

(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
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/176794 A1

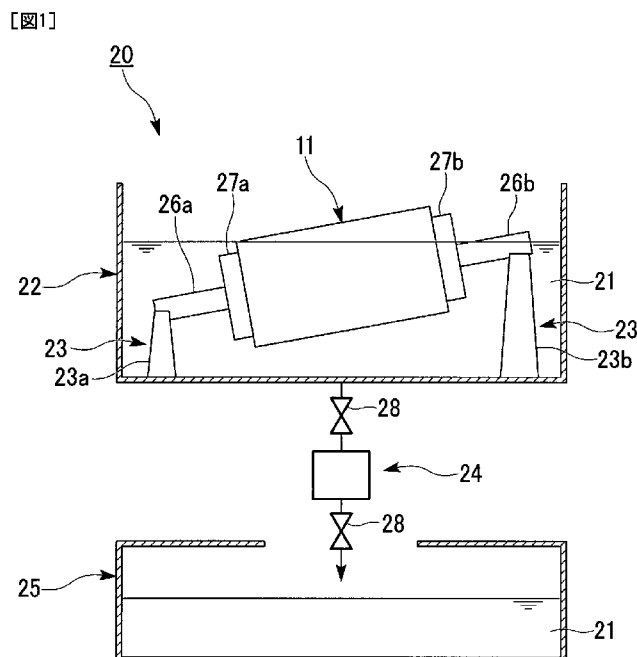
- (51) 国際特許分類:
B29C 59/04 (2006.01) *B29L 7/00* (2006.01)
B29C 33/38 (2006.01) *B29L 11/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065711
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 20 日(20.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-138300 2011 年 6 月 22 日(22.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目
1 番 1 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): 牧 徳宝
(MAKI Tokuhō) [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生産技
術研究所内 Hiroshima (JP). 鎌田 正俊(KAMATA
Masatoshi) [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生産技術研
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,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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
(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: METHOD FOR PRODUCING ROLLED METAL MOLDS AND METHOD FOR PRODUCING ARTICLES HAVING MICROCONTOUR STRUCTURES ON SURFACES THEREOF

(54) 発明の名称: ロール状金型の製造方法、および微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法



(57) Abstract: A method for producing rolled metal molds comprising: an immersion process of immersing the rolled metal mold body in a processing agent; a first withdrawal process of exposing a portion of the metal mold body from the liquid surface of the processing agent with the central axis of the metal mold body inclined with respect to the horizontal plane; a second withdrawal process of moving the metal mold body and the liquid surface of the processing agent relative to each other while maintaining a meniscus between the exposed portion of the metal mold body and the liquid surface of the processing agent and further exposing the metal mold body; and a third withdrawal process of withdrawing the entire metal mold body from of the processing agent with the central axis of the metal mold body inclined with respect to the horizontal plane. In the third withdrawal process, the central axis of the metal mold body is inclined 0.6° or more when the processing agent is an organic solvent solution, and the central axis of the metal mold body is inclined 2° or more when the processing agent is an aqueous solution.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/176794 A1



ロール状の金型本体を処理剤に浸漬させる浸漬工程と、金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で金型本体の一部を処理剤の液面から露出させる第1の取り出し工程と、金型本体の露出した部分と処理剤の液面との間にメニスカスを維持した状態で金型本体と処理剤の液面とを相対的に移動させ、金型本体をさらに露出させる第2の取り出し工程と、金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で金型本体の全てを処理剤から取り出す第3の取り出し工程とを有し、第3の取り出し工程において、処理剤が有機溶剤液の場合は金型本体の中心軸を 0.6° 以上傾斜させ、処理剤が水溶液の場合は金型本体の中心軸を 2° 以上傾斜させるロール状金型の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

ロール状金型の製造方法、および微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ロール状金型の製造方法、および微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法に関する。

本願は、2011年06月22日に、日本に出願された特願2011-138300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] 可視光波長以下の周期の微細凹凸構造を表面に有する光学フィルム等の物品は、反射防止機能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（M o t h - E y e）構造と呼ばれる微細凹凸構造は、空気の屈折率から材料の屈折率に連続的に増大していくことで有効な反射防止機能を発現することが知られている。

[0003] 微細凹凸構造を表面に有する光学フィルムの製造方法としては、基材フィルム（被転写体）の表面に、金型表面に形成された微細凹凸構造を転写するインプリント法が挙げられる。該インプリント法としては、例えば、下記の方法が知られている。

[0004] 複数の細孔を有する陽極酸化アルミナが外周面に形成されたロール状金型と、透明な基材フィルムとの間に、紫外線硬化性樹脂が介在した状態で、紫外線硬化性樹脂に紫外線を照射し、紫外線硬化性樹脂を硬化させて、陽極酸化アルミナの細孔が反転した複数の凸部を表面に有する硬化樹脂層を形成し、該硬化樹脂層とともに基材フィルムをロール状金型から剥離する光インプリント法。

[0005] また、上記インプリント法で用いるロール状金型の製造方法としては、例えば、ロール状のアルミニウム基材を電解液中で陽極酸化して、アルミニウ

ム基材の外周面に、複数の細孔を有する陽極酸化アルミナを形成する工程と、該細孔の径を拡大させる工程とを繰り返し行う方法がある。

[0006] 上記方法により製造されたロール状金型は、通常、微細凹凸構造が形成された側の表面の離型性を向上させるために、処理剤によってさらに処理される。

離型性を向上させるための金型の表面処理方法として、例えば金型をフッ素樹脂系潤滑処理剤に浸漬させ、金型表面にフッ素系樹脂の被覆層を設ける金型の表面処理方法が知られている（例えば特許文献 1 参照）。特許文献 1 によれば、被加工物である金型を上下動させることによって、フッ素樹脂系潤滑処理剤を収容した処理槽内に金型を浸漬および取り出して、金型を表面処理している。

[0007] フッ素樹脂系潤滑処理剤は、通常、被覆層を形成するフッ素樹脂と、該フッ素樹脂を溶解するための希釈剤とを含み、金型表面に付着したフッ素樹脂系潤滑処理剤の希釈剤が揮発することで、金型表面にフッ素樹脂の被覆層が形成される。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平 8－2 6 7 4 6 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ところで、特許文献 1 に記載の表面処理方法（フッ素樹脂系潤滑処理剤を収容した処理槽に金型を浸漬させた後、処理槽から金型を取り出して金型を表面処理する方法）を用いてロール状金型を表面処理する場合は、ロール状金型の中心軸を鉛直または水平にしてロール状金型を上下動させて、処理槽への浸漬および処理槽からの取り出しを行う。

[0010] しかしながら、ロール状金型の中心軸を鉛直にして表面処理する場合、フッ素樹脂系潤滑処理剤に浸漬させた状態から取り出すまでに時間がかかると

いった問題があった。特にロール状金型の全長が長い場合には、上記の問題が顕著となる。加えて、処理槽も深くする必要があり、大型の設備が必要となる。

また、短時間でロール状金型を取り出すと、表面処理が不均一となり、被覆斑が生じやすかった。

[0011] 一方、ロール状金型の中心軸を水平にして表面処理する場合、鉛直にする場合に比べて、フッ素樹脂系潤滑処理剤に浸漬させた状態からロール状金型を短時間で取り出すことができる。

しかし、ロール状金型がフッ素樹脂系潤滑処理剤の液面から引き離される際に、フッ素樹脂系潤滑処理剤の液滴が、水平状態のロール状金型表面の最下部（重力方向を基準としたときの最下部）全体に残ってしまう。液滴が残った箇所はフッ素樹脂が他の部位に比べ厚塗りの状態になり、図5に示すように、ロール状金型50の表面に1本筋のシミSが発生するといった問題点があった。なお、図5は、表面処理後のロール状金型50の中心軸を180度回転させたときの斜視図である。

シミ発生メカニズムは以下の通りである。フッ素樹脂を溶解する希釈剤は揮発性であるが、フッ素樹脂自身は揮発しないため、水平状態のロール状金型表面の最下部に表面張力で残存している希釈剤が揮発した際、希釈剤中のフッ素樹脂が凝集して最下部全体にシミとして残る。

[0012] ロール状金型の表面に形成された微細凹凸構造の転写は、例えばロールtoロール法にて継ぎ目無く行われる。ロールtoロール法の特徴は、金型の全長が長いほど、大面積で且つ継ぎ目の無い転写が行え、生産性が高いことにある。ロールtoロール法の転写の場合、金型表面の全面を使用するのではなく、金型からの樹脂のはみ出しを防ぐために、図5に示すように金型の端部の表面（非転写部52）は転写に使用されず、中央部の表面（転写部53）が転写に使用される。

図5に示すように、ロール状金型50の表面に1本筋のシミSが発生すると、転写部53にもシミが存在することになるため、このシミSの模様が成

形品に転写されてしまい、製品の欠陥となる。特にナノメートルオーダーの凹凸構造を転写するロール状金型の場合には、上記の問題が顕著となる。

[0013] なお、ロール状金型の中心軸を鉛直にして表面処理する場合も、フッ素樹脂系潤滑処理剤の液滴が、鉛直状態のロール状金型表面の最下部（重力方向を基準としたときの最下部）全体に残り、フッ素樹脂の被覆層の厚み斑によるシミが発生する場合がある。この場合、シミはロール状金型の一方向の端部の縁部にリング状に発生する。

しかし、上述したように、金型の端部の表面（非転写部）は転写に使用されないので、端部の縁部にリング状にシミが発生しても、このシミの模様が成形品に転写される恐れはない。

[0014] 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、全長が長いロール状金型を表面処理する場合でも、ロール状金型表面の転写部でのシミの発生を抑制しつつ、短時間で均一に表面処理できるロール状金型の製造方法、および微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、以下の態様を有する。

