



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103459680 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201280016614. 8

G25D 1/10(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 29

G25D 11/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

G25D 11/24(2006. 01)

2011-081590 2011. 04. 01 JP

G02B 1/118(2015. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 09. 29

WO 20100125795 A1, 2010. 11. 04,

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2010283165 A1, 2010. 11. 11,

PCT/JP2012/058394 2012. 03. 29

CN G02B1/11 A, 2007. 12. 12,

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 200937706 A, 2009. 02. 19,

W02012/137664 JA 2012. 10. 11

TW 201018952 A1, 2010. 05. 16,

(73) 专利权人 夏普株式会社

审查员 张海平

地址 日本大阪府

专利权人 吉奥马科技株式会社

(72) 发明人 石动彰信 箕浦洁 菅原浩幸

(74) 专利代理机构 北京市隆安律师事务所  
11323

代理人 权鲜枝

(51) Int. Cl.

B29C 33/38(2006. 01)

B29C 33/42(2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页 附图11页

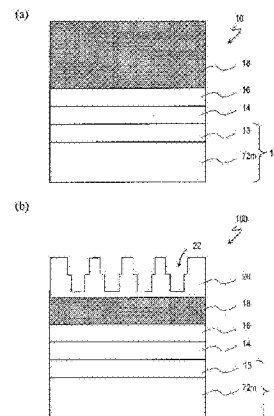
(54) 发明名称

模具的制造方法

(57) 摘要

本发明的实施方式的蛾眼用模具(100)的制造方法使用模具基材(10),上述模具基材(10)具有金属基材(72m)、形成于金属基材(72m)上的有机绝缘层(13)以及形成于有机绝缘层(13)上的铝合金层(18),铝合金层(18)含铝和铝以外的金属元素(M),金属元素(M)的标准电极电位和铝的标准电极电位之差的绝对值为0.64V以下,铝合金层(18)中的金属元素M的含有率不超过10质量%。

CN 103459680 B



1. 一种模具的制造方法, 上述模具在表面具有反转的蛾眼结构, 上述反转的蛾眼结构具有从表面的法线方向观看时的二维大小为10nm以上且不足500nm的多个凹部,

上述模具的制造方法包含如下工序:

工序(a), 准备模具基材, 上述模具基材具有金属基材、形成于上述金属基材上的有机绝缘层以及形成于上述有机绝缘层上的铝合金层, 上述模具基材在上述有机绝缘层与上述铝合金层之间还具有无机基底层, 上述模具基材在上述无机基底层与上述铝合金层之间还具有缓冲层, 上述铝合金层含铝和铝以外的金属元素M, 上述金属元素M的标准电极电位与铝的标准电极电位之差的绝对值为0.64V以下, 上述铝合金层中的上述金属元素M的含有率不超过10质量%, 上述缓冲层含铝、上述金属元素M以及氧或者氮, 上述缓冲层中的铝和上述金属元素M的含有率具有在上述铝合金层侧比上述无机基底层侧高的分布;

工序(b), 对上述铝合金层部分地进行阳极氧化, 由此形成具有多个微细的凹部的多孔氧化铝层;

工序(c), 在上述工序(b)后使上述多孔氧化铝层与蚀刻液接触, 由此使上述多孔氧化铝层的上述多个微细的凹部扩大; 以及

工序(d), 在上述工序(c)后进一步进行阳极氧化, 由此使上述多个微细的凹部生长。

2. 根据权利要求1所述的模具的制造方法, 上述金属元素M是离子化倾向比铝小的金属元素。

3. 根据权利要求1所述的模具的制造方法, 上述金属元素M是离子化倾向比铝大的金属元素。

4. 根据权利要求1所述的模具的制造方法, 上述无机基底层是氧化硅层或者氧化钛层。

5. 根据权利要求1至4中的任一项所述的模具的制造方法, 上述有机绝缘层是电镀层。

6. 根据权利要求1至4中的任一项所述的模具的制造方法, 上述金属基材为圆筒状, 上述有机绝缘层形成于上述金属基材的圆筒的外周面。

7. 根据权利要求5所述的模具的制造方法, 上述金属基材为圆筒状, 上述有机绝缘层形成于上述金属基材的圆筒的外周面。

8. 根据权利要求1至4中的任一项所述的模具的制造方法, 在上述工序(d)后还进行上述工序(b)和上述工序(c)。

9. 根据权利要求5所述的模具的制造方法, 在上述工序(d)后还进行上述工序(b)和上述工序(c)。

10. 根据权利要求6所述的模具的制造方法, 在上述工序(d)后还进行上述工序(b)和上述工序(c)。

11. 根据权利要求7所述的模具的制造方法, 在上述工序(d)后还进行上述工序(b)和上述工序(c)。

12. 一种防反射膜的制造方法, 包含如下工序:

准备通过权利要求1至11中的任一项所述的制造方法制造的模具;

准备被加工物;

在上述模具与上述被加工物的表面之间施加光固化树脂的状态下对上述光固化树脂照射光, 由此使上述光固化树脂固化; 以及

从由固化的上述光固化树脂所形成的防反射膜剥离上述模具。

## 模具的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及模具的制造方法,特别是涉及在表面具有多孔氧化铝层的模具。在此所说的“模具”是用于各种加工方法(冲压、铸造)的模具,也有时称为压模。另外,也可用于印刷(包括纳米印刷)。

### 背景技术

[0002] 在电视机、手机等所用的显示装置、照相机透镜等光学元件中,通常为了减少表面反射来提高光的透射量而实施防反射技术。这是因为,例如,如光在空气和玻璃的界面入射的情况那样,在光通过折射率不同的介质的界面的情况下,由于菲涅耳反射等,光的透射量减少,视认性降低。

[0003] 近年来,作为防反射技术,在基板表面形成凹凸的周期被控制在可见光( $\lambda=380\text{nm}\sim 780\text{nm}$ )的波长以下的微细的凹凸图案的方法受到关注(参照专利文献1至4)。构成实现防反射功能的凹凸图案的凸部的二维大小为 $10\text{nm}$ 以上且不足 $500\text{nm}$ 。

[0004] 该方法利用了所谓的蛾眼(Motheye;蛾子的眼睛)结构的原理,使相对于入射到基板的光的折射率沿着凹凸的深度方向从入射介质的折射率到基板的折射率为止连续地发生变化,由此抑制希望防止反射的波段的反射。

[0005] 蛾眼结构具有除了在宽广的波段内能发挥入射角依赖性小的防反射作用之外,还能应用于很多材料、能将凹凸图案直接形成于基板等优点。其结果是:能以低成本提供高性能的防反射膜(或者防反射表面)。

[0006] 作为蛾眼结构的制造方法,使用对铝进行阳极氧化而得到的阳极氧化多孔氧化铝层的方法受到关注(专利文献2至4)。

[0007] 在此,简单地说明对铝进行阳极氧化而得到的阳极氧化多孔氧化铝层。以往,利用了阳极氧化的多孔质结构体的制造方法作为能形成有规律地排列的纳米级圆柱状细孔(微细的凹部)的简单方法而受到关注。当将铝基材浸渍到硫酸、草酸或者磷酸等酸性电解液或者碱性电解液中,将其作为阳极施加电压时,能在铝基材的表面同时进行氧化和溶解,形成在其表面具有细孔的氧化膜。该圆柱状的细孔相对于氧化膜垂直地进行取向,在一定的条件下(电压、电解液的种类、温度等)示出自组织的规则性,因此可期待应用于各种功能材料。

[0008] 在特定的条件下形成的多孔氧化铝层在从垂直于膜面的方向观看时为大致正六边形的单元以二维最高密度进行填充的排列。各个单元在其中央具有细孔,细孔的排列具有周期性。单元是局部的皮膜的溶解和生长的结果所形成的,在被称为阻挡层的细孔底部,皮膜的溶解和生长同时进行。已知此时相邻的细孔间的距离(中心间距离)相当于阻挡层的厚度的大致2倍,与阳极氧化时的电压大致成比例。另外,已知细孔的直径依赖于电解液的种类、浓度、温度等,但是,通常是单元的尺寸(从垂直于膜面的方向观看时的单元的最长对角线的长度)的 $1/3$ 程度。这样的多孔氧化铝的细孔在特定的条件下,形成具有高规则性的(具有周期性的)排列,另外根据条件形成某种程度规则性紊乱的排列,或者形成不规则(不

具有周期性)的排列。

[0009] 专利文献2公开了如下方法:使用在表面具有阳极氧化多孔氧化铝膜的压模来形成防反射膜(防反射表面)。

[0010] 另外,在专利文献3中公开了如下技术:通过反复进行铝的阳极氧化和孔径扩大处理来形成细孔孔径连续地变化的锥形形状的凹部。

[0011] 本申请人在专利文献4中公开了如下技术:使用微细的凹部具有阶梯状的侧面的氧化铝层来形成防反射膜。

[0012] 另外,如专利文献1、2以及4所记载的那样,除了蛾眼结构(微观结构)之外,还设置大于蛾眼结构的凹凸结构(宏观结构),由此能对防反射膜(防反射表面)赋予防眩功能。构成发挥防眩功能的凹凸的凸部的二维大小为 $1\mu\text{m}$ 以上且不足 $100\mu\text{m}$ 。

[0013] 通过这样利用阳极氧化多孔氧化铝膜,能容易地制造用于在表面形成蛾眼结构的模具(下面称为“蛾眼用模具”)。特别是当如专利文献2和4所记载的那样,将铝的阳极氧化膜的表面原样用作模具时,降低制造成本的效果大。将能形成蛾眼结构的蛾眼用模具的表面的结构称为“反转的蛾眼结构”。

[0014] 作为使用蛾眼用模具的防反射膜的制造方法,已知使用光固化性树脂的方法。首先,在基板上施加光固化性树脂。接着,将实施了脱模处理的蛾眼用模具的凹凸表面在真空中按压到光固化性树脂,由此在蛾眼用模具的表面的凹凸结构中填充光固化性树脂。接着,对凹凸结构中的光固化性树脂照射紫外线,使光固化性树脂固化。然后,从基板分离蛾眼用模具,由此使转印有蛾眼用模具的凹凸结构的光固化性树脂的固化物层形成于基板的表面。使用光固化性树脂的防反射膜的制造方法记载于例如专利文献4。

[0015] 上述的蛾眼用模具可使用以用铝形成的基板或者用铝形成的圆筒为代表的铝基材、在用以玻璃基板为代表的铝以外的材料形成的支撑体上所形成的铝膜来制造。但是,当使用在玻璃基板、塑料膜上所形成的铝膜制造蛾眼用模具时,有时铝膜(一部分成为阳极氧化膜)和玻璃基板、塑料膜的粘接性降低。本申请人发现,通过在使用玻璃、塑料形成的基材的表面形成无机基层(例如 $\text{SiO}_2$ 层)和含铝的缓冲层(例如 $\text{AlO}_x$ 层),可抑制上述的粘接性的降低,并在专利文献5中公开。

[0016] 另外,本申请人开发了如下方法(例如,国际公开第2011/105206号):使用圆筒状(辊状)的蛾眼用模具,利用辊对辊方式有效地制造防反射膜。圆筒状的蛾眼用模具例如是通过在金属制的圆筒的外周面形成有机绝缘层,针对在该有机绝缘层上形成的铝膜交替地重复阳极氧化和蚀刻而形成的。在该情况下,也能通过形成专利文献5所公开的无机基层和缓冲层使粘接性提高。

