリア層と呼ばれる細孔底部で、皮膜の溶解と成長とが同時に進行する。このとき、セルのサイズすなわち、隣接する細孔の間隔（中心間距離）は、バリア層の厚さのほぼ2倍に相当し、陽極酸化時の電圧にほぼ比例することが知られている。また、細孔の直径は、電解液の種類、濃度、温度等に依存するものの、通常、セルのサイズ（膜面に垂直な方向からみたときのセルの最長対角線の長さ）の1/3程度であることが知られている。このようなポーラスアルミナの細孔は、特定の条件下では高い規則性を有する（周期性を有する）配列、また、条件によってはある程度規則性の乱れた配列、あるいは不規則（周期性を有しない）な配列を形成する。
- [0009] 特許文献2は、陽極酸化ポーラスアルミナ膜を表面に有するスタンプを用いて、反射防止膜（反射防止表面）を形成する方法を開示している。

- [0010] また、特許文献 3 に、アルミニウムの陽極酸化と孔径拡大処理を繰り返すことによって、連続的に細孔径が変化するテーパ形状の凹部を形成する技術が開示されている。
- [0011] 本出願人は、特許文献 4 に、微細な凹部が階段状の側面を有するアルミナ層を用いて反射防止膜を形成する技術を開示している。
- [0012] また、特許文献 1、2 および 4 に記載されているように、モスアイ構造（ミクロ構造）に加えて、モスアイ構造よりも大きな凹凸構造（マクロ構造）を設けることによって、反射防止膜（反射防止表面）にアンチグレア（防眩）機能を付与することができる。アンチグレア機能を発揮する凹凸を構成する凸部の 2 次元的な大きさは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 未満である。特許文献 1、2 および 4 の開示内容の全てを参考のために本明細書に援用する。
- [0013] このように陽極酸化ポーラスアルミナ膜を利用することによって、モスアイ構造を表面に形成するための型（以下、「モスアイ用型」という。）を容易に製造することができる。特に、特許文献 2 および 4 に記載されているように、アルミニウムの陽極酸化膜の表面をそのまま型として利用すると、製造コストを低減する効果大きい。モスアイ構造を形成することができるモスアイ用型の表面の構造を「反転されたモスアイ構造」ということにする。
- [0014] さらに、非特許文献 1 には、光透過性を有するナノプリント用型の作製方法が開示されている。アルミニウム板の片方の表面に、所望の構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナ膜を形成した後、アルミニウム板の裏面から残余のアルミニウムを全て陽極酸化することによって、光透過性の型を得ている。光透過性を有する型を用いてシリコン基板上に形成した、紫外線硬化樹脂の規則的なパターンが開示されている。このように、光透過性を有する型を用いると、型を介して紫外線硬化樹脂に光を照射することができるという利点を得られる。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献 1：特表 2001-517319 号公報

特許文献2：特表2003-531962号公報

特許文献3：特開2005-156695号公報

特許文献4：国際公開第2006/059686号

非特許文献

- [0016] 非特許文献1：第68回応用物理学会学術講演会予稿5p-W-3（2007年秋）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0017] しかしながら、上記非特許文献1に記載の光透過性の型は、型全体が陽極酸化ポーラスアルミナ膜で形成されており、且つ、両面に細孔が形成されている。従って、型が壊れ易いという問題がある。十分な機械的強度を得るために、型を厚くすると、アルミニウム板の全体を陽極酸化することが難しいという問題がある。
- [0018] また、上記非特許文献1に記載の方法では、型となるアルミニウム板の端部に電極を接続するので、大面積の型を作製する場合には、アルミニウム板の全体を陽極酸化することが難しいという問題がある。アルミニウムは光透過性を有しないので、目的の光透過性の型が得られないことになる。
- [0019] また、上記非特許文献1に記載の方法は、アルミニウム板を両側から陽極酸化する工程を含んでいるので、基材上に形成されたアルミニウム膜に適用することは出来ない。
- [0020] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その主な目的は、紫外線を透過することができる、大面積のモスアイ用型を製造する方法を提供すること、および、そのような製造方法によって製造されるモスアイ用型を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0021] 本発明の型は、基材と、前記基材上に形成された導電層と、前記導電層上に形成された陽極酸化膜であって、表面の法線方向から見たときの2次元

な大きさが10nm以上500nm未満の複数の凹部を有する、反転されたモスアイ構造を表面に有する陽極酸化膜とを有し、前記基材、前記導電層および前記陽極酸化膜は、紫外線を透過することができる。

[0022] ある実施形態において、前記導電層は、厚さが100nm以下のチタン膜から形成されている。チタン膜の厚さは1nm以上であることが好ましい。

[0023] ある実施形態において、前記型は、前記陽極酸化膜上に形成された離型層をさらに有する。前記離型層は例えば撥水性樹脂層である。

[0024] ある実施形態において、前記陽極酸化膜は、前記複数の凹部よりも小さい微細孔を前記複数の凹部の前記導電層側に有する。

[0025] ある実施形態において、前記陽極酸化膜は、前記反転されたモスアイ構造を表面に有するポーラスアルミナ層と、前記ポーラスアルミナ層の前記導電層側に形成された、微細孔を有しないアルミナ層（「バリア層」ということがある。）とを有している。

[0026] ある実施形態において、前記微細孔を有しないアルミナ層の厚さは100nm以上である。前記微細孔を有しないアルミナ層の厚さは400nm以下であることが好ましい。

[0027] 本発明の型の製造方法は、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさが10nm以上500nm未満の複数の凹部を有する、反転されたモスアイ構造を表面に有する型の製造方法であって、（a）紫外線を透過することができる基材を用意する工程と、（b）前記基材上に紫外線を透過することができる導電層を形成する工程と、（c）前記導電層上にアルミニウム膜を堆積する工程と、（d）前記アルミニウム膜の全体を陽極酸化する工程であって、（d1）前記アルミニウム膜を陽極酸化することによって、複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する工程と、（d2）前記工程（d1）の後に、前記ポーラスアルミナ層を、エッチング液に接触させることによって、前記ポーラスアルミナ層の前記複数の微細な凹部を拡大させる工程と、（d3）前記工程（d2）の後に、さらに陽極酸化することによって、前記複数の微細な凹部を成長させる工程とを包含する。

- [0028] ある実施形態において、前記工程（d）において、前記工程（d 3）の後に、前記工程（d 2）および前記工程（d 3）をさらに行う。
- [0029] ある実施形態において、前記工程（d）は、前記工程（d 1）～（d 3）によって、前記ポーラスアルミナ層の表面に前記反転されたモスアイ構造を形成する工程（d a）と、前記工程（d a）の後に、さらに陽極酸化することによって、前記ポーラスアルミナ層の前記導電層側に、前記複数の凹部よりも小さな微細孔を形成する工程（d b 1）をさらに包含する。
- [0030] ある実施形態において、前記製造方法は、前記工程（d b 1）の後に、陽極酸化することによって、前記ポーラスアルミナ層の前記導電層側に、前記微細孔を有しないアルミナ層を形成する工程（d b 2）をさらに包含する。
- [0031] ある実施形態において、前記工程（d b 2）は、pHが4.0超7.0以下の電解液中で行われる。
- [0032] ある実施形態において、前記工程（d b 2）で用いられる前記電解液は、酒石酸、酒石酸アンモニウム、酒石酸カリウムナトリウム、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、マレイン酸、マロン酸、フタル酸およびクエン酸からなる群から選択される酸または塩の少なくとも1つを含む水溶液である。
- [0033] ある実施形態において、前記工程（d b 2）は、0.1mol/L以下の濃度の酸性水溶液中で行われる。前記工程（d b 2）は、酸化アルミニウムの溶解力が十分に低い、低濃度の酸性水溶液を用いることもできる。例えば0.1mol/L以下の濃度の燐酸水溶液を用いることが出来る。
- [0034] 本発明の反射防止膜の製造方法は、上記のいずれかの型と、被加工物とを用意する工程と、前記型と前記被加工物の表面との間に紫外線硬化樹脂を付与した状態で、前記型を介して前記紫外線硬化樹脂に紫外線を照射することによって前記紫外線硬化樹脂を硬化する工程とを包含する。