（１） ロール状の金型本体の表面が処理剤で処理されたロール状金型を製造する方法であって、前記金型本体を前記処理剤に浸漬させる浸漬工程と、前記金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、前記金型本体の一部を前記処理剤の液面から露出させる第１の取り出し工程と、前記金型本体の露出した部分と前記処理剤の液面との間にメニスカスを維持した状態で、前記金型本体と前記処理剤の液面とを相対的に移動させ、前記金型本体を前記処理剤の液面からさらに露出させる第２の取り出し工程と、前記金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、前記金型本体の全てを前記処理剤から取り出す第３の取り出し工程とを有し、前記処理剤が有機溶剤液であり、前記第３の取り出し工程において、前記金型本体の中心軸を水平面に対して 0.6° 以上傾斜させる、ロール状金型の製造方法。

[0016] （２） ロール状の金型本体の表面が処理剤で処理されたロール状金型を製

造する方法であって、前記金型本体を前記処理剤に浸漬させる浸漬工程と、前記金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、前記金型本体の一部を前記処理剤の液面から露出させる第1の取り出し工程と、前記金型本体の露出した部分と前記処理剤の液面との間にメニスカスを維持した状態で、前記金型本体と前記処理剤の液面とを相対的に移動させ、前記金型本体を前記処理剤の液面からさらに露出させる第2の取り出し工程と、前記金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、前記金型本体の全てを前記処理剤から取り出す第3の取り出し工程とを有し、前記処理剤が水溶液であり、前記第3の取り出し工程において、前記金型本体の中心軸を水平面に対して2°以上傾斜させる、ロール状金型の製造方法。

[0017] (3) 前記第1の取り出し工程、第2の取り出し工程、および第3の取り出し工程において、前記金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させる、(1)または(2)に記載のロール状金型の製造方法。

(4) 前記浸漬工程の前に、前記金型本体の表面に微細凹凸構造を形成する微細凹凸構造形成工程をさらに有する、(1)～(3)のいずれか一項に記載のロール状金型の製造方法。

(5) 前記微細凹凸構造は、陽極酸化処理により形成される、(4)に記載のロール状金型の製造方法。

(6) (4)または(5)に記載のロール状金型の製造方法により得られた、ロール状金型の表面の微細凹凸構造を物品本体の表面に転写する転写工程を有する、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、全長が長いロール状金型を表面処理する場合でも、ロール状金型表面の転写部でのシミの発生を抑制しつつ、短時間で均一に表面処理できるロール状金型の製造方法、および微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に用いる表面処理装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]本発明により得られたロール状金型の一例を模式的に示す斜視図である。

[図3]本発明により得られたロール状金型を備えた、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。

[図4]本発明により得られた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5]従来の方法により得られた表面処理後のロール状金型の一例を模式的に示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下本発明を詳細に説明する。

なお、本発明において、「(メタ)アクリレート」は「アクリレートおよび/またはメタクリレート」を、「(メタ)アクリロイル基」は「メタクリロイル基および/またはアクリロイル基」をそれぞれ意味する。

また、「活性エネルギー線」とは、電子線、紫外線、可視光線、プラズマ、赤外線などの熱線等を意味する。

[0021] 「ロール状金型の製造方法」

本発明のロール状金型の製造方法は、ロール状の金型本体の表面が処理剤で処理されたロール状金型を製造する方法である。

本発明のロール状金型の製造方法は、浸漬工程と、第1の取り出し工程と、第2の取り出し工程と、第3の取り出し工程とを有する。

前記ロール状金型の製造方法は、浸漬工程の前に、金型本体の表面に微細凹凸構造を形成する微細凹凸構造形成工程（本体作製工程）をさらに有していてもよい。

以下、各工程について説明する。なお、本明細書において、浸漬工程と、第1の取り出し工程と、第2の取り出し工程と、第3の取り出し工程とを総称して「表面処理工程」という。

[0022] <微細凹凸構造形成工程（本体作製工程）>

微細凹凸構造形成工程（本体作製工程）は、金型基材の表面に微細凹凸構

造が形成されたロール状の金型本体を作製する工程である。

金型基材の材質としては、純アルミニウム、アルミニウム合金等、一般に金型として用いることができる材質が挙げられる。金型基材の形状は、ロール状である。

[0023] 金型本体の作製方法としては特に限定されないが、例えば干渉レーザーを用いた方法、陽極酸化（陽極酸化処理）を利用した方法などが挙げられる。特に、シームレスでロール状の金型本体を簡便に製造できるという点で、微細凹凸構造は陽極酸化を利用し、アルミニウム基材の表面に複数の細孔（凹部）を有する陽極酸化アルミナ（アルミニウムの多孔質の酸化皮膜：アルマイト）を形成する方法により形成されることが好ましい。

[0024] 表面に陽極酸化アルミナを有する金型本体は、例えば下記（a）～（e）工程を経て製造できる。

（a）ロール状のアルミニウム基材を電解液中、定電圧下で陽極酸化して酸化皮膜を形成する工程。

（b）酸化皮膜の少なくとも一部を除去し、陽極酸化の細孔発生点を形成する工程。

（c）ロール状の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）前記（c）工程と（d）工程を繰り返し行う工程。

[0025] （a）工程：

（a）工程では、ロール状のアルミニウム基材を電解液中、定電圧下で陽極酸化して酸化皮膜を形成する。アルミニウム基材を陽極酸化すると、細孔を有する酸化皮膜が形成される。

アルミニウム基材の純度は、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。アルミニウム基材の純度が低いと、陽極酸化した時に、不純物の偏析により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、リン酸等が挙げられる。

[0026] シュウ酸を電解液として用いる場合；

シュウ酸の濃度は、0.7 M以下が好ましい。シュウ酸の濃度が0.7 M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30～60 Vの時、周期が100 nm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。

[0027] 硫酸を電解液として用いる場合；

硫酸の濃度は0.7 M以下が好ましい。硫酸の濃度が0.7 M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25～30 Vの時、周期が63 nm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℃以下がよりに好ましい。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。

[0028] (b) 工程：

(b) 工程では、(a) 工程で形成された酸化皮膜の少なくとも一部を除去し、陽極酸化の細孔発生点を形成する。陽極酸化の細孔発生点を形成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。

[0029] (c) 工程：

(c) 工程では、酸化皮膜の少なくとも一部を除去したアルミニウム基材を電解液中、再度陽極酸化し、細孔発生点に円柱状の細孔を有する酸化皮膜を形成する。

陽極酸化は、(a) 工程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。

[0030] (d) 工程：

(d) 工程では、(c) 工程で形成された酸化皮膜の細孔の径を拡大させる処理（以下、「細孔径拡大処理」という。）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。

[0031] (e) 工程：

(e) 工程では、(c) 工程の陽極酸化と、(d) 工程の細孔径拡大処理を繰り返す。すると、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を有する陽極酸化アルミナが形成され、アルミニウム基材の表面に陽極酸化アルミナを有するロール状の金型本体が得られる。

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製造された微細凹凸構造の反射率低減効果は不十分となる場合がある。

[0032] このようにして作製された金型本体の表面には、細孔（凹部）が複数形成され、凹凸構造が構成される。凹凸構造の凹部の形状としては、円錐状・釣鐘状・先鋭状など、深さ方向と直交する方向の凹部の断面積が最表面から深さ方向に連続的または階段状に減少する形状が好ましい。

[0033] 凹凸構造の隣り合う凹部の平均間隔は400nm以下が好ましく、250

n m以下がより好ましい。隣り合う凹部の平均間隔が400 n mより大きいと可視光を散乱するため、ロール状金型を用いて微細凹凸構造を転写した成形体を反射防止物品として使用する場合、透明性が低下する場合がある。

また、凹部の平均深さは、80～500 n mが好ましく、120～400 n mがより好ましく、150～300 n mが特に好ましい。

[0034] <表面処理工程>

表面処理工程は、金型本体の表面を処理剤で処理する工程である。浸漬工程の前に微細凹凸構造形成工程（本体作製工程）を行う場合、表面処理工程は該本体作製工程で得られた金型本体の微細凹凸構造が形成された表面を処理剤で処理する工程である。

金型本体を表面処理することで、ロール状金型の微細凹凸構造を転写する際に、転写に用いる樹脂材料が微細凹凸構造の凹部に詰まるのを抑制できる。特に、表面にナノメートルオーダーの微細な凹凸構造が形成されたロール状金型を転写に用いる場合には、一旦、樹脂材料が凹部に詰まると除去しにくくなるので、金型本体を表面処理しておく。

[0035] 表面処理工程は、浸漬工程と、第1の取り出し工程と、第2の取り出し工程と、第3の取り出し工程とで構成される。

本発明に係る方法においては、金型本体を処理剤に浸漬させた後、該処理剤から金型本体を取り出して、金型本体の表面を処理剤で処理する。浸漬工程の前に微細凹凸構造形成工程（本体作製工程）を行う場合は、本体作製工程で得られた金型本体を処理剤に浸漬させた後、該処理剤から金型本体を取り出して、金型本体の微細凹凸構造が形成された表面を潤滑処理剤で処理する。

なお、金型本体を表面処理する前に、表面状態を清浄な状態にしておくことが好ましく、特にシミ、異物等の付着がある場合は、これらを除去しておくのが好ましい。

以下、表面処理工程について詳細に説明する。

[0036] （処理剤）

処理剤としては、例えば潤滑処理剤が挙げられ、具体的にはフッ素系樹脂やリン酸エステル化合物などが挙げられる。

処理剤としては、フッ素系樹脂が有機溶剤からなる希釈剤に溶解したフッ素樹脂系潤滑処理剤等の有機溶剤液、リン酸エステル化合物が水に溶解したリン酸エステル系潤滑処理剤等の水溶液などを用いるのが好ましい。

[0037] フッ素樹脂系潤滑処理剤としては、金型本体の表面に存在する官能基（A）と反応し得る官能基（B）を有する処理剤が挙げられる。

ここで、官能基（A）とは、金型本体の表面に存在する官能基のことであり、フッ素樹脂系潤滑処理剤が有している反応性の官能基（B）と反応して、化学結合を形成し得る基を意味する。