[0017] 在本说明书中引用专利文献1、2、4以及5的全部公开内容用于参考。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献1:特表2001-517319号公报

[0021] 专利文献2:特表2003-531962号公报

[0022] 专利文献3:特开2005-156695号公报

[0023] 专利文献4:国际公开第2006/059686号

[0024] 专利文献5:国际公开第2010/116728号

[0025] 专利文献6:国际公开第2010/073636号

## 发明内容

### [0026] 发明要解决的问题

[0027] 但是,本发明人进一步研究的结果是,在有机绝缘层上所形成的铝膜多数含异常颗粒。该异常颗粒是通过铝的结晶异常生长而形成的。铝膜是平均粒径(平均粒度)为约200nm的晶粒的集合,而异常颗粒的粒径大于平均粒径,有时为500nm以上。有机绝缘层与其他的材料(金属材料、无机绝缘膜)相比导热率低,所以在铝膜的沉积过程(例如溅射法、蒸镀法)中铝膜的温度容易变高,其结果是,容易引起晶粒的异常生长,即容易形成异常颗粒。此外,在铝管(例如厚度为1mm以上)的表面直接沉积铝膜的情况下也可引起这样的现象。

[0028] 当使用异常颗粒存在的铝膜制作蛾眼用模具时,在蛾眼用模具的多孔氧化铝层的表面形成与异常颗粒对应的结构。当使用这样的蛾眼用模具形成防反射膜时,在防反射膜的表面被转印与异常颗粒对应的结构,所以由于转印到防反射膜的表面的、由异常颗粒引起的结构,光被散射。即,防反射膜会具有雾度。如上所述,在对防反射膜施加防眩功能的情况下,也有时即使防反射膜具有由异常颗粒引起的雾度也没有问题,但是有不能制作不具有防眩功能的防反射膜的问题。另外,因为难以控制异常颗粒的形成密度(发生频率),所以从量产性的观点来看,优选抑制异常颗粒的生成。

[0029] 本发明是为了解决上述问题而完成的,其主要目的在于在使用铝膜的模具的制造方法中,提供如下模具的制造方法:在铝膜中难以生成异常颗粒,而且能形成不具有不需要的雾度的防反射膜。本发明特别是以如下为目的:在使用形成于有机绝缘膜上的铝膜的模具的制造方法中,在铝膜中难以生成异常颗粒。

### [0030] 用于解决问题的方案

[0031] 根据本发明的实施方式的模具的制造方法,上述模具在表面具有反转的蛾眼结构,上述反转的蛾眼结构具有从表面的法线方向观看时的二维大小为10nm以上且不足500nm的多个凹部,上述模具的制造方法包含如下工序:工序(a),准备模具基材,上述模具基材具有金属基材、形成于上述金属基材上的有机绝缘层以及形成于上述有机绝缘层上的铝合金层,上述铝合金层含铝和铝以外的金属元素M,上述金属元素M的标准电极电位与铝的标准电极电位之差的绝对值为0.64V以下,上述铝合金层中的上述金属元素M的含有率不超过10质量%;工序(b),对上述铝合金层部分地进行阳极氧化,由此形成具有多个微细的凹部的多孔氧化铝层;工序(c),在上述工序(b)后使上述多孔氧化铝层与蚀刻液接触,由此使上述多孔氧化铝层的上述多个微细的凹部扩大;以及工序(d),在上述工序(c)后进一步进行阳极氧化,由此使上述多个微细的凹部生长。此外,在工序(a)中准备的模具基材可以是具有金属基材(例如铝管)和在金属基材上直接形成的铝合金层的模具基材。

[0032] 在某实施方式中,上述金属元素M是比铝贵的金属元素(=离子化倾向小的金属元素,例如Ti)。

[0033] 在某实施方式中,上述金属元素M是比铝贱的金属元素(=离子化倾向大的金属元素,例如Nd)。

[0034] 在某实施方式中,上述模具基材在上述有机绝缘层与上述铝合金层之间还具有无机基底层。

[0035] 在某实施方式中,上述模具基材在上述无机基底层与上述铝合金层之间还具有缓冲层,上述缓冲层含铝、上述金属元素M以及氧或者氮。在某实施方式中,优选上述缓冲层的厚度为10nm以上500nm以下。

[0036] 在某实施方式中,上述缓冲层中的铝和上述金属元素M的含有率具有在上述铝合金层侧比上述无机基底层侧高的分布。

[0037] 在某实施方式中,上述无机基底层是氧化硅层或者氧化钛层。在某实施方式中,优选上述无机基底层的厚度为50nm以上300nm以下。

[0038] 在某实施方式中,上述有机绝缘层是电镀层。

[0039] 在某实施方式中,上述金属基材为圆筒状,上述有机绝缘层形成于上述金属基材的圆筒的外周面。

[0040] 在某实施方式中,在上述工序(d)后进一步进行上述工序(b)和上述工序(c)。

[0041] 根据本发明的防反射膜的制造方法,包含如下工序:准备通过上述任一实施方式所述的制造方法制造的模具;准备被加工物;在上述模具与上述被加工物的表面之间施加光固化树脂的状态下对上述光固化树脂照射光,由此使上述光固化树脂固化;以及从由固化的上述光固化树脂所形成的防反射膜剥离上述模具。

[0042] 发明效果

[0043] 根据本发明的实施方式,可提供如下模具的制造方法:在使用铝膜的模具的制造方法中,在铝膜中能难以生成异常颗粒,而且能形成不具有不需要的雾度的防反射膜。

## 附图说明

[0044] 图1(a)是示出用于本发明的实施方式的模具的制造的模具基材10的示意图,(b)是示出使用模具基材10制造的蛾眼用模具100的示意图。

[0045] 图2(a)~(e)是示出使用金属套管的辊式模具的制作方法的工序的图。

[0046] 图3(a)~(e)是示出具有多孔氧化铝层的模具的制造方法的工序的图。

[0047] 图4是示意性地示出具有金属套管72m的模具100A的结构截面图。

[0048] 图5是用于说明本发明的实施方式的防反射膜的制造方法的示意图。

[0049] 图6是用于说明实验例中的铝合金层的形成方法的示意图。

[0050] 图7是铝层的分光反射率的坐标图。

[0051] 图8是示出形成于玻璃基板上的铝层的SEM像的图。

[0052] 图9(a)和(b)是示出由铝层形成的多孔氧化铝层的SEM像(20000倍)的图。

[0053] 图10是含Ti铝合金层的分光反射率的坐标图。

[0054] 图11是示出形成于玻璃基板上的含Ti铝合金层的SEM像的图。

[0055] 图12(a)和(b)是示出由含Ti铝合金层形成的多孔氧化铝层的SEM像(20000倍)的图。

[0056] 图13是含Nd铝合金层的分光反射率的坐标图。

[0057] 图14是示出形成于玻璃基板上的含Nd铝合金层的SEM像的图。

[0058] 图15(a)和(b)是示出由含Nd铝合金层形成的多孔氧化铝层的SEM像(20000倍)的图。

[0059] 图16是含Cu铝合金层的分光反射率的坐标图。

[0060] 图17是示出形成于玻璃基板上的含Cu铝合金层的SEM像的图。

[0061] 图18(a)和(b)是示出由含Cu铝合金层形成的多孔氧化铝层的SEM像(20000倍)的图。

[0062] 图19是示出金属元素的标准电极电位的图。

### 具体实施方式

[0063] 下面,参照附图说明本发明的实施方式的模具的制造方法。本实施方式的模具是蛾眼用模具,在表面具有反转的蛾眼结构,上述反转的蛾眼结构具有从表面的法线方向观看时的二维大小为10nm以上且不足500nm的多个凹部。

[0064] 如图1(a)所示,本发明的实施方式的模具的制造方法包含准备模具基材10的工序,上述模具基材10具有金属基材72m、形成于金属基材72m上的有机绝缘层13以及形成于有机绝缘层13上的铝合金层18。有时将金属基材72m和有机绝缘层13一起称为支撑体12。

[0065] 在此,铝合金层18含铝和铝以外的金属元素M,金属元素M的标准电极电位和铝的标准电极电位之差的绝对值是0.64V以下,铝合金层18中的金属元素M的含有率不超过10质量%。金属元素M可以是比铝贵的金属元素(=离子化倾向小的金属元素,例如Ti),也可以是比铝贱的金属元素(=离子化倾向大的金属元素,例如Nd)。如图19所示,与铝的标准电极电位之差的绝对值是0.64V以下的金属元素是Ti、Nd、Mn、Mg、Zr、V以及Pb等。在此,含Ti、Nd以及Zr的铝合金的靶在市场上有货,能容易获得。此外,图19基于理化学辞典(岩波书店)(物理与化学词典(岩波书店))。

[0066] 如后面示出实验例进行说明的那样,含上述金属元素M的铝合金层18在400nm~700nm的波长范围中具有80%以上的反射率。即,由于含金属元素M,铝的晶粒的异常生长被抑制,其结果是,铝合金层18几乎不含异常颗粒。因此,使用铝合金层18形成图1(b)所示的具有多孔氧化铝层20的蛾眼用模具100,能得到能形成不具有不需要的雾度的(没有雾度、或者雾度被控制的)防反射膜的模具100。

[0067] 在此,应当指出的是,因为使用铝合金层18形成蛾眼用模具,所以即使针对铝合金层18交替地重复阳极氧化工序和蚀刻工序,在蚀刻工序中也不引起电偶腐蚀。

[0068] 本申请人在专利文献6中公开了使用铝基材(能自支撑的、厚度为2mm以上的板状、圆筒状或者圆柱状的块状铝)的蛾眼用模具的制造方法。如专利文献6所记载的那样,当铝基材含杂质元素时,在铝基材与蚀刻液接触时引起电偶腐蚀(局部的电池反应),会形成坑(凹痕)。坑大于多孔氧化铝层本来具有的微细的凹部,成为防反射膜也具有雾度的原因。在专利文献6中记载了:为了防止上述问题,优选使用完全不含比铝贵的元素、而含作为比铝贱的金属的Mg作为杂质元素的铝基材。

[0069] 因此,在使用含上述金属元素M的铝合金层18时,在蚀刻工序中不引起电偶腐蚀(至少没有形成坑)对本发明人来说也是意料之外的结果。此外,本发明人认为上述的相矛盾的结果是由于杂质元素的存在形态的不同引起的。即,在块状的铝基材中,杂质元素在铝的晶界偏析,而在铝合金层18中,金属元素M几乎固溶于铝,其结果是,即使铝合金层18与蚀刻液接触也不引起电偶腐蚀。另外,在专利文献6中记载了通过在蚀刻液中混合阳极抑制剂,能抑制坑的生成,但是在本发明的实施方式的模具的制造方法中,即使在蚀刻液中不混合阳极抑制剂,也不会生成坑。

[0070] 在本发明的实施方式中使用的铝合金层18与使用高纯度(99.99质量%以上的纯度)的铝所形成的现有的铝层同样,用公知的方法(例如电子束蒸镀法或者溅射法)形成。为了得到具有成为蛾眼用模具的表面结构的阳极氧化氧化铝层,优选铝合金层18的厚度为100nm以上,从生产率的观点来看,优选为3000nm以下。典型地,为约1000nm(1 $\mu$ m)。