発明の効果

- [0035] 本発明によると、紫外線を透過することができる、大面積のモスアイ用型を製造する方法が提供される。また、本発明によると、紫外線を透過するこ

とができる新規なモスアイ用型を提供することができる。さらに、本発明によると、上記の型を用いた反射防止膜の製造方法が提供される。なお、本発明は、大面積のモスアイ用型を製造できる点において有利であるが、小面積のモスアイ用型の製造にも適用できることは言うまでも無い。

図面の簡単な説明

[0036] [図1] (a) および (b) は、従来の陽極酸化工程の問題点を説明するための模式図である。

[図2] (a) および (b) は、従来の陽極酸化方法で得られたモスアイ用型の断面の模式図およびSEM像を示す図であり、(a) はアルミニウム膜が完全に陽極酸化された部分90Aの断面構造を示し、(b) はアルミニウム膜の一部が残存している部分90Bの断面構造を示している。

[図3] 図2 (a) に示したモスアイ用型の部分90Aの透過スペクトルを示す図である。

[図4] (a) ~ (c) は、本発明による実施形態のモスアイ用型の製造方法を説明するための模式図である。

[図5] (a) ~ (c) は、中性溶液中における陽極酸化によってバリア層が形成されることを示す、モスアイ用型の断面のSEM像を示す図である。

[図6] 酒石酸アンモニウム溶液中の陽極酸化によって形成されるバリア層の厚さと印加電圧との関係を示すグラフである。

[図7] 本発明による実施形態の製造方法で作製されたモスアイ用型の透過スペクトルを示す図である。

[図8] モスアイ用型100Aを用いて反射防止膜を形成する工程を説明するための模式的な断面図である。

[図9] モスアイ用型100Bを用いて反射防止膜を形成する工程を説明するための模式的な断面図である。

[図10] (a) は偏光板の断面構造を示す模式図であり、(b) は本発明による実施形態の反射防止膜の製造方法によって反射防止膜が形成された偏光板の断面構造を示す模式図である。

発明を実施するための形態

- [0037] 以下、図面を参照して、本発明による実施形態のモスアイ用型およびその製造方法ならびに型を用いた反射防止膜の製造方法を説明する。
- [0038] まず、図1(a)および(b)を参照して、従来の製造方法によって基材上に形成されたアルミニウム膜を陽極酸化した場合の問題点を説明する。本発明者は以下の実験を行った。
- [0039] 紫外線を透過することができる基材として、5 cm角と10 cm角の2種類のガラス基板10bを用意した。ガラス基板10b上に、スパッタ法で厚さが1.0 μ mのアルミニウム膜10aを堆積した。これを試料10とする。
- [0040] 陽極酸化工程は、5 cm角および10 cm角の試料10を、それぞれ図1(a)および図1(b)に示すように、容器24内の電解液26中に浸漬して行った。5 cm角の試料10は、図1(a)に示すように、対角線方向が鉛直方向になるようにプラスチック製の治具で立てた。一方、10 cm角の試料10は、図1(b)に示すように、一对の辺が鉛直方向になるようにプラスチック製の治具で立てた。それぞれ、アルミニウム膜10aに接触させた電極22aをリード線で外部DC電源22Dの陽極に接続した。なお、陽極酸化工程における陰極には、それぞれの試料10と同程度の大きさの白金メッキ処理を施したタンタル板20を用い、タンタル板20に接触させた電極22cをリード線で外部DC電源22Dの陰極に接続した。電解液26には、液温5℃の稀酸0.6質量%水溶液を用い、印加電圧90Vで25秒間、陽極酸化を行った。その後、液温30℃のリン酸10質量%水溶液に、25分間浸漬することによって、陽極酸化で得られたポーラスアルミナ層をエッチングした。このエッチングによって、ポーラスアルミナ層の微細な凹部を拡大させる。上記の陽極酸化工程とエッチング工程とを交互に5回（陽極酸化を5回、エッチングを4回）行った。結果は以下のとおりである。
- [0041] 陽極酸化により、5 cm角の試料10、10 cm角の試料10ともに、大部分は目視にて透明化した。5 cm角の試料10は電極22aの対角の頂点

付近に、10 cm角の試料10は中央部にやや不透明な部分が残った。このことから、少なくとも5 cm角よりも大きなガラス基板10b上にアルミニウム膜10aを堆積し、陽極酸化を行い、光透過性の型を作製する場合、型の全面にわたり、均一に透明化させることは難しいことがわかった。すなわち、電極22aの近傍ではアルミニウム膜10aを完全に陽極酸化することができるが、陽極酸化されたアルミニウム（アルミナ）は導電性を有しないので、電極22aから約7 cm以上離れた部分は、外部DC電源22Dとの電氣的な接続が断たれ、陽極酸化が進まず、アルミニウム膜が残存することになる。なお、陽極酸化工程のみ施した試料を別途作製したところ、同様の結果が得られた。

[0042] 上記5 cm角の試料10において、アルミニウム膜10aが完全に陽極酸化された部分（透明な部分）90Aの断面構造を図2（a）に示し、アルミニウム膜10aの一部が残存している部分（不透明な部分）90Bの断面構造を図2（b）に示す。それぞれ、模式的な断面図と断面のSEM像を示す。

[0043] 図2（a）からわかるように、透明な部分90Aでは、アルミニウム膜10aは完全に陽極酸化されており、複数の微細な凹部12pを有するポーラスアルミナ層12aがガラス基板10b上に接触している。ここで、反射防止性能の優れた反射防止膜を形成するためには、型が有する微細な凹部12pは、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさは10 nm以上500 nm未満であり、互いに隣接する凹部間の距離は30 nm以上600 nm未満であることが好ましい（上記特許文献1、2および4）。ここで形成されたポーラスアルミナ層12aの凹部12pは、例えば、開口直径が100 nm～200 nm、深さが900 nm～1 μ mであり、凹部12pの隣接間距離が150 nm～250 nmである。

[0044] 一方、図2（b）を見ると、不透明な部分90Bでは、ポーラスアルミナ層12aとガラス基板10bとの間にアルミニウム膜10a'が残っていることがわかる。このように、不透明な部分には、アルミニウム膜10a'が

残存していることが確認された。

[0045] 図3に、図2(a)に示したモスアイ用型の部分90Aの透過スペクトルを示す。可視光($\lambda = 380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$)の全波長範囲にわたりほぼ50%程度の透過率があり、紫外線硬化樹脂の重合に一般的に用いられるi線(365 nm)の透過率も50%程度であることがわかる。

[0046] 次に、図4(a)～(c)を参照して、本発明による実施形態のモスアイ用型の製造方法を説明する。

[0047] 本実施形態では、大面積(例えば5cm角以上)のモスアイ用型を、陽極酸化ポーラスアルミナ層を形成するために、すなわち、アルミニウム膜を完全に陽極酸化するために、図4(a)に示すように、ガラス基板10bの上に導電層11を設ける。ここで、導電層11は、紫外線硬化樹脂を硬化するための紫外線(365 nm)を少なくとも10%透過できるものを用いる。もちろん、最終的に得られる型の透過率は10%以上であることが好ましく、40%以上であることが更に好ましい。

[0048] ここでは、導電層11として、厚さが20nmのチタン膜を用いた。チタン膜は、スパッタ法で形成した。チタン膜の厚さは、1nm以上100nm以下であればよい。チタン膜の厚さが1nm未満では均一に導電性を確保できない場合があり、厚さが100nmを超えると透過率が10%未満となることがある。

[0049] なお、導電層11を形成する材料としては、チタンが好ましい。透明導電膜として知られているITO膜やIZO膜を用いることもできるが、これらは耐エッチング性の観点から好ましくない。また、モリブデン膜やタングステン膜は、ITO膜やIZO膜に比べて、耐エッチング性に優れるが、エッチングによって表面にピットが形成されることがあるので、チタンが最も好ましい。