官能基（A）としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、エポキシ基、エステル基等が挙げられ、フッ素樹脂系潤滑処理剤が反応性の官能基（B）として有することが多い加水分解性シリル基との反応性がよい点から、水酸基が特に好ましい。

[0038] 前述した金型基材がもともと官能基（A）を有していれば、金型本体の表面に官能基（A）が存在する。なお、フッ素樹脂系潤滑処理剤で処理される表面が陽極酸化アルミナの場合、官能基（A）は水酸基である。

[0039] 金型本体の前記微細凹凸構造が形成された側の表面に官能基（A）が存在しない場合は、例えば下記の方法（１）、方法（２）等によって官能基（A）を導入してもよい。

方法（１）：金型本体の微細凹凸構造が形成された側の表面をプラズマ処理することによって、該表面に官能基（A）を導入する方法。

方法（２）：金型本体の微細凹凸構造が形成された側の表面を、官能基（A）またはその前駆体を有する化合物（シランカップリング剤等）で処理することによって、該表面に官能基（A）を導入する方法。

[0040] 官能基（B）とは、官能基（A）と反応して化学結合を形成し得る基または該基に容易に変換し得る基を意味する。

官能基（A）が水酸基の場合、官能基（B）としては、加水分解性シリル

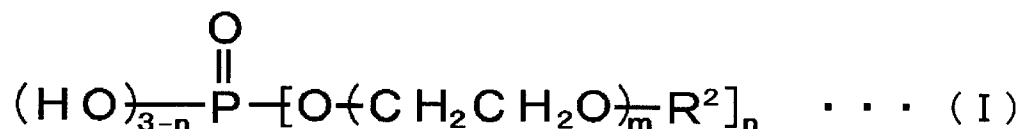
基、シラノール基、チタン原子もしくはアルミニウム原子を含む加水分解性基等が挙げられ、水酸基との反応性がよい点から、加水分解性シリル基またはシラノール基が好ましい。加水分解性シリル基とは、加水分解によってシラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）を生成する基であり、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ （ R^1 はアルキル基である。）、 $\text{Si}-\text{X}$ （ X はハロゲン原子である。）等が挙げられる。

[0041] フッ素樹脂系潤滑処理剤の具体例としては、例えば官能基（B）を有するフッ素樹脂、官能基（B）を有するフッ素化合物等が挙げられ、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、例えば、フルオロアルキルシラン、信越化学工業社製の「KBM-7803」、ダイキン工業社製の「オプツール」シリーズ（例えば「オプツールDSX」など）、住友スリーエム社製の「ノベックEGC-1720」などが挙げられる。なお、「オプツール」シリーズを用いる場合は、「オプツールDSX」単体で使用したり、「オプツールDSX」を希釈剤（例えばダイキン工業社製の「オプツールHD-ZV」）にて希釈させて使用したりする。

[0042] 一方、リン酸エステル化合物としては、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル化合物を用いることが好ましく、下記一般式（I）で表される少なくとも1種のポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル化合物が特に好ましい。

[0043] [化1]



[0044] 式（I）中、 R^2 はアルキル基を示し、 m は1～20であり、 n は1～3である。

R^2 はの炭素数は3～18のアルキル基が好ましい。

m はエチレンオキサイドの平均付加モル数を示し、1～10が好ましい。

[0045] 一般式（１）で表されるポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル化合物は、モノエステル体、ジエステル体、トリエステル体の何れであってもよい。また、ジエステル体又はトリエステル体である場合、１分子中の複数のポリオキシエチレンアルキル残基は、それぞれ異なってもよい。

[0046] 一般式（１）で表されるポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル化合物の市販品としては、例えば、城北化学工業社製の「ＪＰ－５０６Ｈ」、アクセル社製のモールドウイズ（登録商標）シリーズの「ＩＮＴ－１８５６」、日光ケミカルズ社製の「ＴＤＰ－１０」、「ＴＤＰ－８」、「ＴＤＰ－６」、「ＴＤＰ－２」、「ＤＤＰ－１０」、「ＤＤＰ－８」、「ＤＤＰ－６」、「ＤＤＰ－４」、「ＤＤＰ－２」、「ＴＬＰ－４」、「ＴＣＰ－５」、「ＤＬＰ－１０」などが挙げられる（以上、全て商品名）。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。

[0047] リン酸エステル化合物の濃度は、金型の離型性を確保できる濃度であればよい。リン酸エステル化合物の濃度は、潤滑処理剤の溶液中、０．００１～１０質量％が好ましく、０．０１～１質量％がより好ましく、０．０５～０．５質量％がさらに好ましい。また、潤滑処理剤は、取り扱い性を改善する目的で、消泡剤等を含んでもよい。

[0048] （処理剤への浸漬（浸漬工程））

浸漬工程は、金型本体を処理剤に浸漬させる工程である。

金型本体を処理剤へ浸漬させる方法の一例について、図１を参照しながら以下に示すが、本発明は以下の方法に限定されない。

なお、以下に説明する浸漬工程および第１～第３の取り出し工程は、処理剤として潤滑処理剤を用いた場合の例である。

[0049] 図１は、本発明に用いる表面処理装置の一例を示す概略構成図である。この例の表面処理装置２０は、潤滑処理剤２１を収容する処理槽２２と、処理槽２２内に設置された、金型本体１１を傾斜させて支持する傾斜機構２３と、潤滑処理剤２１を処理槽２２の底部から抜液する抜液手段２４と、処理槽２２から抜液された潤滑処理剤２１を受取る受取槽２５とを備える。

[0050] この例の処理槽 22 には、その周囲に外堀のような構造を有する外槽（図示略）が隣接して備えられており、処理槽 22 からあふれ出た潤滑処理剤 21 を外槽が受け止めることができるようになっている。さらに、外槽と処理槽 22 は配管により接続されており、外槽に溜まった潤滑処理剤 21 を循環ポンプ（図示略）により処理槽 22 に供給できるようになっている。

[0051] 傾斜機構 23 は、一对の支持部材 23 a, 23 b で構成され、シャフト 26 a, 26 b が取り付け可能になっている。支持部材 23 a, 23 b は個々に高さを調節でき、金型本体 11 の中心軸の傾斜角度を調整できるようになっている。

シャフト 26 a, 26 b の一端には、金型本体 11 にシャフト 26 a, 26 b を装着させるための装着部材 27 a, 27 b が設けられている。

[0052] 表面処理装置 20 に金型本体 11 を配置する方法としては特に制限されないが、例えば金型本体 11 の両端に装着部材 27 a, 27 b を介してシャフト 26 a, 26 b を装着し、金型本体 11 の傾斜角度（中心軸と水平面のなす角度）を調整した後、予め個々に高さを調節しておいた支持部材 23 a, 23 b にシャフト 26 a, 26 b を取り付け、金型本体 11 を傾斜機構 23 にセットする。このとき、処理槽 22 には、潤滑処理剤 21 は供給されていない。

[0053] 金型本体 11 を傾斜機構 23 にセットした後、処理槽 22 に潤滑処理剤 21 を供給して、金型本体 11 を潤滑処理剤 21 に浸漬させる。

潤滑処理剤 21 の供給は、まず外槽（図示略）へ潤滑処理剤 21 を供給し、外槽から処理槽 22 へ循環ポンプ（図示略）を用いて潤滑処理剤 21 を処理槽 22 へ供給する。潤滑処理剤 21 は、処理槽 22 の底部から供給されるのが好ましい。

また、外槽から潤滑処理剤 21 を供給する際は、処理槽 22 に蓋を被せてもよい。蓋を被せることにより、潤滑処理剤 21 の供給に伴う、金型本体 11 の表面への飛び散りを防ぐことができ、これに起因する金型表面のシミを抑制することができる。

[0054] 外槽から処理槽 2 2 へ循環ポンプで潤滑処理剤 2 1 を供給し続けると、潤滑処理剤 2 1 は処理槽 2 2 から外槽へあふれ出し（オーバーフロー）、再び外槽から循環ポンプで処理槽 2 2 へ供給される。このように外槽はオーバーフローの受槽と潤滑処理剤 2 1 を処理槽 2 2 へ供給するためのバッファ槽としての役割がある。

[0055] ところで、処理槽 2 2 から外槽へ潤滑処理剤 2 1 がオーバーフローするときに、表面処理装置 2 0 の各部材（処理槽 2 2 や配管など）、潤滑処理剤 2 1、および金型本体 1 1 などに由来するパーティクル、ゴミ等の異物も外槽へ持ち込まれることがある。

従って、外槽から潤滑処理剤 2 1 を供給する際は、フィルター（図示略）を通して潤滑処理剤 2 1 を濾過してから、処理槽 2 2 へ供給するのが好ましい。濾過を行うことで、異物が除去され、清浄な潤滑処理剤 2 1 を処理槽 2 2 へ供給することができる。

また、オーバーフローさせることで液面に浮いた異物を処理槽 2 2 から除去する効果が得られる。特に、液面に浮遊する異物は、表面処理工程の後に金型を乾燥させる際に金型表面に付着することが多く、特にナノメートルオーダーの凹凸構造を転写する金型の場合には金型表面の異物は顕著な問題となる。

[0056] このような観点から、循環ポンプの接液部や配管、槽、治具類など、潤滑処理剤 2 1 と接触する部材は、異物を発生させにくい材質であることが望まれ、耐溶剤性を有する材質が好ましく、具体的には S U S、アルミ、銅等の金属類やフッ素系樹脂等が適している。

また、同じ理由で、循環ポンプは摺動部によるパーティクル発生が少ないものが好ましい。

また、フィルターは異物を濾過させるために、目の細かいものほど好ましい。フィルター孔は、好ましくは孔径 0. 4 5 μ m 以下であり、より好ましくは孔径 0. 2 μ m 以下である。