[0071] 在此,厚度为约1 $\mu$ m的铝合金层18分多次沉积比沉积一次优选。即,与连续地沉积到期望的厚度(例如1 $\mu$ m)相比,优选如下情况:在沉积到某厚度的阶段中断,在经过一定时间后再次开始沉积,重复进行上述工序,可得到期望的厚度的铝合金层18。例如,优选如下情况:每当沉积厚度为50nm的铝合金层时就中断,用各个厚度为50nm的20层铝合金层得到厚度为约1 $\mu$ m的铝合金层18。这样,通过将铝合金的沉积分为多次,能使最终得到的铝合金层18的质量(例如耐药性、粘接性)提高。可以认为这是因为:当连续地沉积铝合金时,基材(指具有沉积了铝合金层的表面的基材)的温度上升,其结果是,在铝合金层18内产生热应力的分布,使膜的质量降低。

[0072] 在此,优选如图1(a)所示的模具基材10那样,在有机绝缘层13与铝合金层18之间具有无机基底层14。无机基底层14直接形成于有机绝缘层13的表面,以使有机绝缘层13与铝合金层18之间的紧贴性提高的方式发挥作用。无机基底层14优选无机氧化物或者无机氮化物形成,在使用无机氧化物的情况下,优选例如氧化硅层或者氧化钛层,在使用无机氮化物的情况下,优选例如氮化硅层。另外,也可以通过在无机氧化物层或者无机氮化物层添加杂质来调整热膨胀系数。例如,在使用氧化硅层的情况下,通过添加锗(Ge)、磷(P)或者硼(B),能使热膨胀系数增大。

[0073] 优选无机基底层14的厚度为40nm以上,进一步优选为100nm以上。当无机基底层14的厚度不足40nm时,有时设置无机基底层14的效果不能充分发挥。优选无机基底层14的厚度为500nm以下,进一步优选为200nm以下。当无机基底层14的厚度超过500nm时,无机基底层14的形成时间不必要地延长。另外,在曲面、具有可挠性的面所形成的无机基底层14越厚越容易产生裂纹。

[0074] 优选模具基材10在无机基底层14与铝合金层18之间还具有缓冲层16。缓冲层16以使无机基底层14与铝合金层18之间的粘接性提高的方式发挥作用。在此,示出了缓冲层16直接形成在无机基底层14上的例子,但是不限于此。例如,在为了对铝合金层18均匀地进行阳极氧化而在基底设置导电层(优选贵金属层)的情况下,可以在无机基底层14与缓冲层16之间、或者在缓冲层16与铝合金层18之间设置导电层。

[0075] 优选缓冲层16含铝、金属元素M以及氧或者氮。氧或者氮的含有率可以是恒定的,但是特别优选铝和金属元素M的含有率具有在铝合金层18侧比无机基底层14侧高的分布。这是因为热膨胀系数等物性值的匹配优良。优选缓冲层16的厚度为10nm以上,进一步优选为20nm以上。另外,优选缓冲层16的厚度为500nm以下,进一步优选为200nm以下。当缓冲层16的厚度不足10nm时,有时在无机基底层14与铝合金层18之间得不到充分的紧贴性。另外,当缓冲层16的厚度超过500nm时,缓冲层16的形成时间不必要地延长,所以不优选。

[0076] 缓冲层16内的铝的含有率在厚度方向的分布可以阶段性地变化,也可以连续地变化。例如,在用铝、金属元素M以及氧形成缓冲层16的情况下,形成含氧率逐渐降低的多个氧铝合金层,在最上层上形成铝合金层18。优选缓冲层16的含氧率在最高的部位为60at%以下。在形成取代氧而含氮的缓冲层16的情况下也同样。

[0077] 使用图1(a)所示的模具基材10,与现有的方法同样,进行:对铝合金层18部分地进行阳极氧化,由此形成具有多个微细的凹部22的多孔氧化铝层20的工序;然后使多孔氧化铝层20与蚀刻液接触,由此使多孔氧化铝层20的多个微细的凹部22扩大的工序;以及然后进一步进行阳极氧化,由此使多个微细的凹部22生长的工序,从而能得到图1(b)所示的蛾眼用模具100。

[0078] 蛾眼用模具100适合用于防反射膜(防反射表面)的制造。用于防反射膜的制造的多孔氧化铝层20的微细的凹部(细孔)22的截面形状为大致圆锥状。如图1(b)放大示出的,微细的凹部22可以具有阶梯状的侧面。优选微细的凹部22的二维大小(开口部直径: $D_p$ )为10nm以上且不足500nm,深度( $D_{depth}$ )为10nm以上且不足1000nm( $1\mu m$ )的程度。另外,优选微细的凹部22的底部尖(最底部成为点)。而且,优选微细的凹部22致密地被填充,当假定从多孔氧化铝层20的法线方向观看时的微细的凹部22的形状为圆时,优选相邻的圆相互重合,在相邻的微细的凹部22之间形成鞍部。此外,在大致圆锥状的微细的凹部22以形成鞍部的方式相邻时,设为微细的凹部22的二维大小 $D_p$ 与平均相邻间距离 $D_{int}$ 相等。因此,优选用于制造防反射膜的蛾眼用模具100的多孔氧化铝层20具有如下结构: $D_p = D_{int}$ 为10nm以上且不足500nm、 $D_{depth}$ 为10nm以上且不足1000nm( $1\mu m$ )的程度的微细的凹部22致密地无规律地排列。此外,微细的凹部22的开口部的形状严格地说不是圆,所以优选 $D_p$ 由表面的SEM像求得。多孔氧化铝层20的厚度 $t_p$ 为约 $1\mu m$ 以下。

[0079] 下面,说明使用圆筒状模具基材的辊状模具的制造方法的例子。

[0080] 辊状模具用本申请人的国际公开第2011/105206号所记载的方法制作。在此,使用不锈钢或者镍的金属套管。此外,所谓金属套管是指厚度为0.02mm以上1.0mm以下的金属制的圆筒。在本说明书中引用国际公开第2011/105206号的全部公开内容用于参考。

[0081] 参照图2简单说明使用用于实验的金属套管的辊式模具的制作方法。

[0082] 首先,如图2(a)所示,准备金属套管72m。

[0083] 接着,如图2(b)所示,在金属套管72m的外周面上例如利用电镀法形成有机绝缘层13。

[0084] 作为电镀法,例如能使用公知的电镀涂敷方法。例如,首先清洗金属套管72m。接着,将金属套管72m浸渍于贮存有含电镀树脂的电镀液的电镀槽中。在电镀槽中设置有电极。在利用阳离子电镀形成绝缘性树脂层时,将金属套管72m设为阴极,将设置在电镀槽内的电极设为阳极,在金属套管72m与阳极之间流过电流,使电镀树脂在金属套管72m的外周面上析出,由此形成绝缘性树脂层。在利用阴离子电镀形成绝缘性树脂层时,将金属套管72m设为阳极,将设置在电镀槽内的电极设为阴极,使电流流过,由此形成绝缘性树脂层。然后,进行清洗工序、烧结工序等,由此形成有机绝缘层13。作为电镀树脂,例如能使用聚酰亚胺树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、或者这些的混合物。除了电镀法之外,还能使用各种涂布法形成绝缘性树脂层,根据需要使其固化,由此能形成有机绝缘层13。有机绝缘层13使表面平坦化的效果高,能抑制金属套管72m等的表面的伤等反映于铝合金层18的表面形状。

[0085] 接着,如图2(c)所示,在有机绝缘层13上形成无机基底层14。例如,形成厚度为约100nm的 $SiO_2$ 层14。

[0086] 接着,如图2(d)所示,连续地形成缓冲层16和铝合金层18。缓冲层16和铝合金层18

的形成使用相同的靶。因此,铝和金属元素M的比率在缓冲层16和铝合金层18是恒定的。缓冲层16的厚度例如为约100nm,铝合金层18的厚度为约1 $\mu$ m。此外,优选从无机基底14的形成直至铝合金层18的形成用薄膜沉积法(例如溅射)进行,全部在同一腔室内进行。

[0087] 接着,图2(e)所示,通过针对铝合金层18的表面交替重复阳极氧化和蚀刻来形成具有多个微细的凹部的多孔氧化铝层20,由此可得到模具100a。

[0088] 接着,参照图3说明形成多孔氧化铝层20的方法。在图3中,作为模具基材10示出在支撑体12上直接形成铝合金层18的情况。

[0089] 首先,如图3(a)所示,准备模具基材10。模具基材10具有金属基材、形成在金属基材上的有机绝缘层13以及沉积在有机绝缘层13上的铝合金层18。

[0090] 接着,如图3(b)所示,对模具基材10的表面(铝合金层18的表面18s)进行阳极氧化,由此形成具有多个微细的凹部22(细孔)的多孔氧化铝层20。多孔氧化铝层20具有多孔层和阻挡层,上述多孔层具有微细的凹部22。多孔氧化铝层20例如是通过在酸性的电解液中对表面18s进行阳极氧化而形成的。在形成多孔氧化铝层20的工序中所使用的电解液例如是含酸的水溶液,上述酸选自包括草酸、酒石酸、磷酸、铬酸、柠檬酸、苹果酸的组。通过调整阳极氧化条件(例如,电解液的种类、施加电压),能调节细孔间隔、细孔的深度、细孔的形状等。此外,多孔氧化铝层的厚度可适当变更。可以对铝合金层18完全进行阳极氧化。

[0091] 接着,如图3(c)所示,通过使多孔氧化铝层20与氧化铝的蚀刻剂接触而蚀刻规定的量,由此使微细的凹部22的孔径扩大。在此,通过采用湿式蚀刻,能大致各向同性地蚀刻细孔壁和阻挡层。通过调整蚀刻液的种类、浓度以及蚀刻时间,能控制蚀刻量(即,微细的凹部22的大小和深度)。作为蚀刻液,能使用例如10质量%的磷酸、甲酸、乙酸、柠檬酸等有机酸的水溶液、铬酸磷酸混合水溶液。

[0092] 接着,如图3(d)所示,再次对铝合金层18部分地进行阳极氧化,由此使微细的凹部22在深度方向生长,并且使多孔氧化铝层20增厚。在此,微细的凹部22的生长从已经形成的微细的凹部22的底部开始,所以微细的凹部22的侧面成为阶梯状。

[0093] 而且,之后根据需要使多孔氧化铝层20与氧化铝的蚀刻剂接触来进一步蚀刻,由此使微细的凹部22的孔径进一步扩大。作为蚀刻液,在此也优选使用上述的蚀刻液,现实中只要使用相同的蚀刻浴即可。

[0094] 这样,通过重复上述的阳极氧化工序和蚀刻工序,如图3(e)所示,可得到具有多孔氧化铝层20的蛾眼用模具100A,多孔氧化铝层20具有期望的凹凸形状。通过调整阳极氧化工序和蚀刻工序各自的条件、时间、次数,微细的凹部22的侧面可以制成阶梯状,也可以制成光滑的曲面或者斜面。

[0095] 接着,说明使用本发明的实施方式的辊状蛾眼用模具的防反射膜的制造方法。辊状模具具有如下优点:通过以轴为中心使辊状模具旋转,能将模具的表面结构连续地转印到被加工物(具有形成防反射膜的表面的物体)。

[0096] 本发明的某实施方式的防反射膜的制造方法包含如下工序:准备上述的模具;准备被加工物;在模具与被加工物的表面之间施加光固化树脂的状态下对光固化树脂照射光,由此使光固化树脂固化;以及从由固化的光固化树脂所形成的防反射膜剥离模具。