[0050] まず、反転されたモスアイ構造(ポーラスアルミナ層)を作製するために、陽極酸化とエッチングとを交互に繰り返した。具体的には、液温5℃の稀酸0.6質量%水溶液を用い、印加電圧80Vで25秒間、陽極酸化を行っ

た。その後、液温 30℃の燐酸 10 質量%水溶液に、25 分間浸漬することによってエッチングした。このエッチングによって、先の陽極酸化工程で形成されたポーラスアルミナ層の微細な凹部を拡大させる。上記の陽極酸化工程とエッチング工程とを交互に、例えば、2 回ずつ行うことによって、図 4 (a) に示すような、微細な凹部 12 p を有する、反転されたモスアイ構造を表面に有するポーラスアルミナ層 12 a が形成される。しかしながら、これだけでは、アルミニウム膜 10 a' が残存することがある。

[0051] アルミニウム膜 10 a' が残存した状態で、続いて、液温 5℃の蔞酸 0.6 質量%水溶液を用い、印加電圧 80 V で、型の全体が透明になるまで陽極酸化を行ったところ、図 4 (b) に模式的に断面構造を示す型 100 A が得られた。すなわち、図 4 (b) に示したように、反転されたモスアイ構造を表面に形成した後に、さらに陽極酸化を行うことによって、ポーラスアルミナ層 12 a の導電層 11 側に、複数の凹部 12 p (2 次元的な大きさが 10 nm 以上 500 nm 未満、隣接する凹部間の距離が 30 nm 以上 600 nm 未満) よりも小さな微細孔 12 s が形成される。

[0052] 図 4 (b) に示す型 100 A は、ガラス基板 10 b と、ガラス基板 10 b 上に形成された導電層 (チタン膜) 11 と、導電層 11 上に形成された陽極酸化膜 (ポーラスアルミナ層) 12 a を有しており、導電層 11 とポーラスアルミナ層 12 a との間に、アルミニウム膜は残存していない。なお、図 4 (b) に示すポーラスアルミナ層 12 a は、モスアイ構造を形成するための凹部 12 p よりも小さな直線状の微細孔 12 s を導電層 11 側に有しているので、型 100 A のポーラスアルミナ層 12 a の断面構造は、複数の鉛筆 (先端が削られた) が配列されたような構造を有している。

[0053] なお、型 100 A を用いて、反射防止膜を形成すると、微細孔 12 s の形状が転写されることがある。それを防止するために、例えば、撥水性樹脂 (例えば、フッ素樹脂) を用いて離型層 14 を形成することが好ましい。フッ素樹脂としては、例えば、三井・デュポンフロロケミカル株式会社製の非晶性フッ素樹脂 (AF グレード: AF1600) を好適に用いることができる。

。離型層 14 は、フッ素樹脂を、例えばスピンコートすることによって形成することができる。離型層 14 を設けることによって、図 8 に示すように、微細孔 12 s が反射防止膜に転写されることを防止することができる。

[0054] なお、型 100A のポーラスアルミナ層 12 a が有する微細孔 12 s は、以下の方法によって、埋めることができる。

[0055] 上述のように、図 4 (b) に示した型 100A を形成した後、中性 (pH が 3.0 超 8.0 未満) の電解液中で陽極酸化することによって、微細孔 12 s を埋めることができる。従って、上記の電解液中で陽極酸化することによって、結果的に、図 4 (c) に示すように、ポーラスアルミナ層 12 a の導電層 11 側に、微細孔 12 s を有しないアルミナ層 (バリア層) 12 b を形成することができる。なお、中性の電解液の pH は、4.0 超 7.0 以下であることが好ましい。

[0056] また、電解液は、酒石酸、酒石酸アンモニウム、酒石酸カリウムナトリウム、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、マレイン酸、マロン酸、フタル酸およびクエン酸からなる群から選択される酸または塩の少なくとも 1 つを含む水溶液であることが好ましい。

[0057] なお、上記電解液に代えて、酸化アルミニウムの溶解力が十分に低い、0.1 mol/L (リットル) 以下の濃度の酸性水溶液を用いることもできる。例えば 0.1 mol/L 以下の濃度の燐酸水溶液を用いることも出来る。

[0058] 例えば、中性の電解液として、酒石酸アンモニウム (濃度 0.1 mol/L、pH 6.5、液温 23.2°C) を用いて陽極酸化することによって、微細孔 12 s が埋まっていく様子を図 5 (a) ~ (c) に示す。図 5 (a) ~ (c) は、中性溶液中における陽極酸化によって、バリア層 12 b (図 4 (c)) が形成されることを示す、モスアイ用型の断面の SEM 像を示す図である。

[0059] 上述したように、陽極酸化工程とエッチング工程とを 4 回ずつ交互に行ってモスアイ構造を形成した後、更に、型の全体が透明になるまで陽極酸化 (モスアイ構造を形成するための上記陽極酸化工程と同じ条件) を行うことに

よって得られた陽極酸化膜（図4（b）に示した微細孔12sを有する）を、上記の中性電解液を用いて、印加電圧100Vで180秒間陽極酸化することによって、図5（a）に示すように、微細孔の一部が埋まり、厚さが96.5nmのバリア層が形成された。さらに、図5（a）に示した陽極酸化膜を上記の中性電解液を用いて、印加電圧100Vで180秒間陽極酸化することによって、図5（b）に示すように、微細孔はさらに埋まり、バリア層の厚さは140nmとなった。続いて、印加電圧200Vで180秒間陽極酸化することによって、図5（c）に示すように、バリア層の厚さは253nmとなった。

[0060] 中性電解液を用いた陽極酸化によって得られるバリア層の厚さは、印加電圧に依存しており、上記中性電解液については、図6に示す結果が得られた。

[0061] 反射防止性能の優れた反射防止膜を得るためには、モスアイ構造を構成するポーラスアルミナ層12aの凹部12pの深さは150nm以上500nm以下の範囲にあることが好ましい。一方、陽極酸化工程において高電圧（例えば200V超）の印加を避けるためには、バリア層12bの厚さは、0nm超400nm以下の範囲にあることが好ましい。100Vの印加電圧で2分程度で微細孔を埋めるためには、初期のアルミニウム膜10aの厚さは500nm程度であることが好ましい。また、初期のアルミニウム膜10aの厚さはバリア層12bの厚さを上記条件内に抑える観点から900μm以下であることが好ましい。

[0062] 図7に、型100Bの透過スペクトルを示す。図7から明らかなように、365nm付近の紫外線から、可視光の全波長範囲に亘って、約60%の透過率を有している。型100Aについても同様の透過スペクトルが得られた。図7の透過スペクトルを図3の透過スペクトルと比較すると分かるように、型100Bの透過率は、モスアイ用型の部分90A（図2（a））の透過率よりも高い。この理由はまだ確認されていないが、ガラス基板上にモスアイ構造が直接形成されている構成（型90A）に比べ、ガラス基板上に、微

細孔の無い酸化アルミナ層（バリア層）を介して、モスアイ構造が形成された構成の方が、散乱が小さくなった、および／または、界面における反射が減ったと考えられる。

[0063] 次に、図 8 および図 9 を参照して、本発明による実施形態の反射防止膜の製造方法を説明する。

[0064] 図 8 および図 9 に示すように、型 100A または 100B を用意する。

[0065] 被加工物 42 の表面と、型 100A または 100B との間に、紫外線硬化樹脂 32 を付与した状態で、型 100A または 100B を介して紫外線硬化樹脂 32 に紫外線（UV）を照射することによって紫外線硬化樹脂 32 を硬化する。紫外線硬化樹脂 32 は、被加工物 42 の表面に付与しておいても良いし、型 100A または 100B の型面（モスアイ構造を有する面）に付与しておいてもよい。紫外線硬化樹脂 32 としては、例えばアクリル系樹脂を用いることができる。