[0057] 金型本体 1 1 を潤滑処理剤 2 1 に浸漬させるときの浸漬温度は、処理槽 2

2内からの揮発を抑制するために、0℃以上、50℃以下が好ましい。

また、浸漬時間は特に限定されないが、例えば潤滑処理剤21として前述したダイキン工業社製の「オブツール」シリーズを用いる場合は、5分以上が好ましい。

[0058] なお、金型本体の潤滑処理剤への浸漬方法は、上述した方法に限定されない。例えば、シャフト26a、26bを装着した金型本体11を支持部材23a、23bに取り付けた後で、支持部材23a、23bの高さを個々に調節して、金型本体11の傾斜角度を調整してもよい。この場合、傾斜角度の調整は、処理槽22に潤滑処理剤21を供給する前でもよいし、供給した後（例えば金型本体11を潤滑処理剤21から取り出すとき）でもよい。

また、上述した方法では、表面処理装置20の傾斜機構23に金型本体11をセットした後で潤滑処理剤21を処理槽22に供給しているが、処理槽22に潤滑処理剤21が収容された状態で、傾斜機構23に金型本体11をセットしてもよい。

[0059] （処理剤からの取り出し（第1～第3の取り出し工程））

処理剤からの金型本体の取り出しは、第1の取り出し工程、第2の取り出し工程、第3の取り出し工程を順に経て行われる。

[0060] 第1の取り出し工程は、金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、金型本体の一部を潤滑処理剤の液面から露出させる工程である。

第1の取り出し工程では、金型本体の中心軸が水平となった状態のときの金型本体の周面における最上部（重力方向を基準とした場合の最上部）の少なくとも一部を潤滑処理剤の液面から露出させることが好ましく、最上部の全てを潤滑処理剤の液面から露出させることがより好ましい。

[0061] 第1の取り出し工程における金型本体の傾斜角度、すなわち金型本体の中心軸と水平面のなす角度については特に制限されないが、潤滑処理剤が有機溶剤液である場合は、金型本体の中心軸を水平面に対して0.6°以上傾斜させることが好ましい。傾斜角度が0.6°以上であれば、金型本体が潤滑処理剤液面から引き離される際の液残りが、金型本体の一方の端部の表面の

一箇所に集中しやすくなり、詳しくは後述するが、図2に示す転写部13にシミが発生するのを効果的に防止できる。

潤滑処理剤が有機溶剤液である場合の傾斜角度の上限値については特に制限されないが、金型本体の全長が長くなるほど傾斜角度は小さい方が好ましく、例えば45°以下が好ましく、10°以下がより好ましく、5°以下がさらに好ましい。傾斜角度が45°以下であれば、金型本体を傾斜させた状態で金型本体を浸漬させるために必要な潤滑処理剤の液量を低減することができる。

[0062] 一方、潤滑処理剤が水溶液である場合は、金型本体の中心軸を水平面に対して2°以上傾斜させることが好ましい。傾斜角度が2°以上であれば、金型本体が潤滑処理剤液面から引き離される際の液残りが、金型本体の一方の端部の表面の一箇所に集中しやすくなり、図2に示す転写部13にシミが発生するのを効果的に防止できる。

潤滑処理剤が水溶液である場合の傾斜角度の上限値については特に制限されないが、金型本体の全長が長くなるほど傾斜角度は小さい方が好ましく、例えば45°以下が好ましく、10°以下がより好ましく、5°以下がさらに好ましい。傾斜角度が45°以下であれば、金型本体を傾斜させた状態で金型本体を浸漬させるために必要な潤滑処理剤の液量を低減することができる。

[0063] 第2の取り出し工程は、第1の取り出し工程により潤滑処理剤の液面から露出した、金型本体の露出した部分と潤滑処理剤の液面との間にメニスカスを維持した状態で、金型本体と潤滑処理剤の液面とを相対的に移動させ、金型本体を処理剤の液面からさらに露出させる工程である。

第2の取り出し工程では、金型本体の中心軸が水平となった状態のときの金型本体の周面における最下部（重力方向を基準とした場合の最下部）が潤滑処理剤の液面から露出する直前まで、金型本体を潤滑処理剤の液面から露出させることが好ましい。

[0064] ここで、「メニスカス」とは、金型本体の表面と、この表面に触れている

潤滑処理剤とで形成される、潤滑処理剤の凹状に湾曲した液面のことである。

メニスカスが維持された状態で金型本体と潤滑処理剤の液面とを相対的に移動させると、潤滑処理剤が金型本体の表面に均一に付着しつつ、潤滑処理剤が金型本体から離れた部分から徐々に乾燥していき、均一に表面処理されたロール状金型が得られる。

[0065] 金型本体と潤滑処理剤の液面とを相対的に移動させる方法としては、例えば、傾斜した金型本体を固定した状態で潤滑処理剤を処理槽から抜液する方法、傾斜した金型本体をそのまま鉛直上向きに移動させて潤滑処理剤から引き上げる方法、潤滑処理剤を処理槽から抜液しつつ、傾斜した金型本体をそのまま鉛直上向きに移動させる方法等が挙げられる。これらの中でも、メニスカスの状態を安定して維持でき、かつ表面処理装置を簡易化できる点で、傾斜した金型本体を固定した状態で潤滑処理剤を処理槽から抜液する方法が好ましい。

[0066] 第2の取り出し工程において、金型本体と潤滑処理剤の液面は、メニスカスが維持される範囲内の速度で相対的に移動させる。第2の取り出し工程において、メニスカスが維持されない速度で金型本体と潤滑処理剤の液面とを相対的に移動させると、表面処理が不均一となり、金型本体の表面にメニスカスの分断によって生じた液残りが発生し、これが凝集してシミとして残ることとなる。

ここで、「メニスカスが分断される」とは、金型本体の表面にメニスカスから分断した、視認可能な液滴等が金型本体の転写部表面に発生することである。一方、「メニスカスが維持された状態」とは、潤滑処理剤の液面から引き上げられた金型本体の転写部に、視認されるような液滴が存在しない状態のことを指す。

[0067] このように、メニスカスが維持されるかどうかは、主に金型本体と潤滑処理剤の液面との相対移動速度の他、金型基材の材質、潤滑処理剤の種類などによって決まる。また、この相対移動速度は、後述する金型本体の傾斜角度

によって決まる。例えば、傾斜角度が同じ場合、相対移動速度が遅くなるほど、メニスカスは維持されやすくなる。また、傾斜角度が小さいほど、メニスカスを維持しつつ相対移動速度を速くすることができる。

[0068] 潤滑処理剤としてフッ素樹脂系潤滑処理剤等の有機溶剤液を用いる場合、相対移動速度は0.03～0.3 mm/秒が好ましい。

潤滑処理剤としてリン酸エステル系潤滑処理剤等の水溶液を用いる場合、相対移動速度は0.001～0.05 mm/秒が好ましい。

[0069] 第2の取り出し工程では、金型本体の傾斜角度については特に制限されないが、第1の工程と同じ傾斜角度とすることが好ましい。

[0070] 第3の取り出し工程は、金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、金型本体の全てを潤滑処理剤から取り出す工程である。

潤滑処理剤が有機溶剤液である場合、第3の取り出し工程では金型本体の中心軸を水平面に対して0.6°以上傾斜させる。傾斜角度が0.6°以上であれば、金型本体が潤滑処理剤液面から引き離される際の液残りが、金型本体の一方の端部の表面の一箇所に集中しやすくなり、図2に示す転写部13にシミが発生するのを効果的に防止できる。

潤滑処理剤が有機溶剤液である場合の傾斜角度の上限値については特に制限されないが、取り出す際の設備の簡素化や省スペースの観点から、金型本体の全長が長くなるほど傾斜角度は小さい方が好ましく、例えば45°以下が好ましく、10°以下がより好ましく、5°以下がさらに好ましい。

[0071] 一方、潤滑処理剤が水溶液である場合は、金型本体の中心軸を水平面に対して2°以上傾斜させる。傾斜角度が2°以上であれば、金型本体が潤滑処理剤液面から引き離される際の液残りが、金型本体の一方の端部の表面の一箇所に集中しやすくなり、図2に示す転写部13にシミが発生するのを効果的に防止できる。

潤滑処理剤が水溶液である場合の傾斜角度の上限値については特に制限されないが、取り出す際の設備の簡素化や省スペースの観点から、金型本体の全長が長くなるほど傾斜角度は小さい方が好ましく、例えば45°以下が好

ましく、 10° 以下がより好ましく、 5° 以下がさらに好ましい。

[0072] 第1の取り出し工程、第2の取り出し工程、第3の取り出し工程を順に経て金型本体を潤滑処理剤から取り出すと、金型本体が傾斜しているため、金型本体が潤滑処理剤液面から引き離される際の液残りが、金型本体の一方の端部の表面の一箇所（すなわち、最後まで潤滑処理剤に触れている部分）に集中する。よって、図2に示すように、液残りに起因したシミSの発生は、ロール状金型10の端部の表面（非転写部12）の一箇所で起こり、中央部の表面（転写部13）でのシミの発生を防ぐことができる。上述したように、ロールtoロール法の転写では、ロール状金型10の中央部の表面（転写部13）が転写に使用され、端部の表面（非転写部12）は転写に使用されない。よって、非転写部12にシミSが発生しても、該シミの模様が成形品に転写される恐れはない。

なお、図2は、本発明により得られたロール状金型10の中心軸を 180° 度回転させたときの一例を示す斜視図である。

[0073] 第1の取り出し工程、第2の取り出し工程、および第3の取り出し工程では、金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させることが好ましい。全ての取り出し工程において金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させれば、金型本体の中心軸が水平となった状態のときの金型本体の周面における最上部に潤滑処理剤が液残りして液ダレ等の原因となること、潤滑処理剤の液滴が転写部12に残りシミ等の原因となること、金型本体の中心軸が水平となった状態のときの金型本体の周面における最下部に筋状のシミ等が発生することを防止することができる。