[0097] 当作为被加工物使用辊状的膜时,能以辊对辊方式制造防反射膜。作为膜,优选具有基膜和形成于基膜上的硬涂层,防反射膜形成于硬涂层上。作为基膜,例如能适当使用

TAC(三乙酰纤维素)膜。作为硬涂层,例如能使用丙烯酸系的硬质涂层材料。

[0098] 图2(e)所示的模具100a具有的金属套管72m容易变形,所以难以直接使用模具100a。因此,如图4所示,通过在模具100a的金属套管72m的内部插入芯材50,可得到用于采用辊对辊方式的防反射膜的制造方法的模具100A。此外,图4所示的模具100A具有形成于支撑体12上的缓冲层16。

[0099] 接着,参照图5说明本发明的实施方式的防反射膜的制造方法。图5是用于说明利用辊对辊方式制造防反射膜的方法的示意性的截面图。

[0100] 首先,准备图4所示的辊状的蛾眼用模具100A。

[0101] 接着,如图5所示,在将表面被施加紫外线固化树脂32'的被加工物42按压到蛾眼用模具100A的状态下,对紫外线固化树脂32'照射紫外线(UV),由此使紫外线固化树脂32'固化。作为紫外线固化树脂32',能使用例如丙烯酸系树脂。被加工物42例如是TAC(三乙酰纤维素)膜。被加工物42从未图示的放卷辊放卷,然后,利用例如狭缝涂布机等在表面施加紫外线固化树脂32'。如图5所示,被加工物42由支撑辊62和64支撑。支撑辊62和64具有旋转机构,搬运被加工物42。另外,辊状的蛾眼用模具100A以与被加工物42的搬运速度对应的旋转速度在图5中箭头所示的方向旋转。

[0102] 然后,从被加工物42分离蛾眼用模具100A,由此被转印有蛾眼用模具100A的凹凸结构(反转的蛾眼结构)的固化物层32形成于被加工物42的表面。表面形成有固化物层32的被加工物42利用未图示的卷取辊进行卷取。

[0103] 以上说明了使用金属套管作为金属基材的例子,但是也能取代金属套管而使用块状的铝基材。

[0104] 接着,基于具体的实验例进一步详细说明本发明的实施方式的蛾眼用模具的制造方法。首先,参照图6说明铝合金层的形成方法。

[0105] 如图6所示,准备具有镍制的金属套管和在金属套管的外周面上所形成的有机绝缘层的支撑体12,在支撑体12上形成无机基底层14。镍制的金属套管使用长度为1470mm、直径为300mm的管。有机绝缘层使用丙烯酸三聚氰胺树脂通过电镀法形成。有机绝缘层的厚度设为7 $\mu$ m。作为无机基底层14,使用厚度为100nm的SiO<sub>2</sub>层。

[0106] 作为用于形成缓冲层和铝合金层的靶70,准备含有0.5质量%Ti(钛)的铝合金靶、含有1.0质量%Nd(钕)的铝合金靶以及含有0.5质量Cu(铜)的铝合金靶。另外,为了比较,也准备纯铝(99.99质量%以上)的靶。

[0107] 作为缓冲层,形成厚度为20nm的含氧层(AlTiO<sub>x</sub>层、AlNdO<sub>x</sub>层、AlCuO<sub>x</sub>层、或者AlO<sub>x</sub>层)。含氧率从5at%至0at%连续地变化。铝合金层和铝层均将厚度设为1 $\mu$ m,隔开时间间隔地形成20层50nm的厚度的层。

[0108] 对于所得到的铝合金层和铝层,利用分光反射率(400nm~700nm)和SEM观察,对异常颗粒存在与否进行评价,通过紧贴性和电气特性的变化评价相对于蚀刻液(磷酸1摩尔/L,30℃)的抗性。紧贴性通过粘接带和划格试验进行评价。

[0109] 此外,将辊状模具分割为图6所示的3个部分(1、2和3),对各个区域进行评价。此外,在SEM观察和电阻的测定中,使用配置在与图6所示的辊状模具的3个部分1、2和3分别对应的位置上的玻璃基板。电阻使用三菱化学公司制造的Loresta(ロレスタ)AP用四端子法进行测定。

- [0110] 使用具有铝合金层或者铝层的模具基材,用以下条件制作蛾眼用模具。
- [0111] 阳极氧化的电解液:草酸,0.025mol/L,5℃
- [0112] 蚀刻液:磷酸,1mol/L,30℃
- [0113] 阳极氧化时间:39秒
- [0114] 蚀刻时间:16分40秒
- [0115] 在上述的条件下,交替进行7次阳极氧化工序和6次蚀刻工序。最后是阳极氧化工序。
- [0116] 首先,为了比较,说明使用铝层的实验例的结果。
- [0117] 图7中示出铝层的分光反射率的坐标图。在400nm~700nm的波长范围具有高反射率,但是辊状模具的部分2(参照图6)的反射率低于80%。
- [0118] 图8中示出玻璃基板上的铝层的SEM像。从上方依次与辊状模具的部分1、部分2和部分3对应。左端示出表面的SEM像(10000倍),中央示出表面的SEM像(50000倍),右端示出截面的SEM像(30000倍)。
- [0119] 从表面的SEM像可知,散布着异常颗粒。认为该异常颗粒散射光的结果是反射率降低。
- [0120] 图9(a)和(b)中示出由铝层所形成的多孔氧化铝层的SEM像(20000倍)。图9(a)示出表面的SEM像,图9(b)示出截面的SEM像。
- [0121] 从图9(a)可知,在多孔氧化铝层的微细的凹部中形成有特殊的结构(用○示出)。认为该特殊的结构是由于存在于铝层中的异常颗粒引起的。此外,该多孔氧化铝层具有的微细的凹部的深度为约390nm。
- [0122] 此外,从紧贴性和电阻的变化(初期和在蚀刻液中浸渍100分钟后)的评价来看,相对于蚀刻液的抗性没有问题。此外,当在蚀刻液中浸渍100分钟时,铝层减少,因此电阻上升约50%。将其设为基于铝合金层的电阻的蚀刻液抗性的评价目标。
- [0123] 接着,图10中示出含Ti铝合金层的分光反射率的坐标图。在400nm~700nm的波长范围具有超过80%的高反射率。
- [0124] 图11中示出玻璃基板上的含Ti铝合金层的SEM像。从上方依次与辊状模具的部分1、部分2以及部分3对应。左端示出表面的SEM像(10000倍),中央示出表面的SEM像(50000倍),右端示出截面的SEM像(30000倍)。
- [0125] 比较图11的表面的SEM像和图8所示的铝层的SEM像可明确,在图11的表面的SEM像中识别不出异常颗粒。其结果是,认为含Ti铝合金层具有比铝层高的反射率。
- [0126] 图12(a)和(b)示出由含Ti铝合金层所形成的多孔氧化铝层的SEM像(20000倍)。图12(a)示出表面的SEM像,图12(b)示出截面的SEM像。
- [0127] 比较图12和图9可明确,在图12(a)中看不到在图9(a)中所看到的特殊的结构。认为这是因为:在含Ti铝合金层中不存在异常颗粒,而含Ti铝合金层具有均匀的结构。此外,该多孔氧化铝层具有的微细的凹部的深度为约330nm。
- [0128] 此外,从紧贴性和电阻的变化(初期和在蚀刻液中浸渍100分钟后)的评价来看,相对于蚀刻液的抗性没有问题。此外,当在蚀刻液中浸渍100分钟时电阻上升约80%。这比铝合金层的电阻变化稍大,但是能判断出没有电偶腐蚀的问题。
- [0129] 接着,图13中示出含Nd铝合金层的分光反射率的坐标图。在400nm~700nm的波长

范围具有超过80%的高反射率。

[0130] 图14中示出玻璃基板上的含Nd铝合金层的SEM像。从上方依次与辊状模具的部分1、部分2以及部分3对应。左端示出表面的SEM像(10000倍),中央示出表面的SEM像(50000倍),右端示出截面的SEM像(30000倍)。

[0131] 比较图14的表面的SEM像和图8所示的铝层的SEM像可明确,在图14的表面的SEM像中识别不出异常颗粒。其结果是,认为含Nd铝合金层具有比铝层高的反射率。

[0132] 图15(a)和(b)中示出由含Nd铝合金层形成的多孔氧化铝层的SEM像(20000倍)。图15(a)示出表面的SEM像,图15(b)示出截面的SEM像。

[0133] 比较图15和图9可明确,在图15(a)中看不到在图9(a)中所看到的特殊的结构。认为这是因为:在含Nd铝合金层中不存在异常颗粒,含Nd铝合金层具有均匀的结构。此外,该多孔氧化铝层具有的微细的凹部的深度为约550nm。

[0134] 此外,从紧贴性和电阻的变化(初期和在蚀刻液中浸渍100分钟后)的评价来看,相对于蚀刻液的抗性没有问题。此外,在蚀刻液中浸渍100分钟时,电阻上升约50%。这与铝合金层的电阻变化相等,能判断出没有电偶腐蚀的问题。

[0135] 接着,图16中示出含Cu铝合金层的分光反射率的坐标图。在400nm~700nm的波长范围具有超过80%的高反射率。在大部分的波长中示出接近90%的反射率。

[0136] 图17中示出玻璃基板上的含Cu铝合金层的SEM像。从上方依次与辊状模具的部分1、部分2以及部分3对应。左端示出表面的SEM像(10000倍),中央示出表面的SEM像(50000倍),右端示出截面的SEM像(30000倍)。

[0137] 比较图17的表面的SEM像和图8所示的铝层的SEM像可明确,在图17的表面的SEM像中识别不到异常颗粒。其结果是,认为含Cu铝合金层具有比铝层高的反射率。

[0138] 在图18(a)和(b)中示出由含Cu铝合金层形成的多孔氧化铝层的SEM像(20000倍)。图18(a)示出表面的SEM像,图18(b)示出截面的SEM像。

[0139] 从图18可知,由含Cu铝合金层所形成的多孔氧化铝层不具有用于防反射膜的制造的形态。认为这是因为:含Cu铝合金层容易被蚀刻。

[0140] 此外,虽然紧贴性没有问题,但是当在蚀刻液中浸渍100分钟时,电阻上升超过约600%。认为这是因为:当含Cu铝合金层与蚀刻液接触时,引起电偶腐蚀,含Cu铝合金层快速溶解。

[0141] 从上述实验的结果可知,在含Ti(标准电极电位: -1.630V)、Nd(标准电极电位: -2.32V)的铝合金层中,异常颗粒的生成被抑制,且也不引起电偶腐蚀。因为铝的标准电极电位为-1.676V(约-1.68V),所以如果与铝的标准电极电位之差的绝对值为约0.64V以下(2.32-1.68),可以说能得到上述效果。在图19所示的金属元素内,作为满足该条件的金属能列举Ti、Nd、Mn、Mg、Zr、V以及Pb。在它们之中,关于含Ti铝合金,0.5质量%~2.0质量%的靶在市场上有货,关于含Nd铝合金,1.0质量%~9.9质量%的靶在市场上有货,关于含Zr铝合金,2.0质量%的靶在市场上有货,关于含Mn铝合金,2at%(约4质量%)的靶在市场上有货,所以在工业上能马上利用。