[0066] 本発明による実施形態の型 100A または 100B を用いると、例えば、従来の偏光板の表面に反射防止膜を容易に形成することができる。

[0067] 図 10（a）に示す偏光板 50 は、PVA で形成された偏光層 52a と、偏光層 52a を挟む保護層 52b および 52c を有している。保護層 52c および 52b は、例えば、COP（シクロオレフィンポリマー）または TAC で形成されている。偏光層 52a を紫外線から保護するために、保護層 52c および 52b の少なくとも一方は紫外線を吸収する性質が付与されている。

[0068] 従って、偏光板 50 に反射防止膜を形成するための紫外線照射を、偏光板 50 側から照射することが出来ない。本発明による実施形態の型 100A または 100B を用いると、型を介し紫外線を照射することができるので、図 10（b）に示すように、モスアイ構造を有する反射防止膜 62 を偏光板 50 上に形成することができる。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明は、反射防止膜の形成に広く用いることが出来る。反射防止膜は、

表示装置などの光学素子をはじめ、反射防止が望まれるあらゆる用途に用いることができる。

符号の説明

- [0070] 1 0 試料
- 1 0 b 基材（ガラス基板）
- 1 0 a アルミニウム膜
- 1 0 a' 残存アルミニウム膜
- 1 1 導電層
- 1 2 a 陽極酸化膜（ポーラスアルミナ層）
- 1 2 b バリア層
- 1 2 p 凹部（反転されたモスアイ構造）
- 1 2 s 微細孔
- 1 4 離型層
- 1 0 0 A、1 0 0 B モスアイ用型

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
 前記基材上に形成された導電層と、
 前記導電層上に形成された陽極酸化膜であって、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさが10nm以上500nm未満の複数の凹部を有する、反転されたモスアイ構造を表面に有する陽極酸化膜と
 を有し、
 前記基材、前記導電層および前記陽極酸化膜は、紫外線を透過することができる、型。
- [請求項2] 前記導電層は、厚さが100nm以下のチタン膜から形成されている、請求項1に記載の型。
- [請求項3] 前記陽極酸化膜上に形成された離型層をさらに有する、請求項1または2に記載の型。
- [請求項4] 前記陽極酸化膜は、前記複数の凹部よりも小さい微細孔を前記複数の凹部の前記導電層側に有する、請求項1から3のいずれかに記載の型。
- [請求項5] 前記陽極酸化膜は、前記反転されたモスアイ構造を表面に有するポーラスアルミナ層と、前記ポーラスアルミナ層の前記導電層側に形成された、微細孔を有しないアルミナ層とを有する、請求項1から4のいずれかに記載の型。
- [請求項6] 前記微細孔を有しないアルミナ層の厚さは100nm以上である、請求項5に記載の型。
- [請求項7] 表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさが10nm以上500nm未満の複数の凹部を有する、反転されたモスアイ構造を表面に有する型の製造方法であって、
 (a) 紫外線を透過することができる基材を用意する工程と、
 (b) 前記基材上に紫外線を透過することができる導電層を形成す

る工程と、

(c) 前記導電層上にアルミニウム膜を堆積する工程と、

(d) 前記アルミニウム膜の全体を陽極酸化する工程であって、

(d 1) 前記アルミニウム膜を陽極酸化することによって、複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する工程と、

(d 2) 前記工程 (d 1) の後に、前記ポーラスアルミナ層を、エッチング液に接触させることによって、前記ポーラスアルミナ層の前記複数の微細な凹部を拡大させる工程と、

(d 3) 前記工程 (d 2) の後に、さらに陽極酸化することによって、前記複数の微細な凹部を成長させる工程とを包含する、型の製造方法。

[請求項8] 前記工程 (d) において、前記工程 (d 3) の後に、前記工程 (d 2) および前記工程 (d 3) をさらに行う、請求項 7 に記載の型の製造方法。

[請求項9] 前記工程 (d) は、
前記工程 (d 1) ~ (d 3) によって、前記ポーラスアルミナ層の表面に前記反転されたモスアイ構造を形成する工程 (d a) と、
前記工程 (d a) の後に、さらに陽極酸化することによって、前記ポーラスアルミナ層の前記導電層側に、前記複数の凹部よりも小さな微細孔を形成する工程 (d b 1) をさらに包含する、請求項 7 または 8 に記載の型の製造方法。

[請求項10] 前記工程 (d b 1) の後に、陽極酸化することによって、前記ポーラスアルミナ層の前記導電層側に、前記微細孔を有しないアルミナ層を形成する工程 (d b 2) をさらに包含する、請求項 9 に記載の型の製造方法。

[請求項11] 前記工程 (d b 2) は、pH が 4.0 超 7.0 以下の電解液中で行われる、請求項 10 に記載の型の製造方法。

[請求項12] 前記工程 (d b 2) で用いられる前記電解液は、酒石酸、酒石酸ア

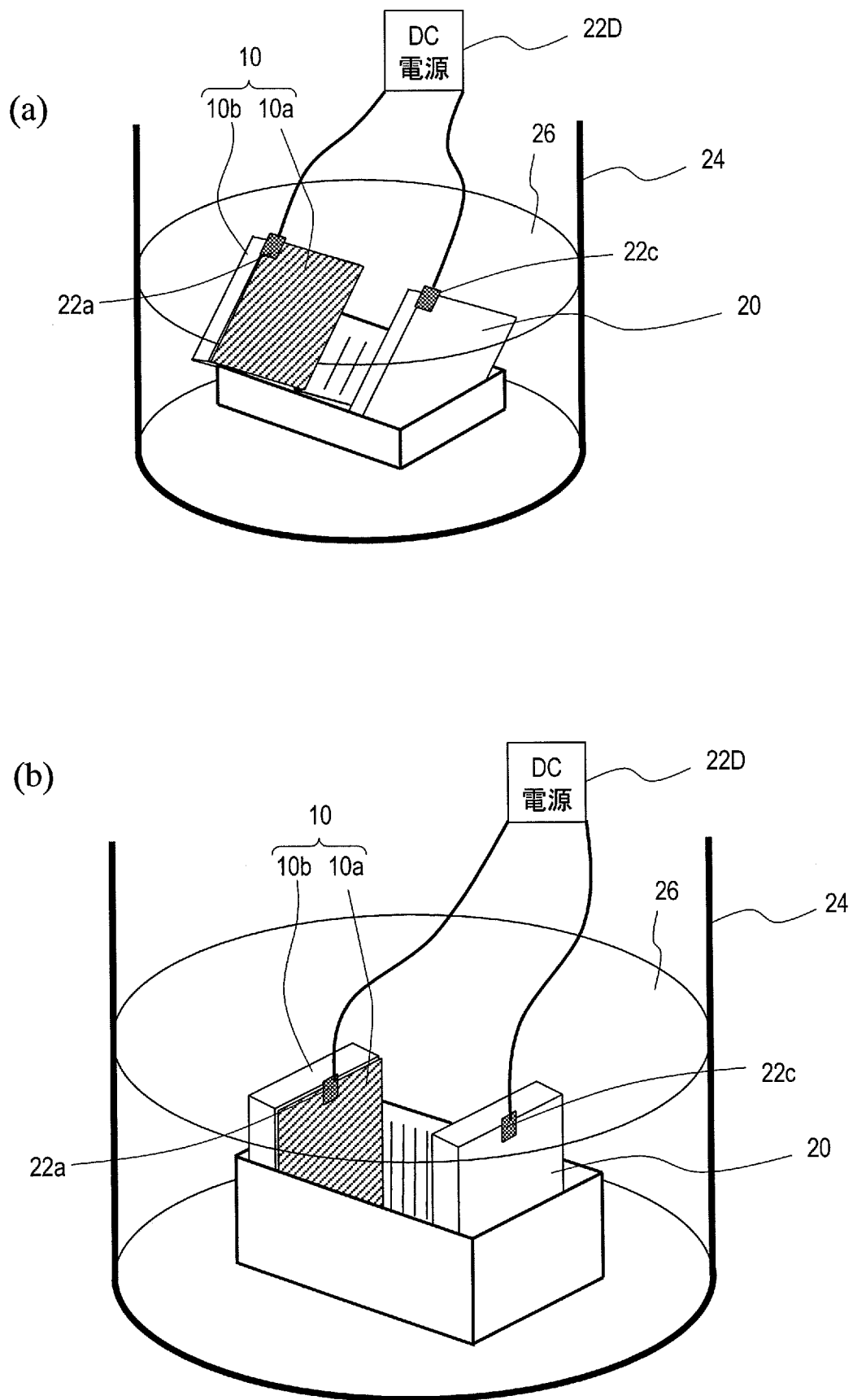
ンモニウム、酒石酸カリウムナトリウム、ホウ酸、ホウ酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、マレイン酸、マロン酸、フタル酸およびクエン酸からなる群から選択される酸または塩の少なくとも1つを含む水溶液である、請求項11に記載の型の製造方法。