また、第1の取り出し工程、第2の取り出し工程、および第3の取り出し工程では、金型本体の表面と潤滑処理剤の液面との間にメニスカスを維持した状態で、金型本体と潤滑処理剤の液面とを相対的に移動させることが好ましい。全ての取り出し工程においてメニスカスを維持した状態で金型本体と潤滑処理剤の液面とを相対的に移動させれば、金型本体の周面における最上部の液残り、転写部12や金型本体の周面における最下部におけるシミの発

生をより効果的に防止することができる。

よって、表面処理工程では、金型本体を潤滑処理剤に浸漬させた後、金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、かつ、金型本体の表面と潤滑処理剤の液面との間にメニスカスを維持した状態で、金型本体と潤滑処理剤の液面とを相対的に移動させて、潤滑処理剤から金型本体を取り出すことが好ましい。

[0074] 金型本体を傾斜させる方法については、例えば上述したように図 1 に示す表面処理装置 20 の傾斜機構 23 を用いて傾斜させる方法が挙げられる。この他にも、例えばシャフト 26 a, 26 b に長さの異なる鎖を梁などに吊り下げる方法で、金型本体 11 を傾斜させてもよい。

[0075] また、金型本体を傾斜させるタイミングについては、潤滑処理剤に金型本体を浸漬させるときでもよいし、潤滑処理剤から取り出す前でもよい。作業性を考慮すると、例えば図 1 に示す表面処理装置 20 を用いて、潤滑処理剤への浸漬時に金型本体を傾斜させておくのが好ましい。また、潤滑処理剤への浸漬時に金型本体を傾斜させておけば、メニスカスを維持した状態で潤滑処理剤を処理槽から抜液するだけで、図 2 に示すように、転写部 13 でのシミの発生を容易に防ぐことができる。

[0076] 処理槽から潤滑処理剤を抜液する際は、例えば図 1 に示すように、抜液手段 24 を介して処理槽 22 の底部から潤滑処理剤 21 を抜液する。抜液された潤滑処理剤 21 は、受取槽 25 に回収される。

抜液方法は、メニスカスを維持した状態で抜液できるものであれば特に限定されず、自然落差抜液でもよいし、定量抜液でもよい。

[0077] 自然落差抜液は、図 1 に示すように処理槽 22 の底部にバルブ 28 を設けることで抜液が可能な方法で、構造が単純であり低コストである。自然落差抜液は、バルブ 28 の開度が一定の場合、潤滑処理剤 21 の液面の高さで抜液流量が変化する。つまり、抜液始めは潤滑処理剤 21 の液面の高さが高いため、液圧が高く、抜液流量が多い（すなわち、金型本体 11 の潤滑処理剤 21 液面に対する相対速度が速い）。対して、抜液終盤は潤滑処理剤 21 の

液面の高さが低いため、抜液流量が小さい（すなわち、金型本体 11 の潤滑処理剤 21 液面に対する相対速度が遅い）。また、潤滑処理剤 21 の液面の高さが同じでも、バルブ 28 の開度によって抜液流量を変更することが可能である。

[0078] 一方、定量抜液は、例えば定量ポンプを用いる方法があり、ポンプはポンプ入り側の液脈動が少ないものが好ましい。また、ポンプの接液部は潤滑処理剤に耐性のある材質で構成されているものが好ましく、例えば、バイトン（登録商標）、ポリ 4 フッ化エチレンなどが挙げられる。

[0079] <その他の工程>

表面処理された金型本体は、そのままロール状金型として用いることができるが、必要に応じて表面処理工程の後に、表面処理された金型本体を乾燥させてもよい（乾燥工程）。

表面処理された金型本体を乾燥させる場合は、風乾でもよいし、乾燥機等による加熱乾燥でもよい。

[0080] <作用効果>

以上説明した本発明のロール状金型の製造方法は、表面処理工程のうち、少なくとも第 1 の取り出し工程および第 3 の取り出し工程において、金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、潤滑処理剤から金型本体を取り出す。従って、金型本体の中心軸を鉛直にして表面処理する場合に比べて短時間で金型本体を潤滑処理剤から取り出すことができ、短時間での表面処理が可能となる。

また、本発明のロール状金型の製造方法は、表面処理工程のうち、少なくとも第 2 の取り出し工程において、金型本体の表面と潤滑処理剤の液面との間にメニスカスを維持した状態で、金型本体と潤滑処理剤の液面とを相対的に移動させて、潤滑処理剤から金型本体を取り出す。従って、ロール状金型表面の転写部でのシミの発生を抑制しつつ、均一に表面処理できる。よって、ロール状金型の微細凹凸構造を成形品に転写しても、シミの模様は転写されない。

前記ロール状金型の製造方法は、全長が短いロール状金型を製造する場合はもちろんのこと、全長が長いロール状金型を製造する場合にも好適であり、金型本体の中心軸を鉛直にして表面処理する場合のように処理槽を金型本体の全長に併せて深くする必要がない。

[0081] 「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、微細凹凸構造形成工程（本体作製工程）を有するロール状金型の製造方法で得られた、ロール状金型の表面に形成された複数の細孔からなる微細凹凸構造を、物品本体の表面に転写する転写工程を有する。

ロール状金型の微細凹凸構造（細孔）を転写して製造された物品は、その表面にロール状金型の微細凹凸構造の反転構造（凸部）が、鍵と鍵穴の関係で転写される。

[0082] ロール状金型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、ロール状金型と透明基材（物品本体）の間に未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を充填し、ロール状金型の微細凹凸構造に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が接触した状態で、活性エネルギー線を照射して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させた後にロール状金型を離型する方法が好ましい。これによって、透明基材の表面に、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる微細凹凸構造が形成された物品を製造できる。得られた物品の微細凹凸構造は、ロール状金型の微細凹凸構造の反転構造となる。

[0083] <物品本体>

透明基材としては、活性エネルギー線の照射を、該透明基材を介して行うため、活性エネルギー線の照射を著しく阻害しないものが好ましい。透明基材の材料としては、例えばポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、ポリメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、スチレン樹脂、ガラス等が挙げられる。

[0084] <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を用いる方法は、熱硬化性樹脂組成物を用いる方法に比べて加熱や硬化後の冷却を必要としないため、短時間で微細凹凸構造を転写することができ、量産に好適である。

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の充填方法としては、ロール状金型と透明基材の間に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を供給した後に圧延して充填する方法、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗布したロール状金型上に透明基材をラミネートする方法、あらかじめ透明基材上に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗布してロール状金型にラミネートする方法等が挙げられる。

[0085] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、重合反応性化合物と、活性エネルギー線重合開始剤とを含有する。上記の他に、用途に応じて非反応性のポリマーや活性エネルギー線ゾルゲル反応性成分が含まれていてもよく、増粘剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、溶剤、無機フィラー等の各種添加剤が含まれていてもよい。

[0086] 重合反応性化合物としては、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、反応性ポリマー等が挙げられる。

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、多官能モノマーが挙げられる。

[0087] ラジカル重合性結合を有する単官能モノマーとしては、(メタ)アクリレート誘導体(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、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート等)、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリロニトリル、スチレン誘導体 (スチレン、 α -メチルスチレン等)、(メタ) アクリルアミド誘導体 ((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、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等) 等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0088] ラジカル重合性結合を有する多官能モノマーとしては、二官能性モノマー (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、メチレンビスアクリルアミド等)、三官能モノマー(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シ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シ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)、四官能以上のモノマー(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、ジペンタエリストールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリストールペンタ(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、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート等)、二官能以上のウレタンアクリレート、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種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0089] 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。

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、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。

[0090] 活性エネルギー線重合開始剤としては、公知の重合開始剤を用いることができ、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させる際に用いる活性エネルギー線の種類に応じて適宜選択することが好ましい。

[0091] 光硬化反応を利用する場合、光重合開始剤としては、カルボニル化合物(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、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等)、硫黄化合物(テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等)、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シド、ベンゾイルジエトキシホスフィンオキシド等が挙げられる。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。

[0092] 電子線硬化反応を利用する場合、重合開始剤としては、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、 α -ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、チオキサントン(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、2,4-ジクロロチオキサントン等)、アセトフェノン(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、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)、ベンゾインエーテル(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等)、アシルホスフィンオキシド(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シド、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シド、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シド等)、メチルベンゾイルホルメート、1,7-ビスアクリジニルヘプタン、9-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。

[0093] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物における活性エネルギー線重合開始剤の含有量は、重合反応性化合物100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましい。活性エネルギー線重合開始剤が0.1質量部未満では、重合が進行しにくい。活性エネルギー線重合開始剤が10質量部を超えると、硬化樹脂が着色したり、機械強度が低下したりすることがある。

[0094] 非反応性のポリマーとしては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、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成分としては、例えば、アルコキシシラン化合物、アルキルシリケート化合物等が挙げられる。

[0095] アルコキシシラン化合物としては、 $R^3{}_xSi(OR^4)_y$ で表されるものが挙げられる。 R^3 および R^4 は炭素数1～10のアルキル基を表し、 x および y は $x+y=4$ の関係を満たす整数である。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラ-*i*-s-o-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-*tert*-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、トリメチルブトキシシラン等が挙げられる。

[0096] アルキルシリケート化合物としては、 $R^5O[Si(OR^7)(OR^8)O]_zR^6$ で表されるものが挙げられる。 $R^5\sim R^8$ 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。具体的に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、アセチルシリケート等が挙げられる。

[0097] <製造装置>

微細凹凸構造を表面に有する物品は、例えば、図3に示す製造装置30を用いて、下記のようにして製造される。

表面に微細凹凸構造（図示略）を有するロール状金型10と、ロール状金型10の表面に沿って移動する帯状のフィルム41（透明基材）との間に、タンク31から活性エネルギー線硬化性樹脂組成物32を供給する。