[0142] 此外,铝合金层所含的金属元素M的含有率没有特别限制,但优选不超过10质量%。当超过10质量%时,有时不能得到期望的多孔氧化铝层。

[0143] 在上述的例子中,说明了在有机绝缘层上形成铝合金层的例子,但是在金属基材、

玻璃基材上形成铝合金层的情况下也能得到同样的效果。如上所述,在有机绝缘层上形成铝合金层的情况下,有机绝缘层的导热率低,特别是容易形成异常颗粒,所以使用铝合金层的效果显著。另外,在形成厚度为 $1\mu\text{m}$ 的铝合金层时,如上所述,优选例如每当沉积厚度为 $50\text{nm}$ 的铝合金层时就中断,用各个厚度为 $50\text{nm}$ 的20层铝合金层得到厚度为约 $1\mu\text{m}$ 的铝合金层18。当使用铝合金层时,容易形成均匀的层,所以与形成铝层的情况相比,能减少中断次数,能使量产性提高。

[0144] 工业上的可利用性

[0145] 本发明涉及模具的制造方法,特别是能广泛应用于在表面具有多孔氧化铝层的模具的制造方法。

[0146] 附图标记说明

[0147]	10	模具基材
[0148]	12	支撑体
[0149]	13	有机绝缘层
[0150]	14	无机基底层
[0151]	16	缓冲层
[0152]	18	铝合金层
[0153]	18s	表面
[0154]	20	多孔氧化铝层
[0155]	22	凹部
[0156]	32	固化物层
[0157]	32'	紫外线固化树脂
[0158]	42	被加工物
[0159]	50	芯材
[0160]	62	支撑辊
[0161]	70	靶
[0162]	72m	金属套管(金属基材)
[0163]	100、100a、100A	蛾眼用模具