[請求項13] 前記工程（db2）は、 0.1 mol/L 以下の濃度の酸性水溶液中で行われる、請求項10に記載の型の製造方法。

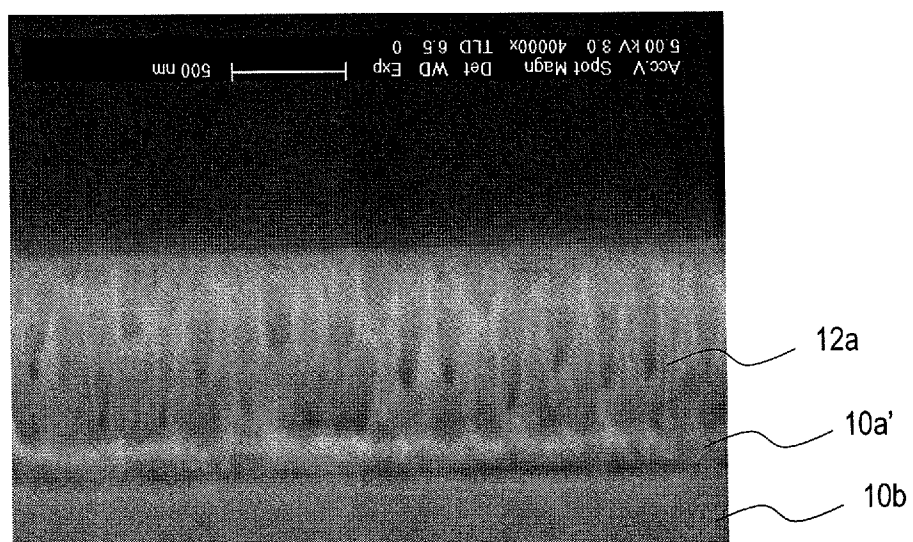
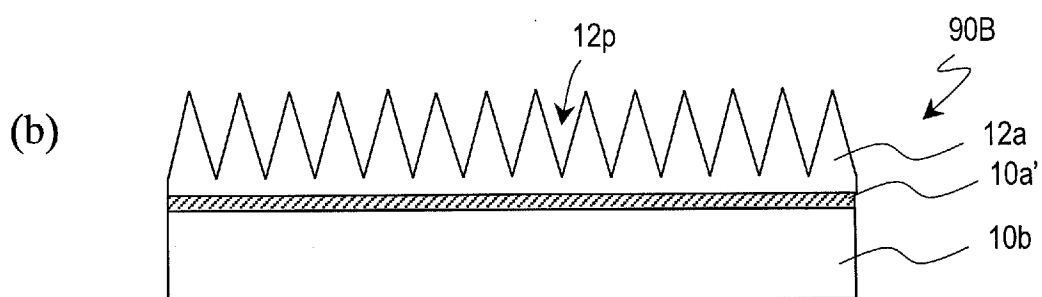
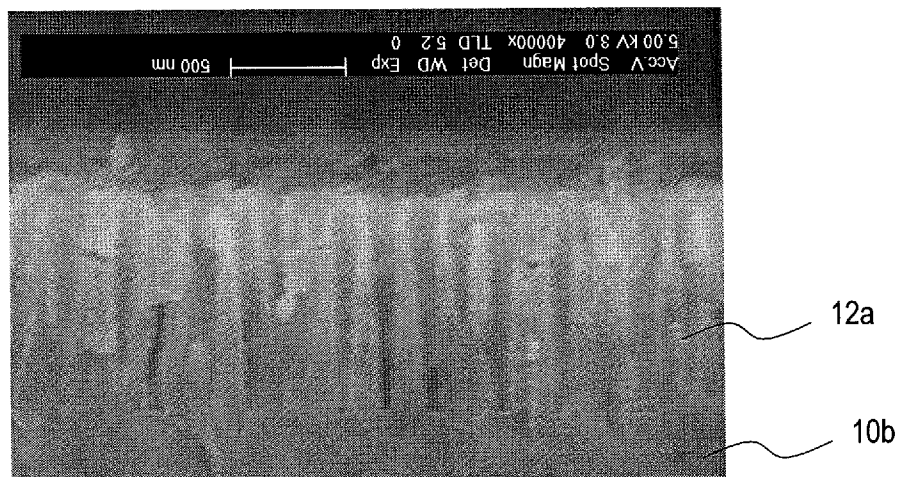
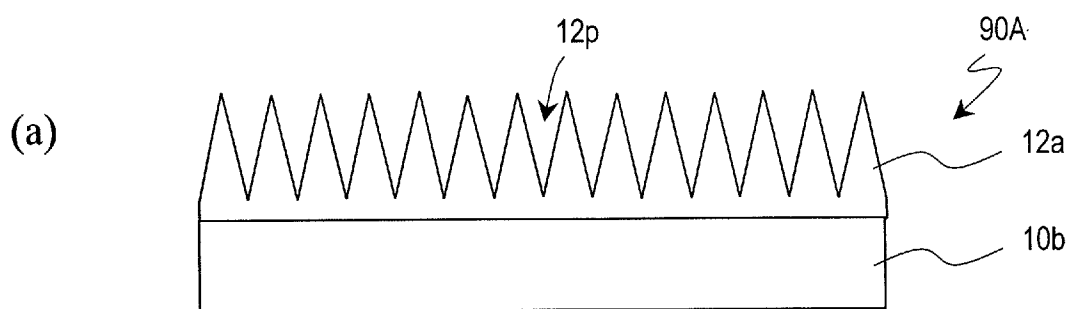
[請求項14] 請求項1から6のいずれかに記載の型と、被加工物とを用意する工程と、

前記型と前記被加工物の表面との間に紫外線硬化樹脂を付与した状態で、前記型を介して前記紫外線硬化樹脂に紫外線を照射することによって前記紫外線硬化樹脂を硬化する工程とを包含する、反射防止膜の製造方法。