[0098] ロール状金型10と、空気圧シリンダ33によってニップ圧が調整されたニップロール34との間で、フィルム41および活性エネルギー線硬化性樹脂組成物32をニップし、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物32を、フィルム41とロール状金型10との間に均一に行き渡らせると同時に、ロール状金型10の微細凹凸構造の凹部内に充填する。

[0099] ロール状金型10の下方に設置された活性エネルギー線照射装置35から、フィルム41を通して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物32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32を硬化させることによって、ロール状金型10の表面の微細凹凸構造が転写された硬化樹脂層42を形成する。

剥離ロール36により、表面に硬化樹脂層42が形成されたフィルム41をロール状金型10から剥離することによって、図4に示すような物品40を得る。

[0100] 活性エネルギー線照射装置35としては、例えば、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が挙げられる。

活性エネルギー線の照射量は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化が進行するエネルギー量であればよく、通常、 $100 \sim 10000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度である。

[0101] <物品>

図4に示す物品40は、フィルム41（透明基材）の表面に硬化樹脂層42が形成されたものである。

硬化樹脂層42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。

物品40の表面の微細凹凸構造は、例えば酸化皮膜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複数の凸部43を有する。

[0102] 微細凹凸構造としては、略円錐形状、角錐形状等の突起（凸部）が複数並んだ、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。

[0103] 本発明により製造された物品は、表面の微細凹凸構造によって、反射防止性能、撥水性能等の種々の性能を発揮する。

微細凹凸構造を表面に有する物品がシート状またはフィルム状の場合には、反射防止膜として、例えば、画像表示装置（テレビ、携帯電話のディスプレイ等）、展示パネル、メーターパネル等の対象物の表面に貼り付けたり、インサート成形したりして用いることができる。また、撥水性能を活かして、風呂場の窓や鏡、太陽電池部材、自動車のミラー、看板、メガネのレンズ等、雨、水、蒸気等にさらされるおそれのある対象物の部材としても用いることができる。

微細凹凸構造を表面に有する物品が立体形状の場合には、用途に応じた形状の透明基材を用いて反射防止物品を製造しておき、これを上記対象物の表面を構成する部材として用いることもできる。

[0104] また、対象物が画像表示装置である場合には、その表面に限らず、その前面板に対して、微細凹凸構造を表面に有する物品を貼り付けてもよいし、前面板そのものを、微細凹凸構造を表面に有する物品から構成することもできる。例えば、イメージを読み取るセンサーアレイに取り付けられたロッドレンズアレイの表面、FAX、複写機、スキャナ等のイメージセンサーのカバーガラス、複写機の下稿を置くコンタクトガラス等に、微細凹凸構造を表面に有する物品を用いても構わない。また、可視光通信等の光通信機器の光受光部分等に、微細凹凸構造を表面に有する物品を用いることによって、信号の受信感度を向上させることもできる。

また、微細凹凸構造を表面に有する物品は、上述した用途以外にも、光導波路、レリーフホログラム、光学レンズ、偏光分離素子等の光学用途や、細胞培養シートとしての用途に展開できる。

[0105] ＜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は、本発明のロール状金型の製造方法のうち、微細凹凸構造形成工程（本体作製工程）を有するロール状金型の製造方法で得られたロール状金型を用いているため、シミの模様が転写されず、高品質の物品が得られる。また、ロール状金型の表面は潤滑処理剤で表面処理されているので離型性に優れる。よって、微細凹凸構造を表面に有する物品を生産性よく製造できる。

実施例

[0106] 以下、本発明を実施例により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。

各種測定および評価方法は以下の通りである。

[0107] ＜測定・評価＞

（１）ロール状金型の細孔の測定

陽極酸化ポーラスアルミナからなるロール状金型の一部の縦断面を１分間Pt蒸着し、電界放出形走査電子顕微鏡（日本電子社製、「JSM-7400F」）により加速電圧3.00kVで観察し、隣り合う細孔の間隔（周期）及び細孔の深さを測定した。具体的にはそれぞれ10点ずつ測定し、その平均値を測定値とした。

[0108] （２）シミ発生の評価

LEDライト（日亜化学工業社製、1.5WパワーLED搭載）をロール状金型の表面に照射して、目視にてシミの発生場所とシミの状態を確認した。なお、シミの状態は、ライトを照射することにより、フッ素系樹脂またはリン酸エステル化合物の被覆層の厚み斑による干渉縞で判断した。

[0109] ＜実施例1-1＞

以下のようにしてロール状金型を製造した。なお、金型基材として、ロー

ル状のアルミニウム基材（純度：99.99%、直径200mm、全長：320mm）を用意した。

[0110]（本体作製工程）

（a）工程：

このアルミニウム基材について、0.3Mシュウ酸水溶液中で、直流40V、温度16℃の条件で30分間陽極酸化を行った。

（b）工程：

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6時間浸漬して、酸化皮膜を除去した。

（c）工程：

このアルミニウム基材について、0.3Mシュウ酸水溶液中、直流40V、温度16℃の条件で30秒間陽極酸化を行った。

（d）工程：

酸化皮膜が形成されたアルミニウム基材を、32℃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。

（e）工程：

前記（c）工程および（d）工程を合計で4回繰り返し、最後に工程（d）を行い、平均間隔：100nm、深さ：180nmの略円錐形状の細孔（凹部）を有する陽極酸化アルミナが表面に形成されたロール状の金型本体を得た。

[0111]（表面処理工程）

本体作製工程で得られた金型本体を純水により洗浄し、表面にシミや異物付着のない状態にした。この金型本体を図1に示す表面処理装置20を用いて、以下のようにして表面処理した。

なお、潤滑処理剤21としては、ダイキン工業社製の「オプツールDSX」をダイキン工業社製の希釈剤「オプツールHD-ZV」にて200倍に希釈したフッ素樹脂系潤滑処理剤を使用した。また、処理槽22としては、周囲に外槽（図示略）が隣接して備えられたものを使用した。

[0112] まず、金型本体 1 1 の両端に装着部材 2 7 a, 2 7 b を介してシャフト 2 6 a, 2 6 b を装着し、金型本体 1 1 の傾斜角度が 5° になるように（すなわち、金型本体 1 1 の中心軸が水平状態から 5° 傾斜するように）調整した後、予め個々に高さを調節しておいた支持部材 2 3 a, 2 3 b にシャフト 2 6 a, 2 6 b を取り付け、金型本体 1 1 を傾斜機構 2 3 にセットした。このとき、処理槽 2 2 には、潤滑処理剤 2 1 は供給されていない。

ついで、恒温槽と熱交換器を備えた温度調整機構（図示略）により、液温を 20°C に調整した潤滑処理剤 2 1 を外槽へ供給し、外槽から処理槽 2 2 へ循環ポンプ（イワキ社製のマグネットポンプ「MD-55R-M」）を用いて潤滑処理剤 2 1 を処理槽 2 2 の底部から供給し、金型本体 1 1 を潤滑処理剤 2 1 へ 10 分間浸漬させた（浸漬工程）。

なお、外槽から潤滑処理剤 2 1 を供給する際は、フィルター（アドバンテック社製の P E S メンブレンカートリッジフィルター「TCS-E020-S1FE」）を通して潤滑処理剤 2 1 を濾過してから、処理槽 2 2 へ供給した。

また、潤滑処理剤 2 1 を処理槽 2 2 から外槽へオーバーフローさせ、処理槽 2 2 の液面に浮いた異物を除去した。外槽へオーバーフローした潤滑処理剤 2 1 をフィルターで濾過して再び処理槽 2 2 に供給し、潤滑処理剤 2 1 を外槽と処理槽 2 2 の間で循環させた。

[0113] その後、潤滑処理剤 2 1 の循環を停止し、処理槽 2 2 の底部に設けられたバルブ 2 8 を開栓して、抜液手段 2 4 より自然落差抜液にて潤滑処理剤 2 1 を抜液することで、金型本体 1 1 を潤滑処理剤 2 1 から取り出し（第 1 ～ 第 3 の取り出し工程）、金型本体 1 1 を表面処理した。このとき、抜液開始後の 30 秒間における、金型本体 1 1 と潤滑処理剤 2 1 液面の相対移動速度の平均値が 0.067 mm/秒 となるように、バルブ 2 8 の開度を調節した。この相対移動速度は、金型本体 1 1 の表面と潤滑処理剤 2 1 の液面との間にメニスカスを維持した状態で、金型本体 1 1 を潤滑処理剤 2 1 から取り出すことが可能な速度である。

なお、バルブ 28 としては、ニードルバルブを用いた。また、抜液手段 24 としては、SUS 製のフレキシブル配管を用いた。

[0114] 潤滑処理剤から金型本体 11 を取り出した後、自然揮発乾燥して、表面処理されたロール状金型を得た。

得られたロール状金型について、シミ発生の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0115] <実施例 1-2>

金型本体 11 の傾斜角度を 3° に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にしてロール状金型を製造し、シミ発生の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0116] <実施例 1-3>

金型本体 11 の傾斜角度を 1° に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にしてロール状金型を製造し、シミ発生の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0117] <比較例 1-1>

金型本体 11 を傾斜させなかった以外は（すなわち、金型本体 11 の傾斜角度 = 0° ）、実施例 1-1 と同様にしてロール状金型を製造し、シミ発生の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0118] <比較例 1-2>

金型本体 11 の傾斜角度を 0.5° に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にしてロール状金型を製造し、シミ発生の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0119] <比較例 1-3>

金型本体 11 の傾斜角度を 1° に変更し、相対移動速度の平均値を 10 mm/秒 に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にしてロール状金型を製造し、シミ発生の評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、この相対移動速度は、金型本体 11 の表面と潤滑処理剤 21 の液面との間にメニスカスが維持されない状態で、金型本体 11 を潤滑処理剤 21 から取り出す速度である。