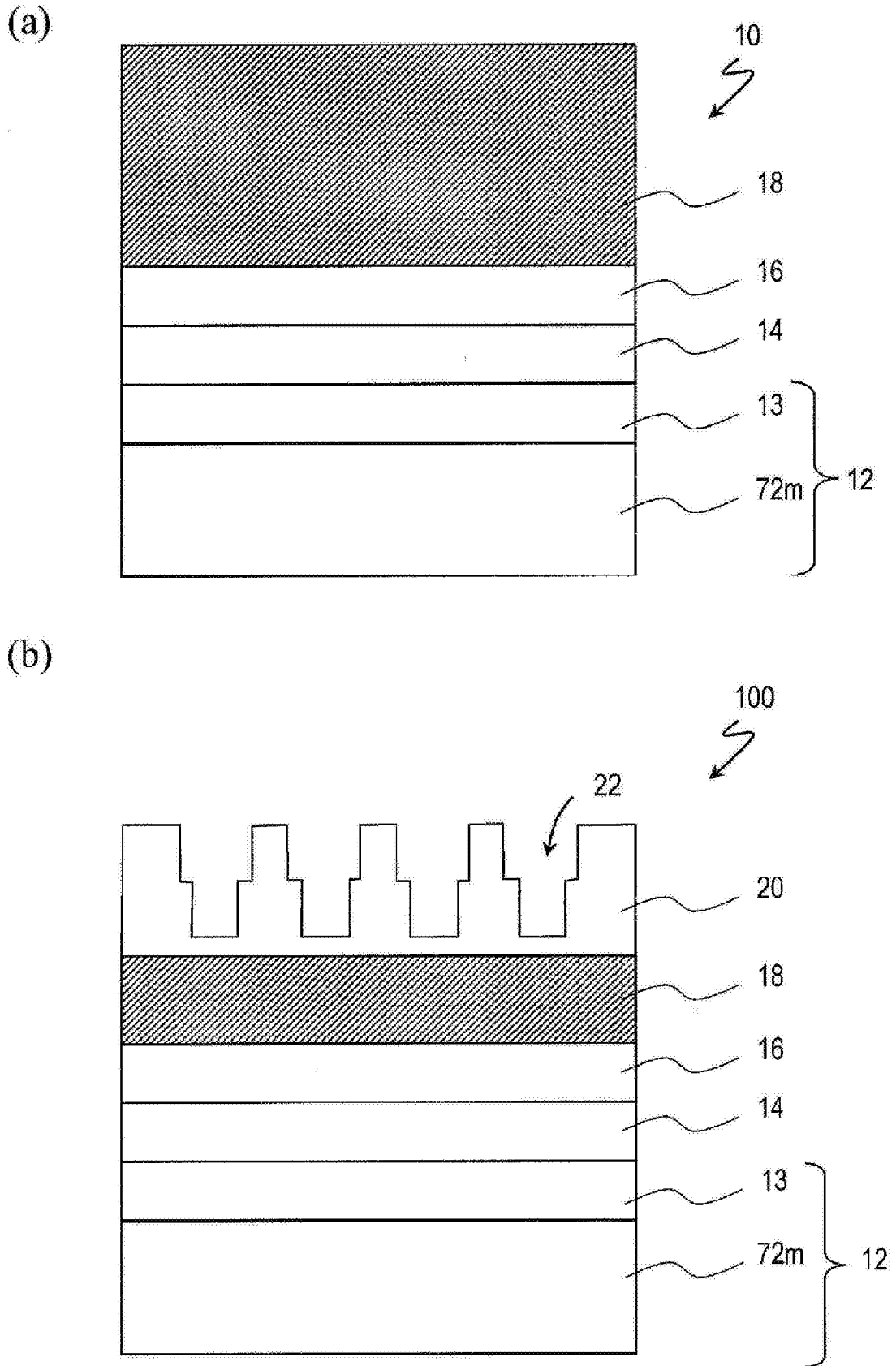


图1

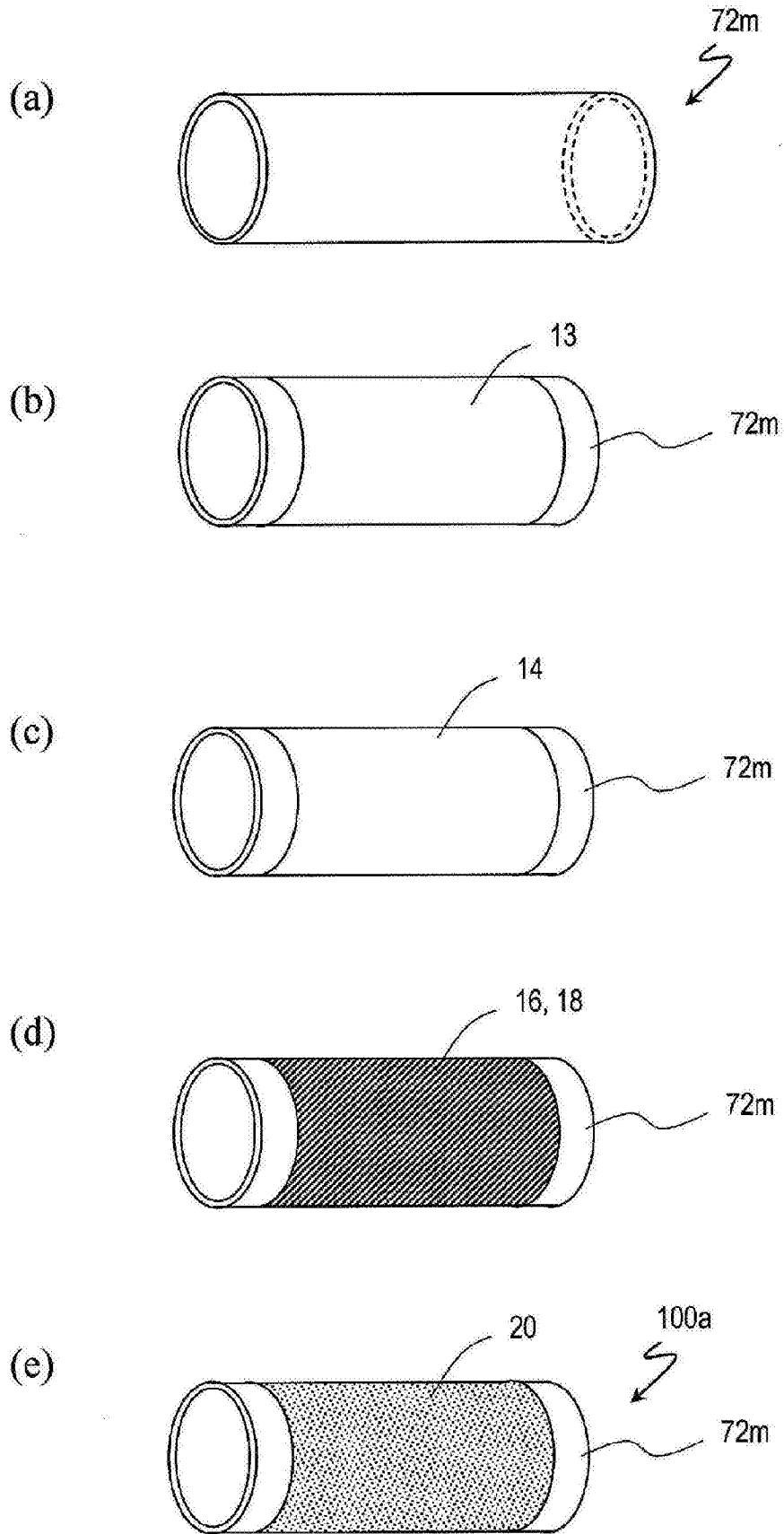


图2

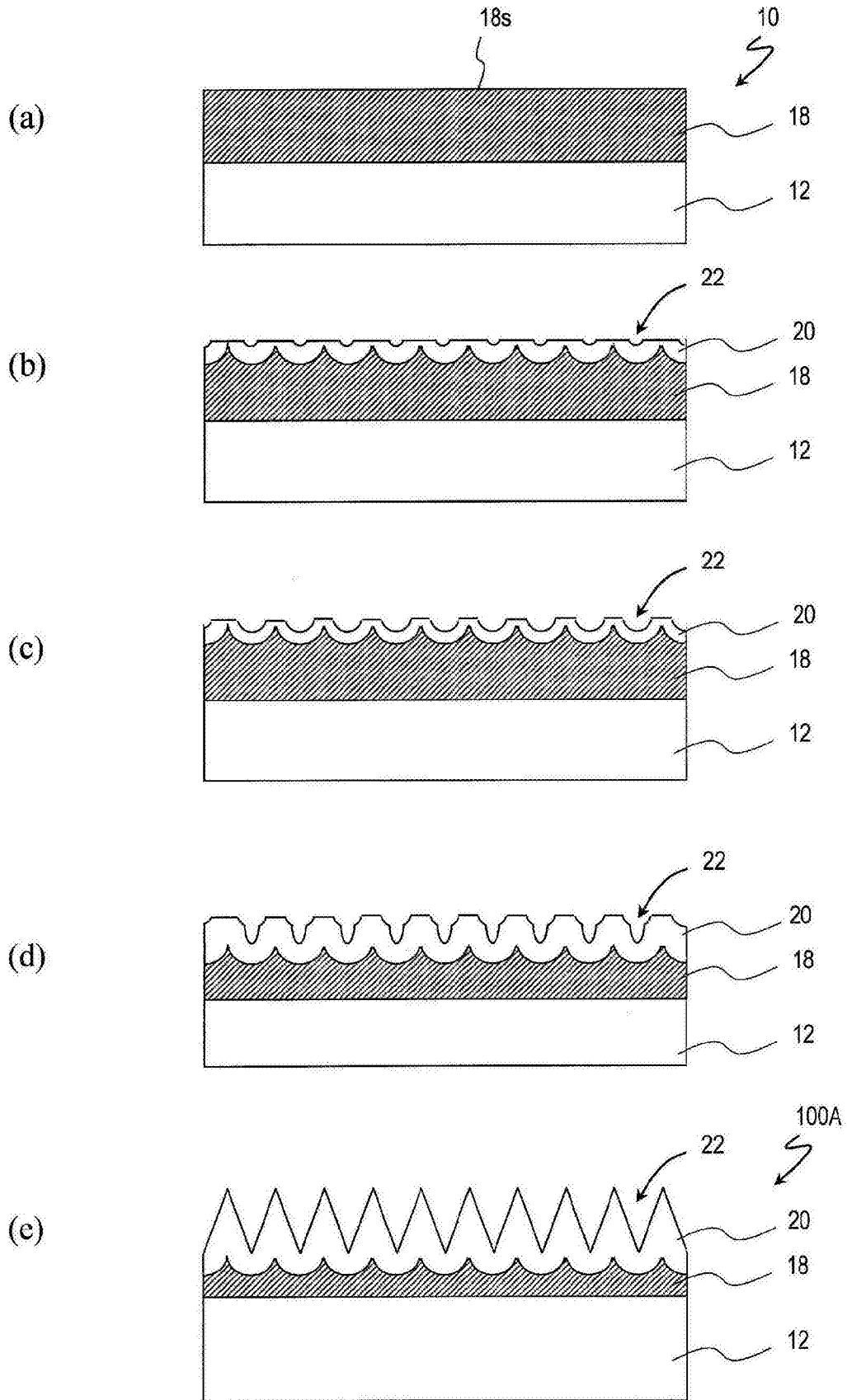


图3

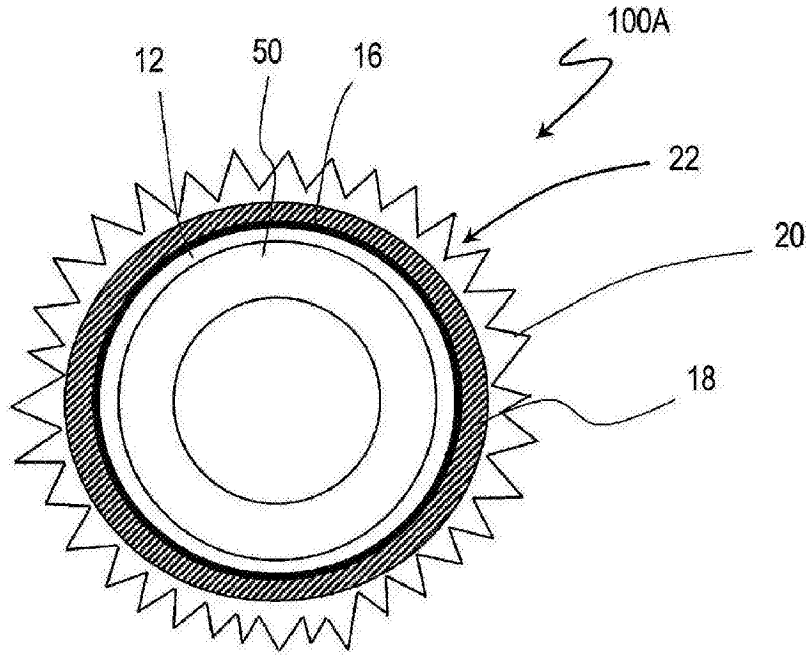


图4

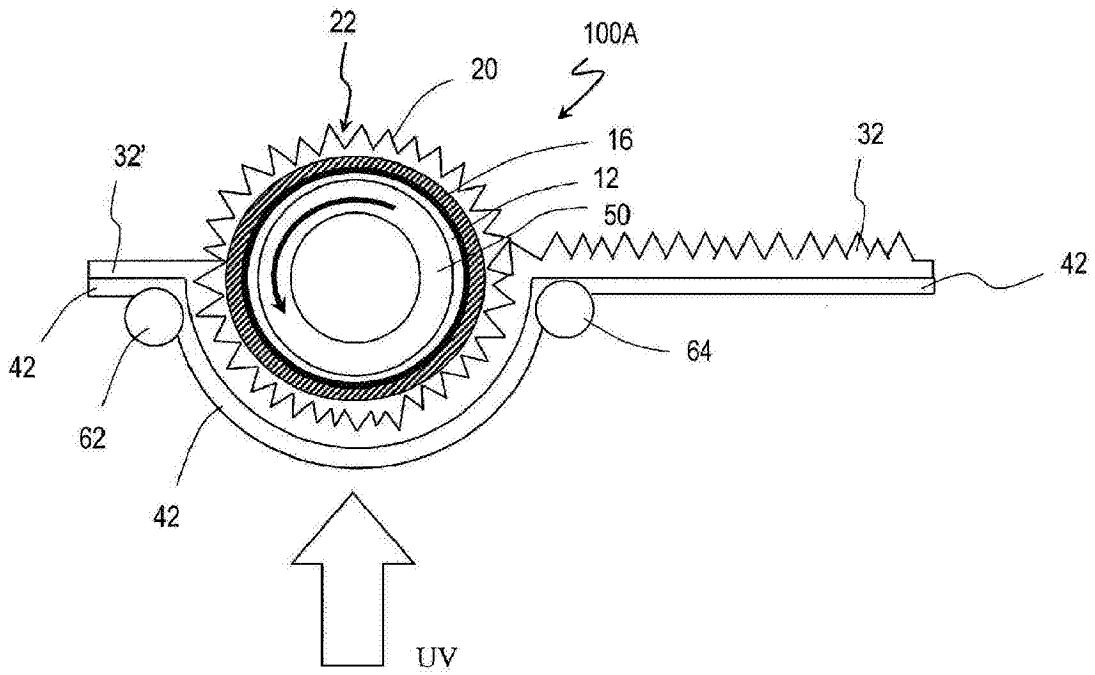


图5