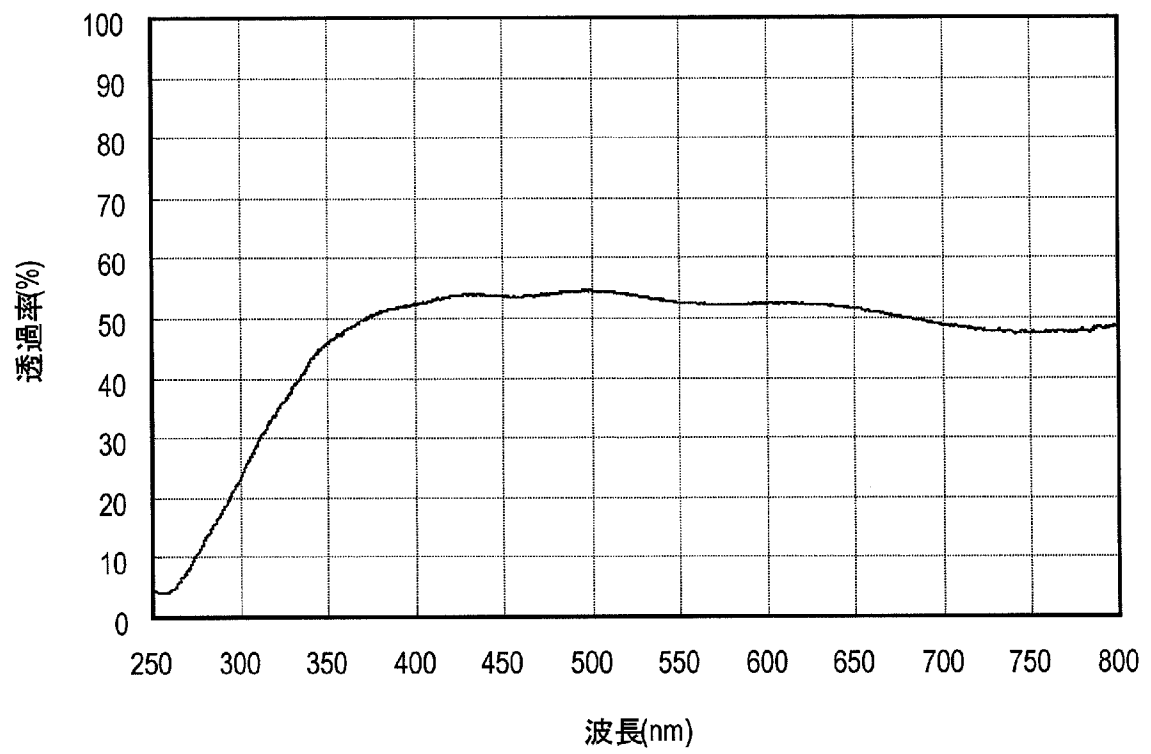
[図1]



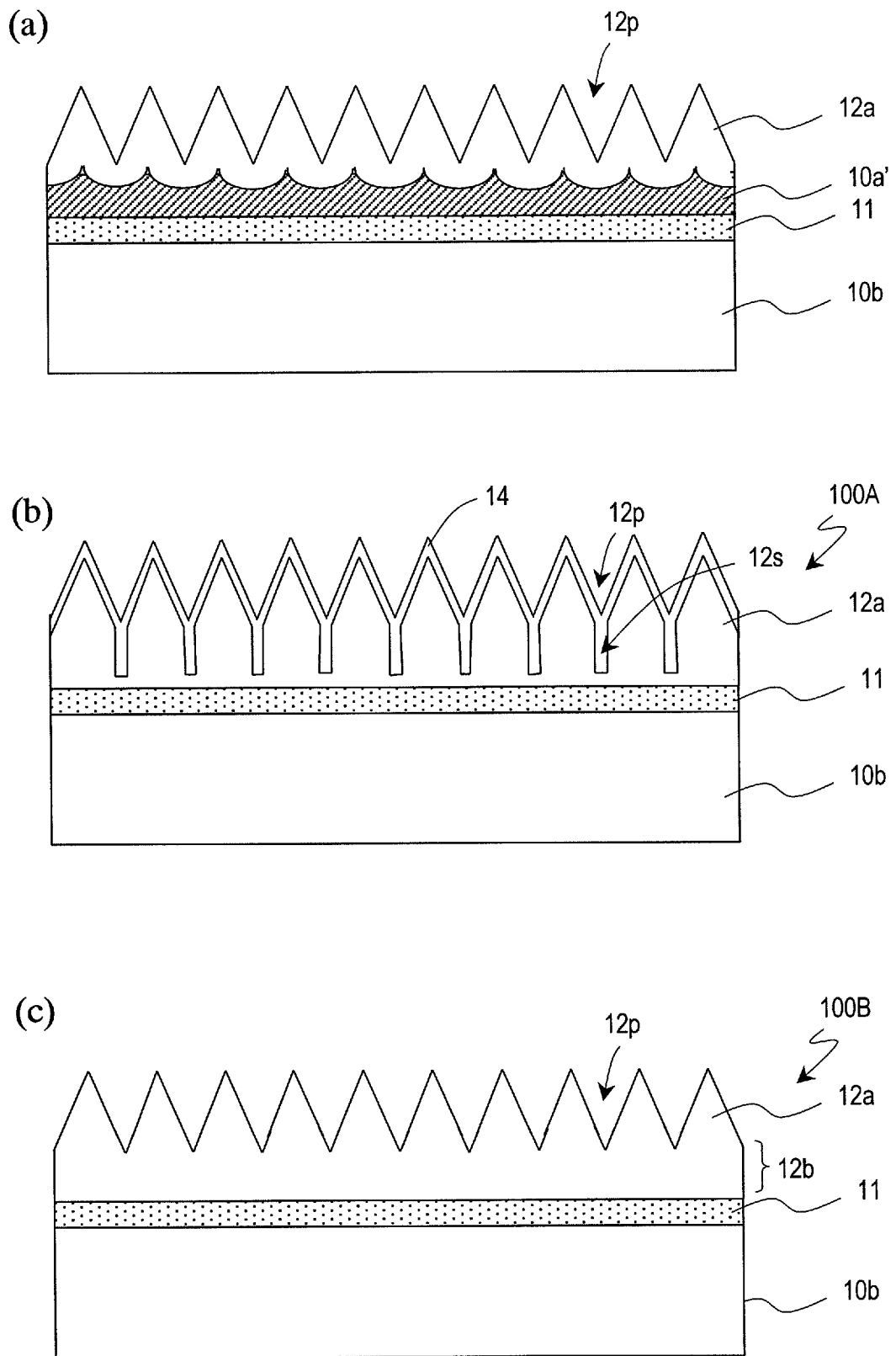
[図2]



[図3]

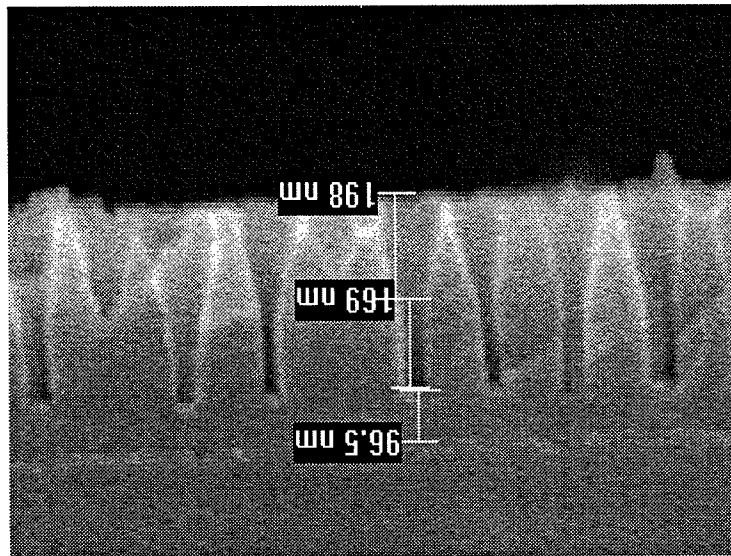


[図4]

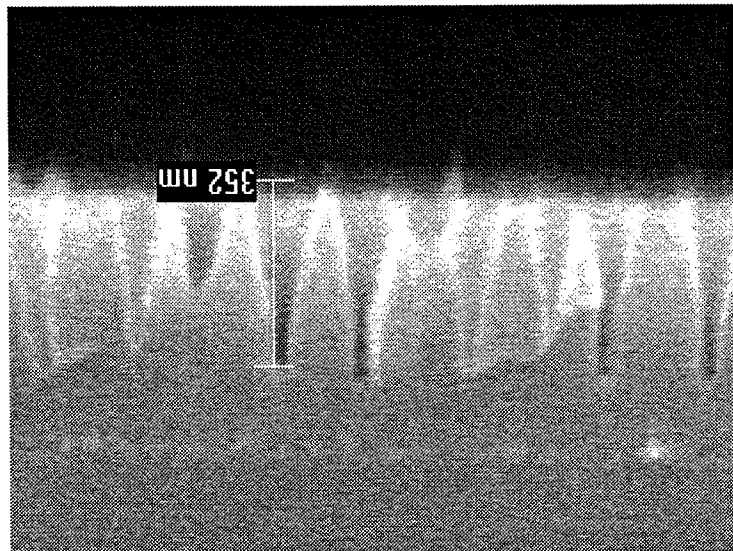


[図5]