[0120]

[表1]

	金型本体とフッ素樹脂系潤滑 処理剤液面の相対移動速度 [mm/秒]	メニスカスの 維持の有無	金型本体の 傾斜角度 [°]	シミ発生の評価
実施例 1-1	0.067	あり	5	金型端部に 一箇所発生
実施例 1-2	0.067	あり	3	金型端部に 一箇所発生
実施例 1-3	0.067	あり	1	金型端部に 一箇所発生
比較例 1-1	0.067	あり	0	筋状に 1 本発生
比較例 1-2	0.067	あり	0.5	転写部にシミが 筋状に発生
比較例 1-3	10	なし	1	金型表面全体に 不規則に多数発生

[0121] <実施例 2-1>

潤滑処理剤 2-1 として、リン酸エステル化合物（日光ケミカル社製、「TDP8」）を純水に溶解し、リン酸エステル化合物の濃度が 0.1 質量%である水溶液（リン酸エステル系潤滑処理剤）を用いた。また、金型本体 1-1 の傾斜角度を 2° に変更し、相対移動速度の平均値を 0.0046 mm/秒に変更した。それ以外は実施例 1-1 と同様にロール金型を製造し、シミ発生の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0122] <比較例 2-1>

潤滑処理剤 2-1 として、リン酸エステル化合物（日光ケミカル社製、「TDP8」）を純水に溶解し、リン酸エステル化合物の濃度が 0.1 質量%である水溶液（リン酸エステル系潤滑処理剤）を用いた。また、金型本体 1-1 の傾斜角度を 1° に変更し、相対移動速度の平均値を 0.0046 mm/秒に変更した。それ以外は実施例 1-1 と同様にロール金型を製造し、シミ発生の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0123] <比較例 2-2>

潤滑処理剤 2-1 として、リン酸エステル化合物（日光ケミカル社製、「TDP8」）を純水に溶解し、リン酸エステル化合物の濃度が 0.1 質量%で

ある水溶液（リン酸エステル系潤滑処理剤）を用いた。また、金型本体 1 1 の傾斜角度を 0° に変更し、相対移動速度の平均値を 0.0046 mm/秒 に変更した。それ以外は実施例 1-1 と同様にロール金型を製造し、シミ発生の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0124] <比較例 2-3>

潤滑処理剤 2 1 として、リン酸エステル化合物（日光ケミカル社製、「TDP 8」）を純水に溶解し、リン酸エステル化合物の濃度が 0.1 質量%である水溶液（リン酸エステル系潤滑処理剤）を用いた。また、金型本体 1 1 の傾斜角度を 2° に変更した。それ以外は実施例 1-1 と同様にロール金型を製造し、シミ発生の評価を行った。結果を表 2 に示す。

なお、この相対移動速度は、金型本体 1 1 の表面と潤滑処理剤 2 1 の液面との間にメニスカスが維持されない状態で、金型本体 1 1 を潤滑処理剤 2 1 から取り出す速度である。

[0125] [表2]

	金型本体とリン酸エステル系潤滑処理剤液面の相対移動速度 [mm/秒]	メニスカスの維持の有無	金型本体の傾斜角度 [$^{\circ}$]	シミ発生の評価
実施例 2-1	0.0046	あり	2	金型端部に一箇所発生
比較例 2-1	0.0046	あり	1	転写部にシミが筋状に発生
比較例 2-2	0.0046	あり	0	筋状に 1 本発生
比較例 2-3	0.067	なし	2	金型表面全体に不規則に多数発生

[0126] 実施例 1-1～1-3、2-1 で得られたロール状金型は、図 2 に示すように、端部の表面（非転写部 1 2）に一箇所シミが発生したが、転写部 1 3 でのシミの発生を防ぐことができた。実施例 1-1～1-3、2-1 の場合、シミの発生場所は転写に用いられない金型端部であるため、転写には影響しない。

[0127] 一方、金型本体を傾斜させずに潤滑処理剤から取り出した比較例 1-1 および比較例 2-2 で得られたロール状金型は、図 5 に示すように、表面に筋

状に 1 本シミが発生し、転写に用いられる転写部 5 3 でもシミが発生した。

潤滑処理剤として有機溶剤液（フッ素樹脂系潤滑処理剤）を用い、金型本体の傾斜角度を 0. 5° にして潤滑処理剤から取り出した比較例 1 - 2 の場合、転写部にシミが筋状に発生した。

また、潤滑処理剤として水溶液（リン酸エステル系潤滑処理剤）を用い、金型本体の傾斜角度を 1° にして潤滑処理剤から取り出した比較例 2 - 1 の場合、転写部にシミが筋状に発生した。

金型本体の表面と潤滑処理剤の液面との間にメニスカスを維持しない状態で、金型本体を潤滑処理剤から取り出した比較例 1 - 3 および比較例 2 - 3 の場合、取り出した直後は金型本体の表面全体から潤滑処理剤の液垂れが確認できる量の液が残存していた。比較例 1 - 3 および比較例 2 - 3 で得られたロール状金型は、メニスカスの分断によって生じた液滴残りによる不規則なシミが、金型表面全体に発生した。

産業上の利用可能性

[0128] 本発明のロール状金型の製造方法で得られたロール状金型は、ロール t o ロールにてインプリント方法で、微細凹凸構造を表面に有する物品を製造する際の金型として有用である。

符号の説明

[0129] 1 0 : ロール状金型、
1 1 : 金型本体、
2 1 : 潤滑処理剤、
4 0 : 物品、
4 1 : フィルム、
4 3 : 凸部。

請求の範囲

- [請求項1] ロール状の金型本体の表面が処理剤で処理されたロール状金型を製造する方法であって、
- 前記金型本体を前記処理剤に浸漬させる浸漬工程と、
- 前記金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、前記金型本体の一部を前記処理剤の液面から露出させる第1の取り出し工程と、
- 前記金型本体の露出した部分と前記処理剤の液面との間にメニスカスを維持した状態で、前記金型本体と前記処理剤の液面とを相対的に移動させ、前記金型本体を前記処理剤の液面からさらに露出させる第2の取り出し工程と、
- 前記金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、前記金型本体の全てを前記処理剤から取り出す第3の取り出し工程とを有し、
- 前記処理剤が有機溶剤液であり、
- 前記第3の取り出し工程において、前記金型本体の中心軸を水平面に対して0.6°以上傾斜させる、ロール状金型の製造方法。
- [請求項2] ロール状の金型本体の表面が処理剤で処理されたロール状金型を製造する方法であって、
- 前記金型本体を前記処理剤に浸漬させる浸漬工程と、
- 前記金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、前記金型本体の一部を前記処理剤の液面から露出させる第1の取り出し工程と、
- 前記金型本体の露出した部分と前記処理剤の液面との間にメニスカスを維持した状態で、前記金型本体と前記処理剤の液面とを相対的に移動させ、前記金型本体を前記処理剤の液面からさらに露出させる第2の取り出し工程と、
- 前記金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させた状態で、前記金

型本体の全てを前記処理剤から取り出す第3の取り出し工程とを有し、

前記処理剤が水溶液であり、

前記第3の取り出し工程において、前記金型本体の中心軸を水平面に対して 2° 以上傾斜させる、ロール状金型の製造方法。

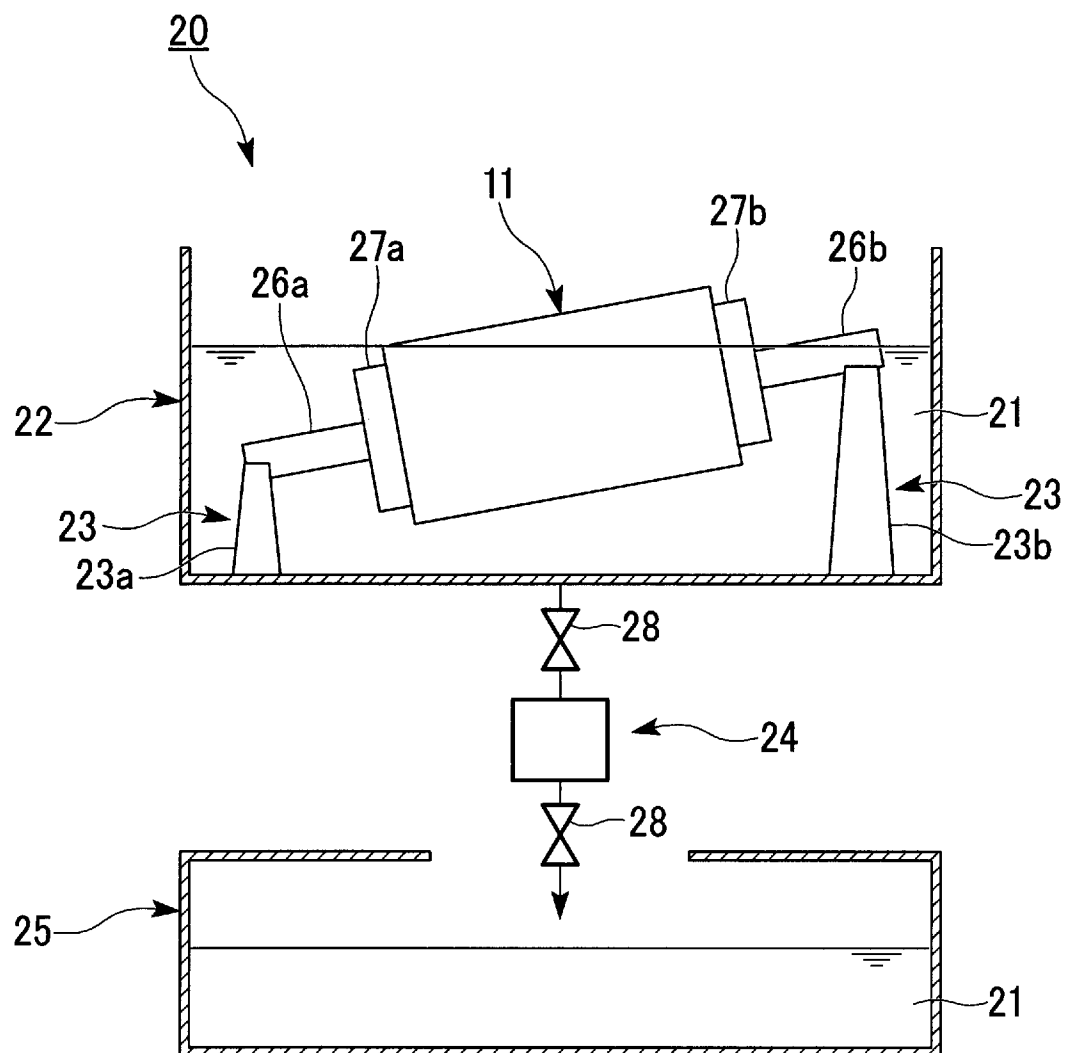
[請求項3] 前記第1の取り出し工程、第2の取り出し工程、および第3の取り出し工程において、前記金型本体の中心軸を水平面に対して傾斜させる、請求項1または2に記載のロール状金型の製造方法。