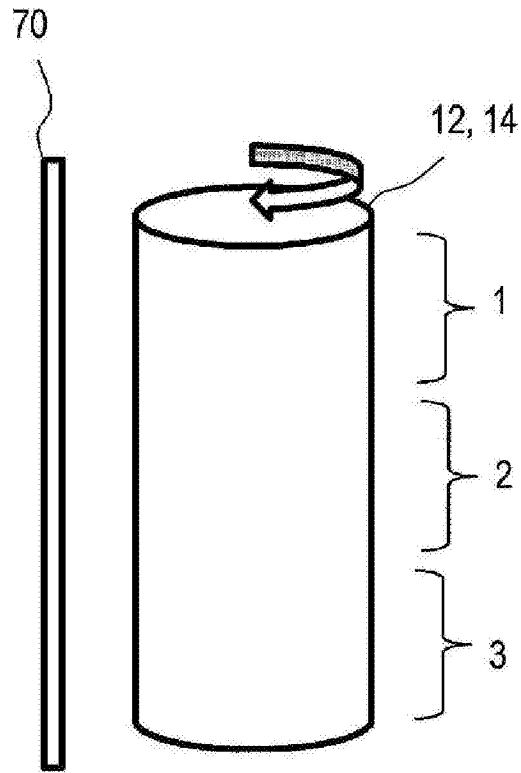


图6

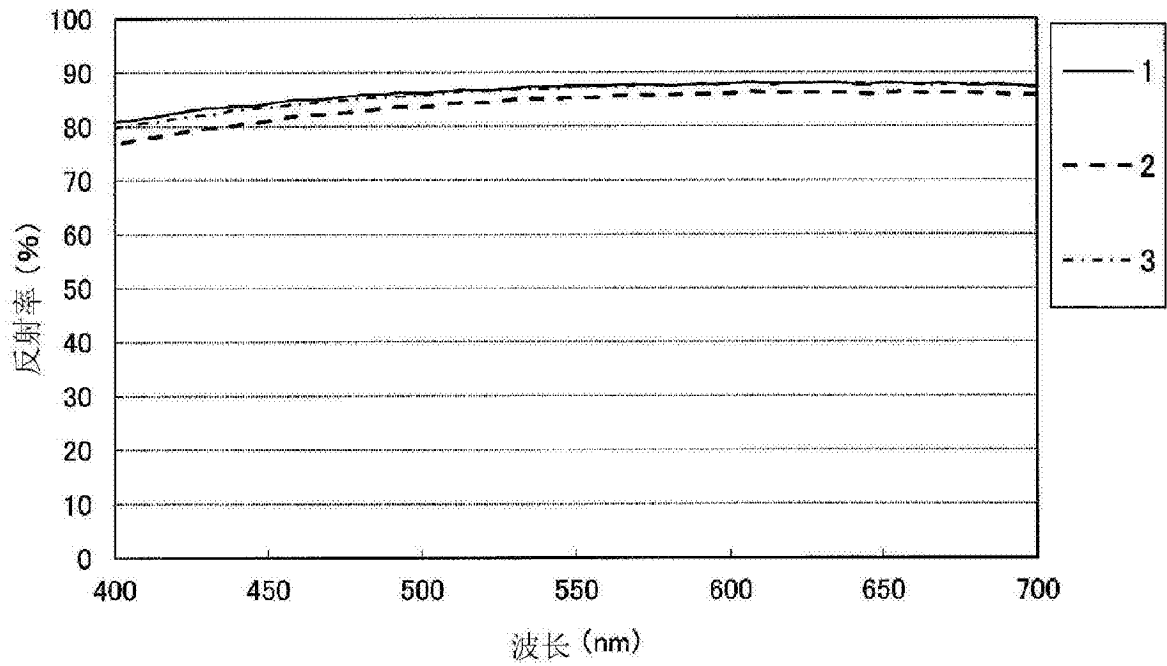


图7

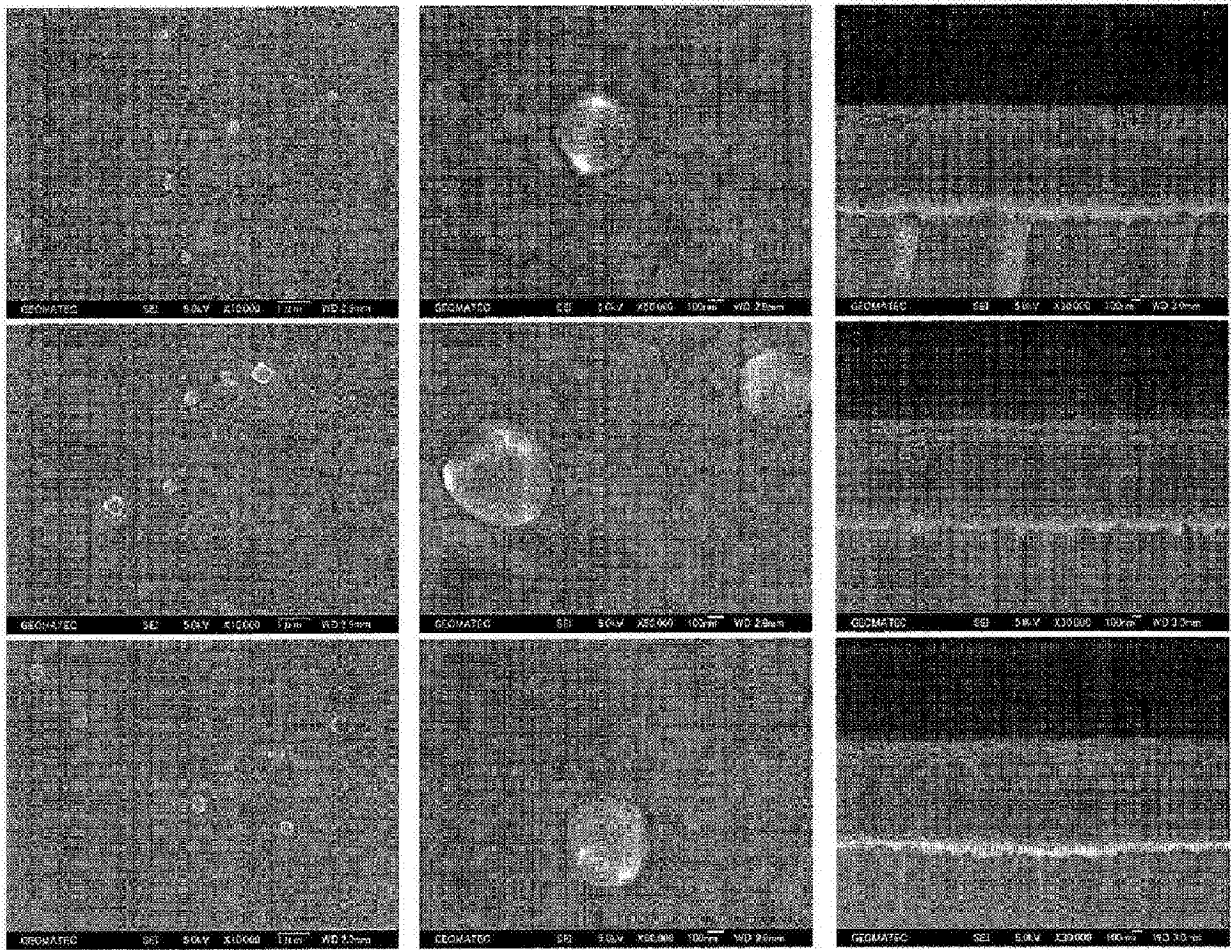


图8

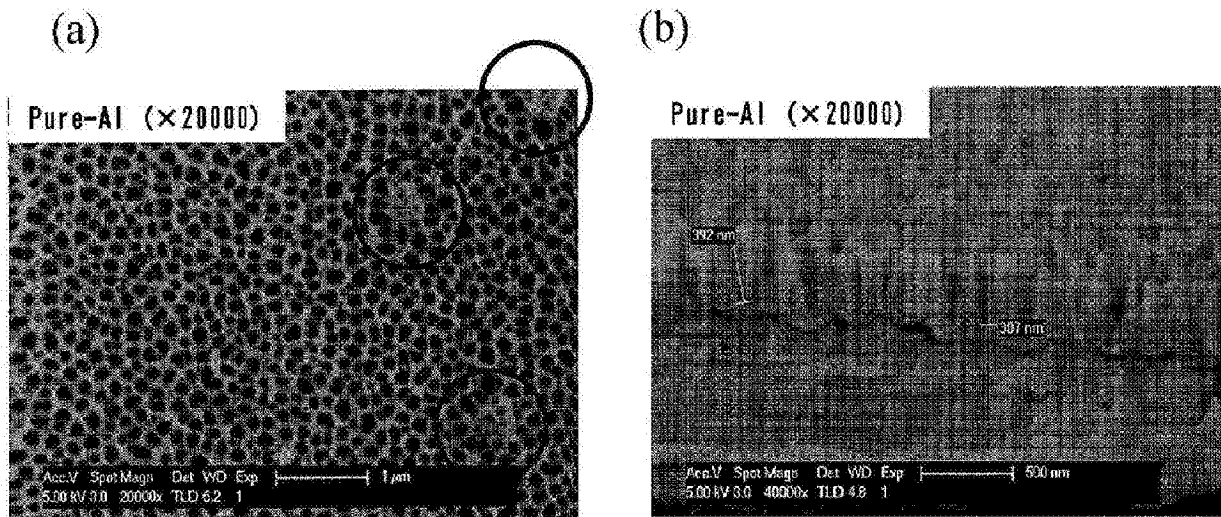


图9

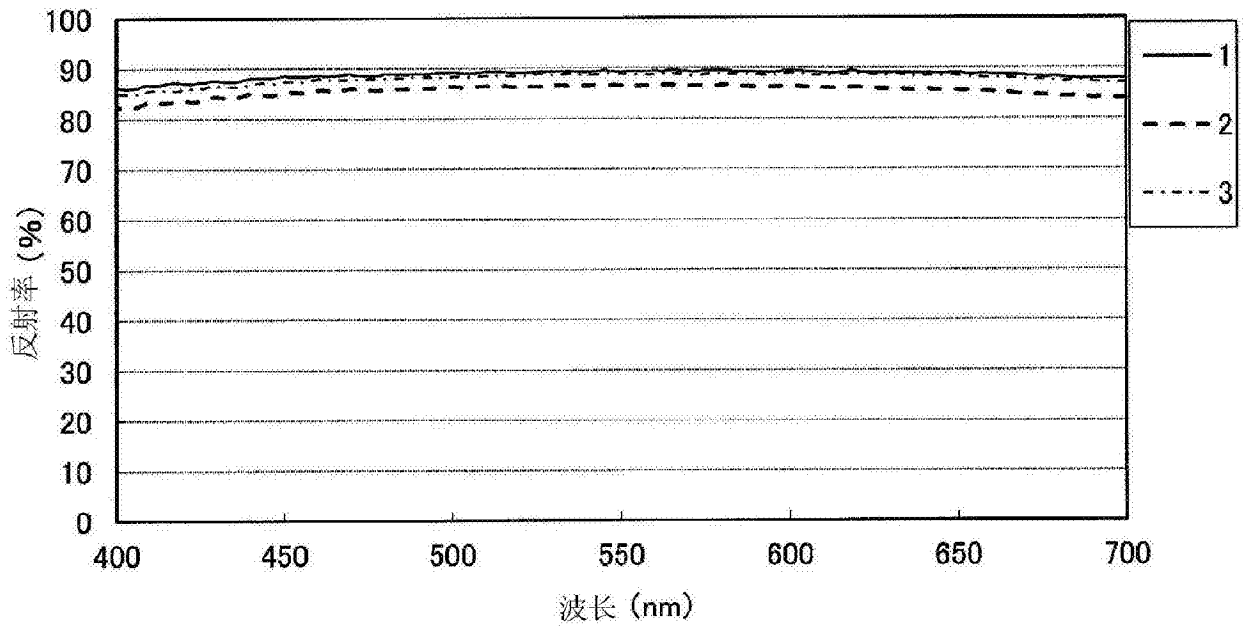


图10

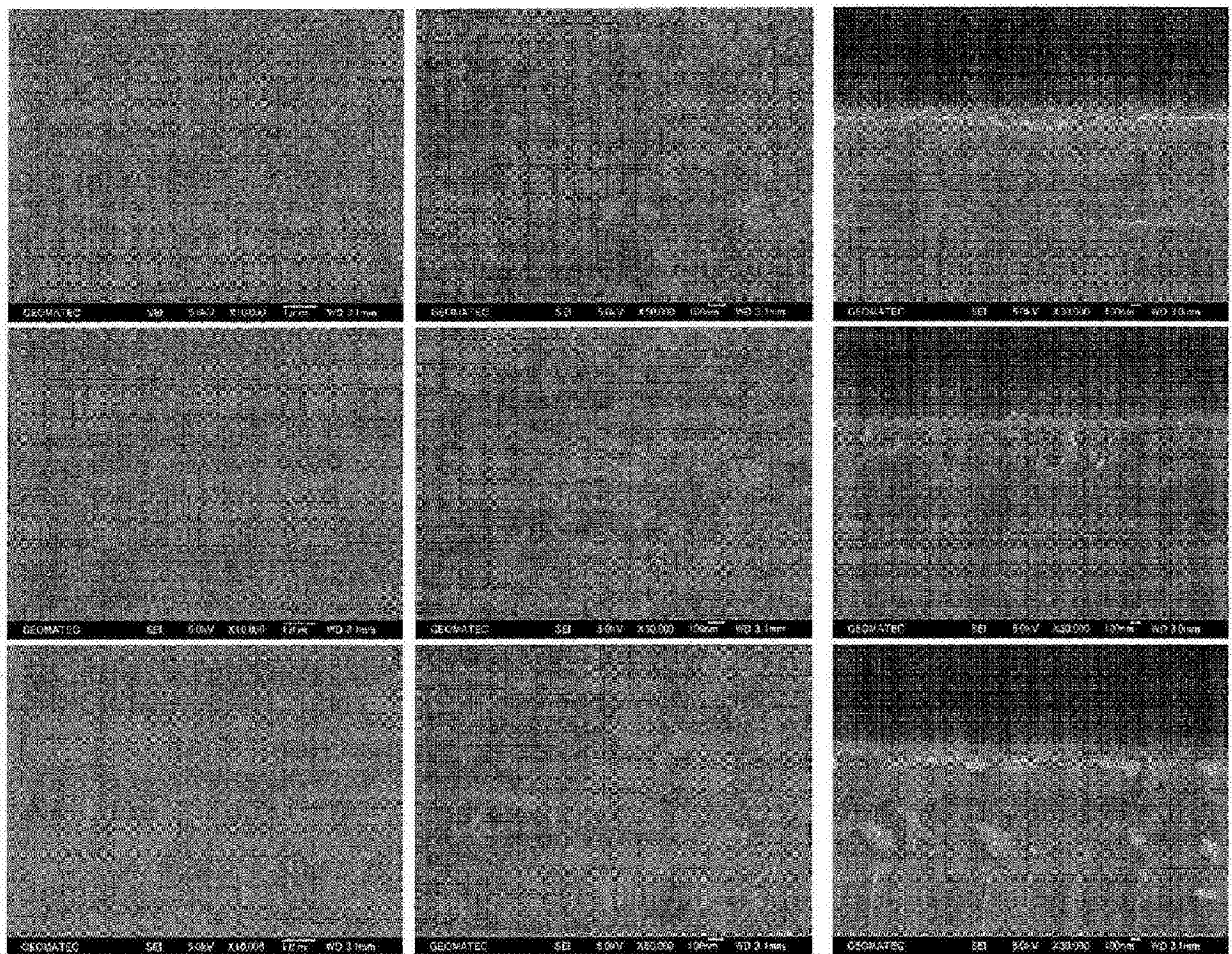