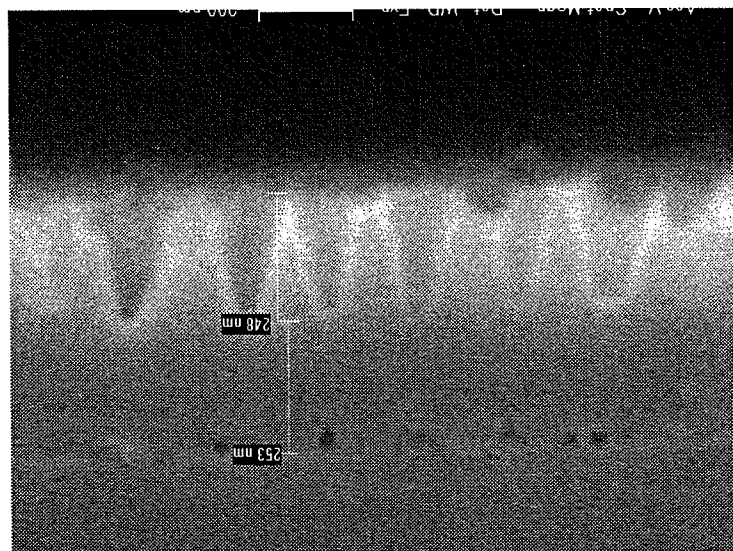
(a)



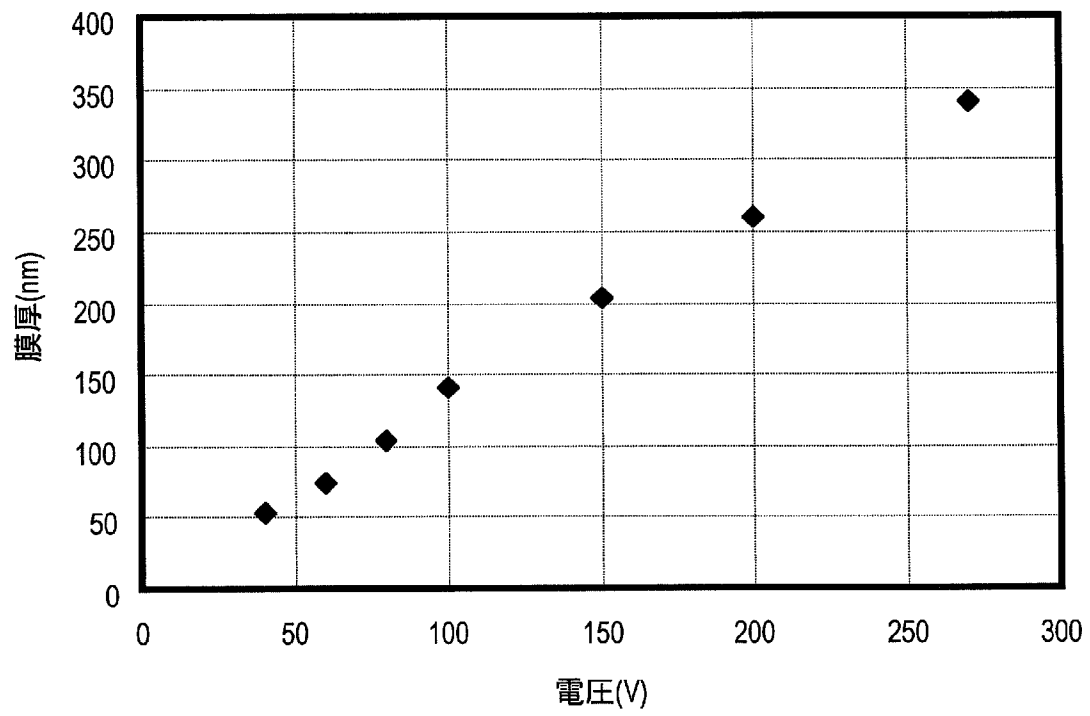
(b)



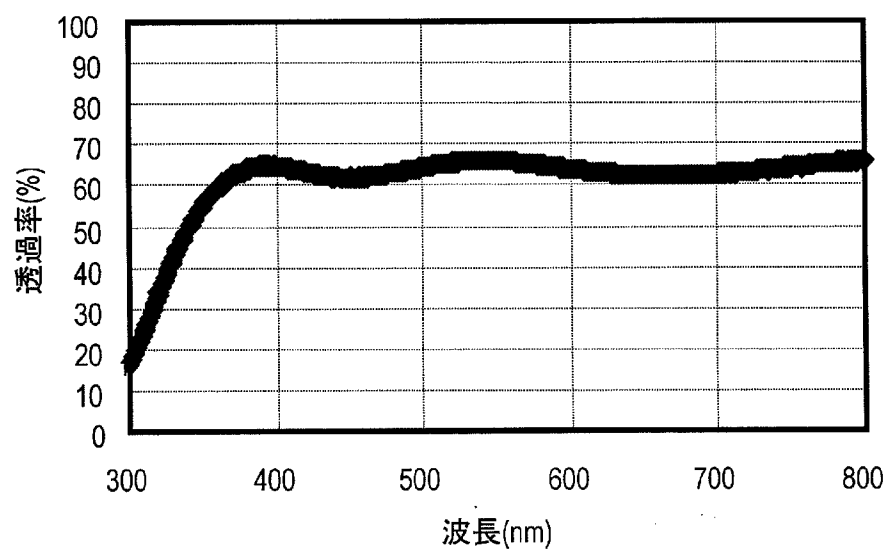
(c)



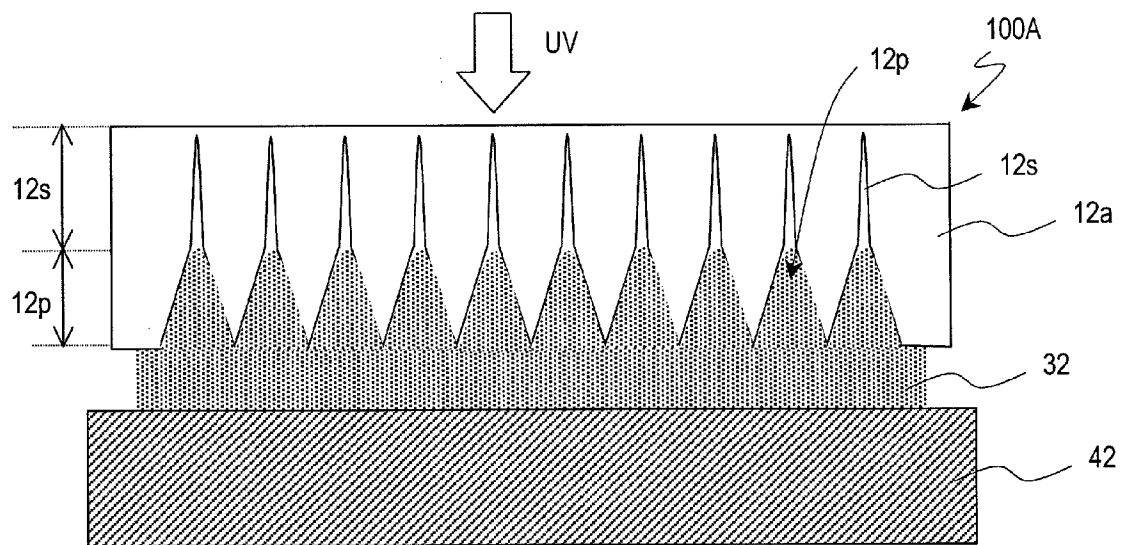
[図6]