[請求項4] 前記浸漬工程の前に、前記金型本体の表面に微細凹凸構造を形成する微細凹凸構造形成工程をさらに有する、請求項1または2に記載のロール状金型の製造方法。

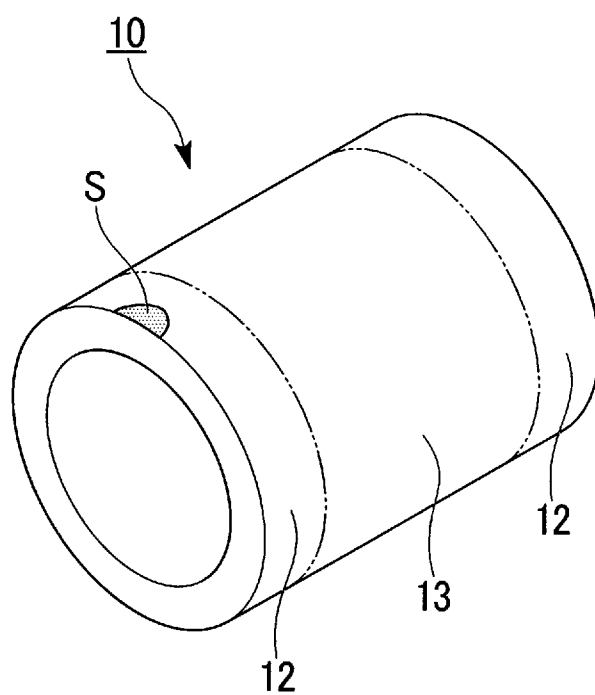
[請求項5] 前記微細凹凸構造は、陽極酸化処理により形成される、請求項4に記載のロール状金型の製造方法。

[請求項6] 請求項4に記載のロール状金型の製造方法により得られた、ロール状金型の表面の微細凹凸構造を物品本体の表面に転写する転写工程を有する、微細凹凸構造を表面に有する物品の製造方法。

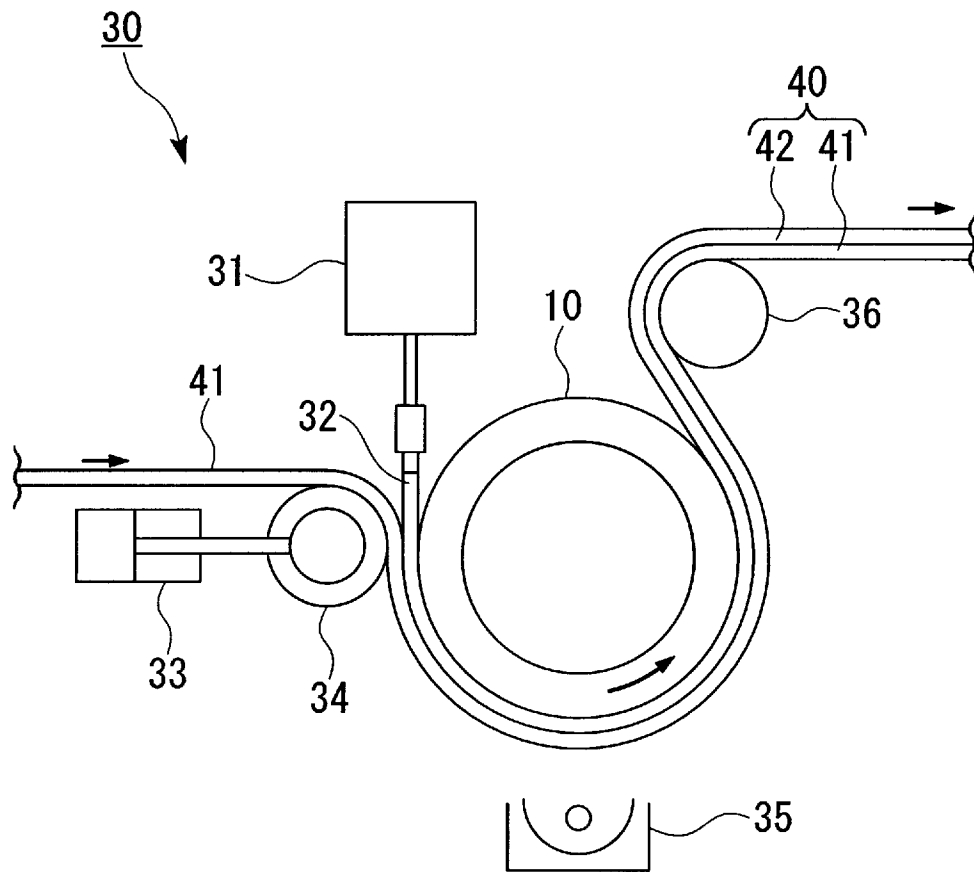
[図1]



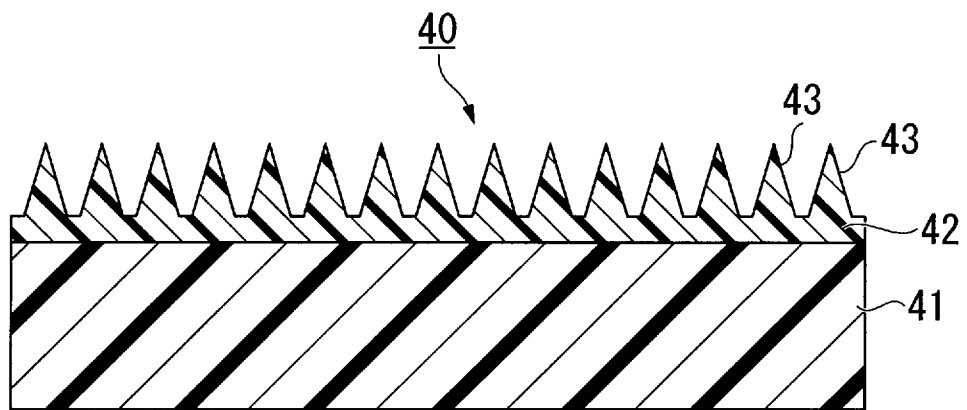
[図2]



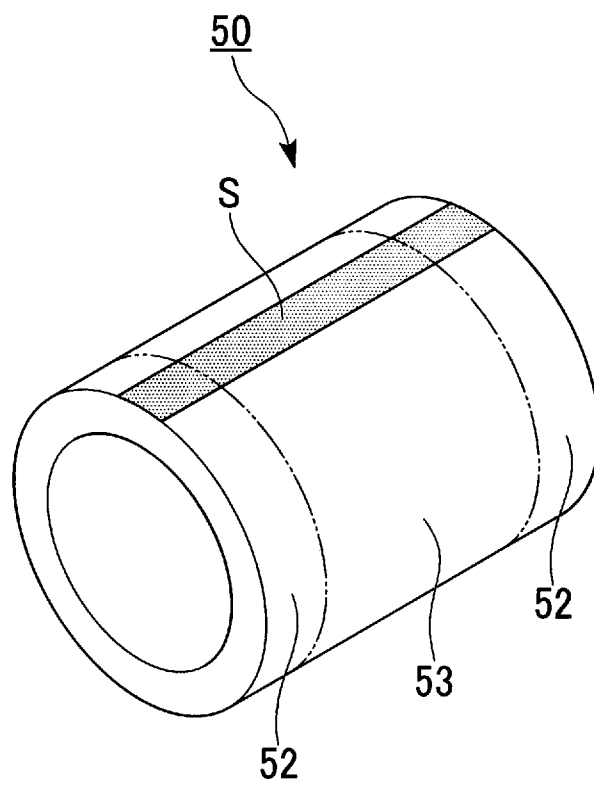
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C59/04(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29L7/00(2006.01)n, B29L11/00(2006.01)n

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)

B29C59/00-59/18, B29C33/00-33/76, B29L7/00, B29L11/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2011-25683 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2010-253820 A (Kanagawa Academy of Science and Technology), 11 November 2010 (11.11.2010), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2008-81547 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), paragraph [0054] (Family: none)	1-6

☒ 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
03 August, 2012 (03.08.12)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065711

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 8-267464 A (Sakura Keikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 15 October 1996 (15.10.1996), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B29C59/04(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29L7/00(2006.01)n, B29L11/00(2006.01)n

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. B29C59/00-59/18, B29C33/00-33/76, B29L7/00, B29L11/00

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2011-25683 A (三菱レイヨン株式会社) 2011.02.10, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-253820 A (財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2010.11.11, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-81547 A (荒川化学工業株式会社) 2008.04.10, 【0054】 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

0 3 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

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)

鏡 宣宏

4 F

9 3 4 1

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 8-267464 A (桜軽金属工業株式会社) 1996. 10. 15, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6