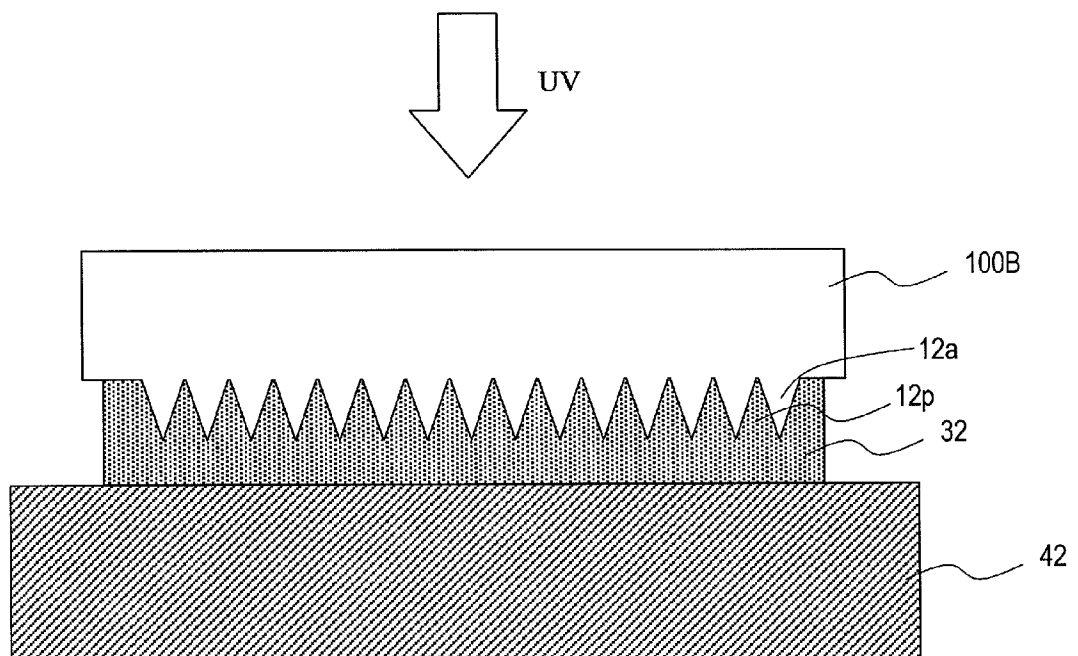
[図7]



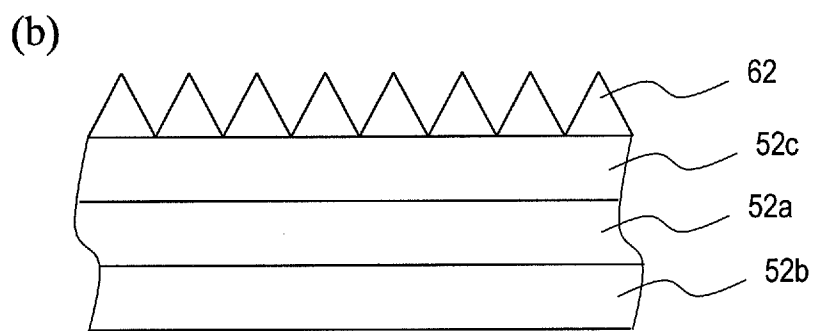
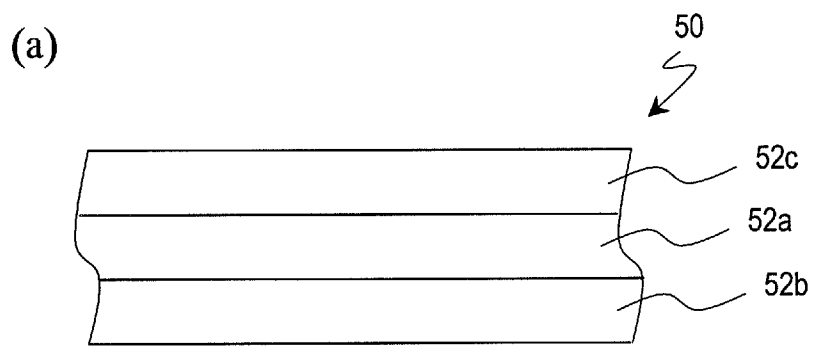
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D11/04(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29C33/42(2006.01)i, C25D11/12(2006.01)i, C25D11/24(2006.01)i, G02B1/11(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)

C25D11/04, B29C33/38, B29C33/42, C25D11/12, C25D11/24, G02B1/11

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y A	JP 2007-307752 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 November 2007 (29.11.2007), paragraphs [0015], [0085] (Family: none)	1, 3-9, 14 2, 10-13
Y A	JP 53-103754 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 09 September 1978 (09.09.1978), examples 14, 5 & IT 7848102 D0 & DE 2807413 A & FR 2381322 A & AU 3339878 A & US 4190321 A & US 4252843 A & CA 1106668 A & GB 1597646 A & IT 1104102 B	1, 3-9, 14 2, 10-13

☒ 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
21 April, 2010 (21.04.10)

Date of mailing of the international search report
11 May, 2010 (11.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000358

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 60-77317 A (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), 01 May 1985 (01.05.1985), entire text & NL 8303183 A & EP 138251 A1 & US 4717457 A	1, 3-9, 14 2, 10-13
Y A	JP 2008-197217 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0021] to [0035] (Family: none)	3, 7-9 2, 10-13
A	JP 2001-138300 A (Canon Inc.), 22 May 2001 (22.05.2001), paragraphs [0001], [0035] & US 6610463 B1 & US 2004/0001964 A1	2
A	JP 2-57690 A (NKK Corp.), 27 February 1990 (27.02.1990), claims & EP 362535 A1 & US 5002838 A & KR 10-1992-0000534 B	2
A	JP 2008-223073 A (Osaka Industrial Promotion Organization), 25 September 2008 (25.09.2008), claims (Family: none)	10-13
A	JP 2008-98532 A (Nichicon Corp.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims (Family: none)	10-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D11/04(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29C33/42(2006.01)i, C25D11/12(2006.01)i, C25D11/24(2006.01)i, G02B1/11(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. C25D11/04, B29C33/38, B29C33/42, C25D11/12, C25D11/24, G02B1/11

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y A	JP 2007-307752 A (旭硝子株式会社) 2007. 11. 29, 【0 0 1 5】, 【0 0 8 5】 (ファミリーなし)	1, 3-9, 14 2, 10-13
Y A	JP 53-103754 A (ミネソタ・マイニング・アンド・マニユファクチュアリング・コンパニー) 1978. 09. 09, 実施例 1 4, 実施例 5 & IT 7848102 D0 & DE 2807413 A & FR 2381322 A & AU 3339878 A & US 4190321 A & US 4252843 A & CA 1106668 A & GB 1597646 A & IT 1104102 B	1, 3-9, 14 2, 10-13

☒ 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

2 1 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 0

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)

瀧口 博史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 0 3 2

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
Y A	JP 60-77317 A (エヌ・ベー・フィリツプス・フルーイランペンファアブリケン) 1985.05.01, 全文 & NL 8303183 A & EP 138251 A1 & US 4717457 A	1, 3-9, 14 2, 10-13
Y A	JP 2008-197217 A (三菱レイヨン株式会社) 2008.08.28, 【0021】 - 【0035】 (ファミリーなし)	3, 7-9 2, 10-13
A	JP 2001-138300 A (キヤノン株式会社) 2001.05.22, 【0001】, 【0035】 & US 6610463 B1 & US 2004/0001964 A1	2
A	JP 2-57690 A (日本鋼管株式会社) 1990.02.27, 特許請求の範囲 & EP 362535 A1 & US 5002838 A & KR 10-1992-0000534 B	2
A	JP 2008-223073 A (財団法人大阪産業振興機構) 2008.09.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10-13
A	JP 2008-98532 A (ニチコン株式会社) 2008.04.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10-13