图11

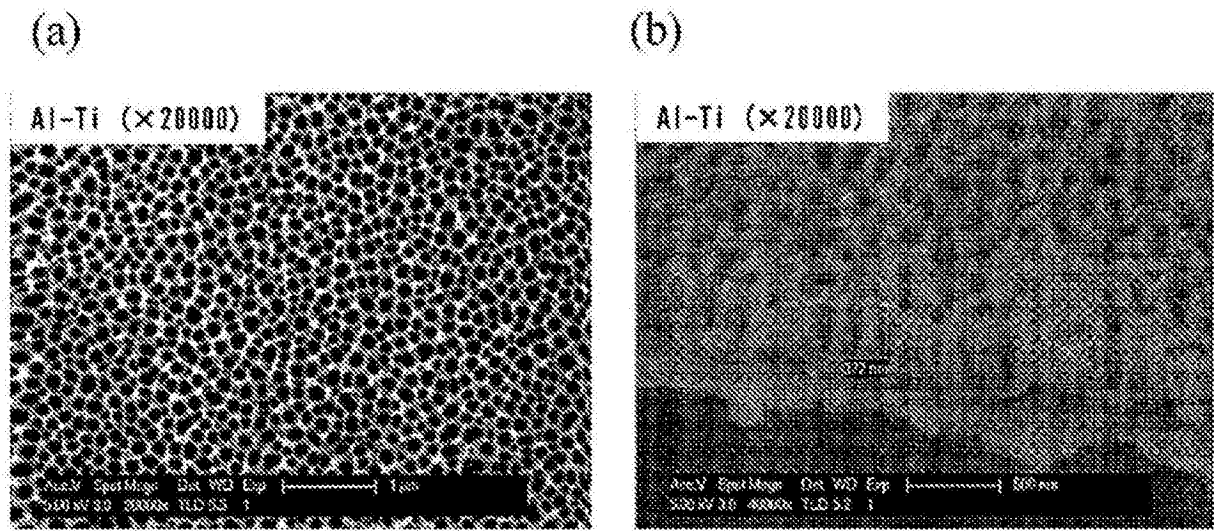


图12

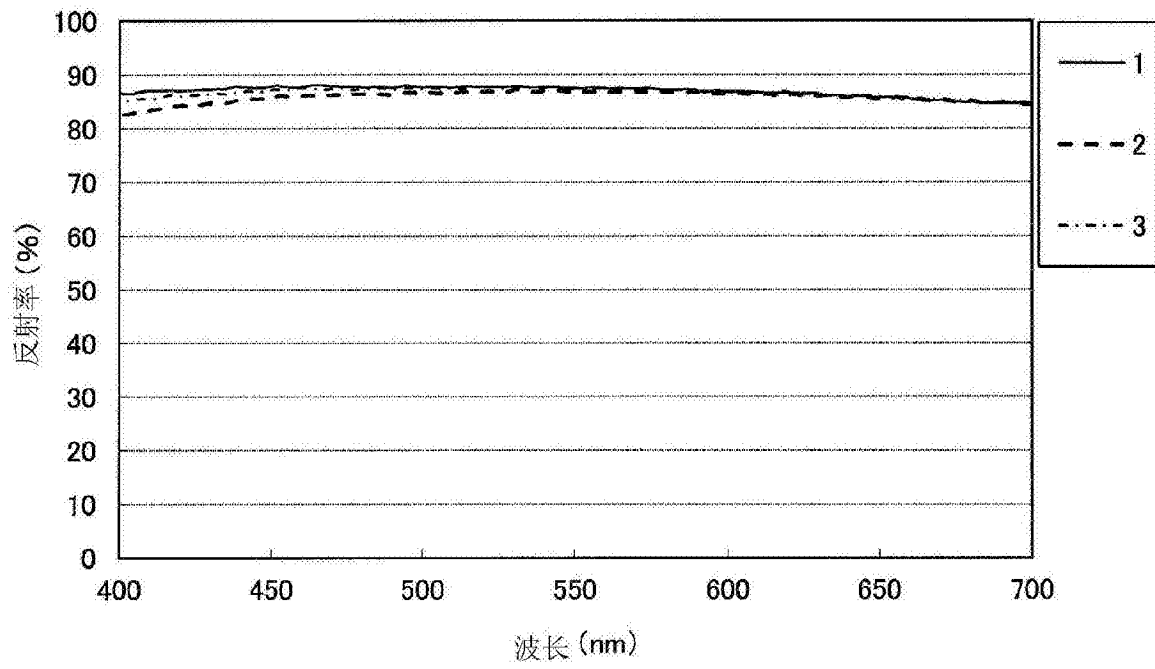


图13

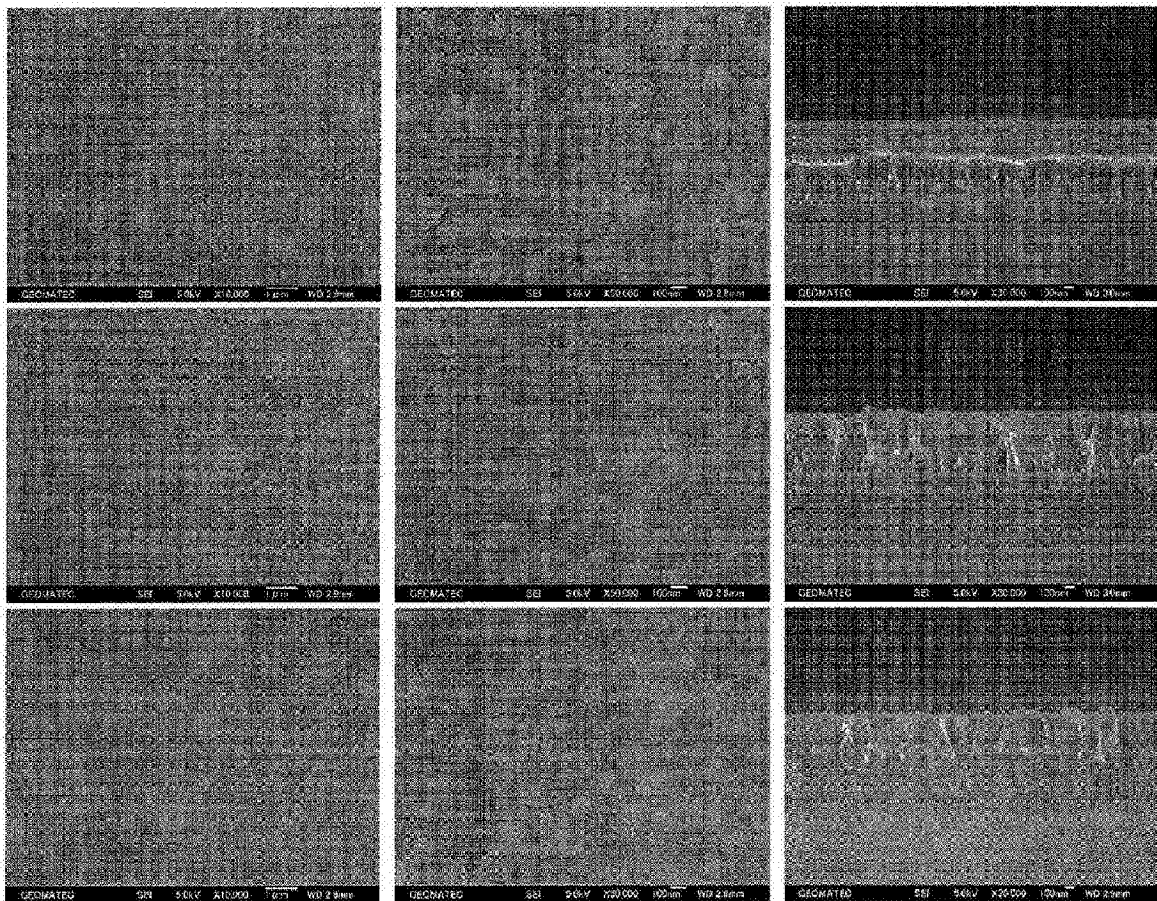


图14

(a)

(b)

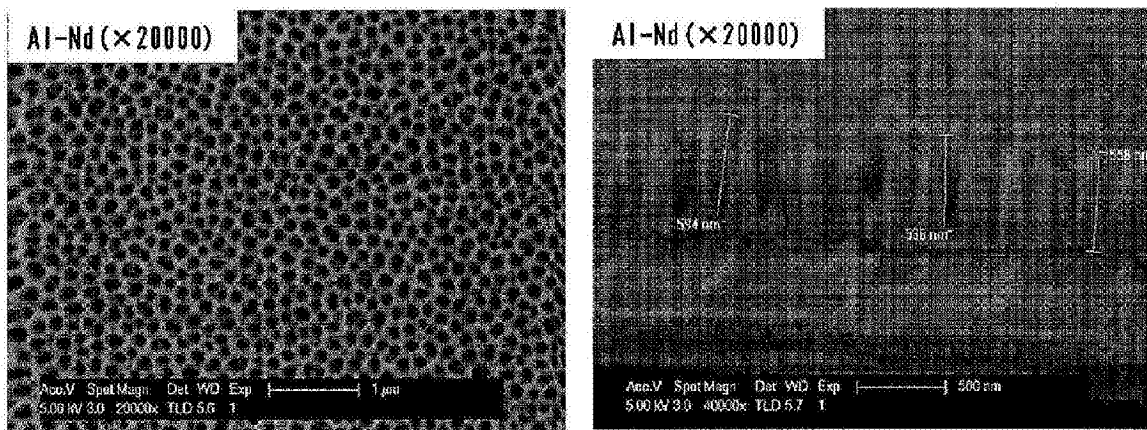


图15

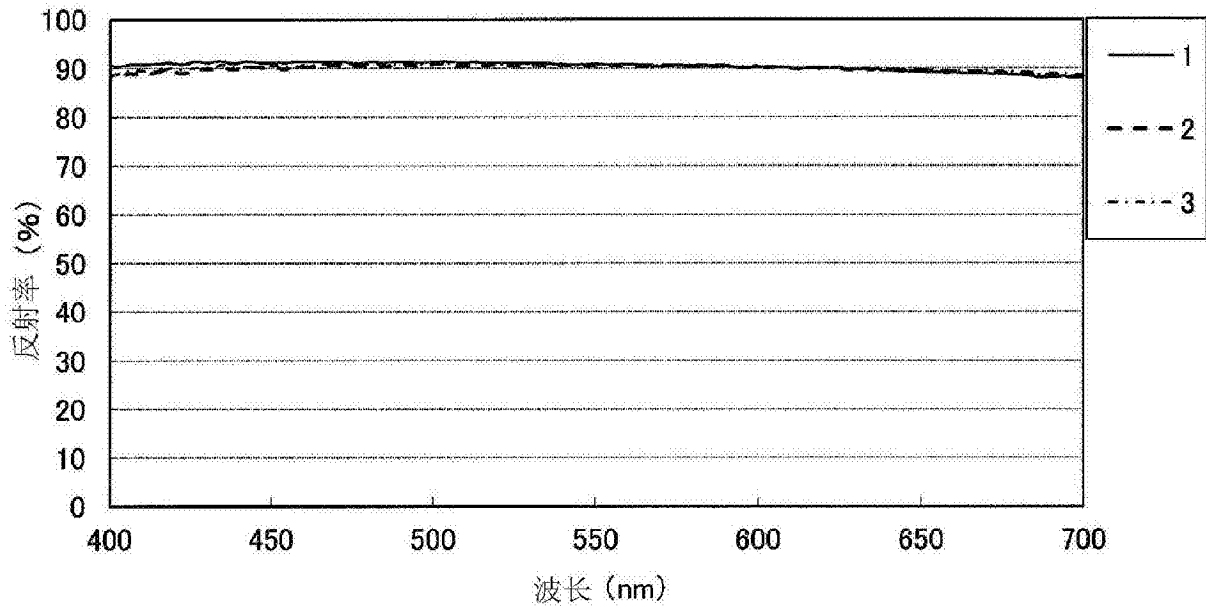


图16

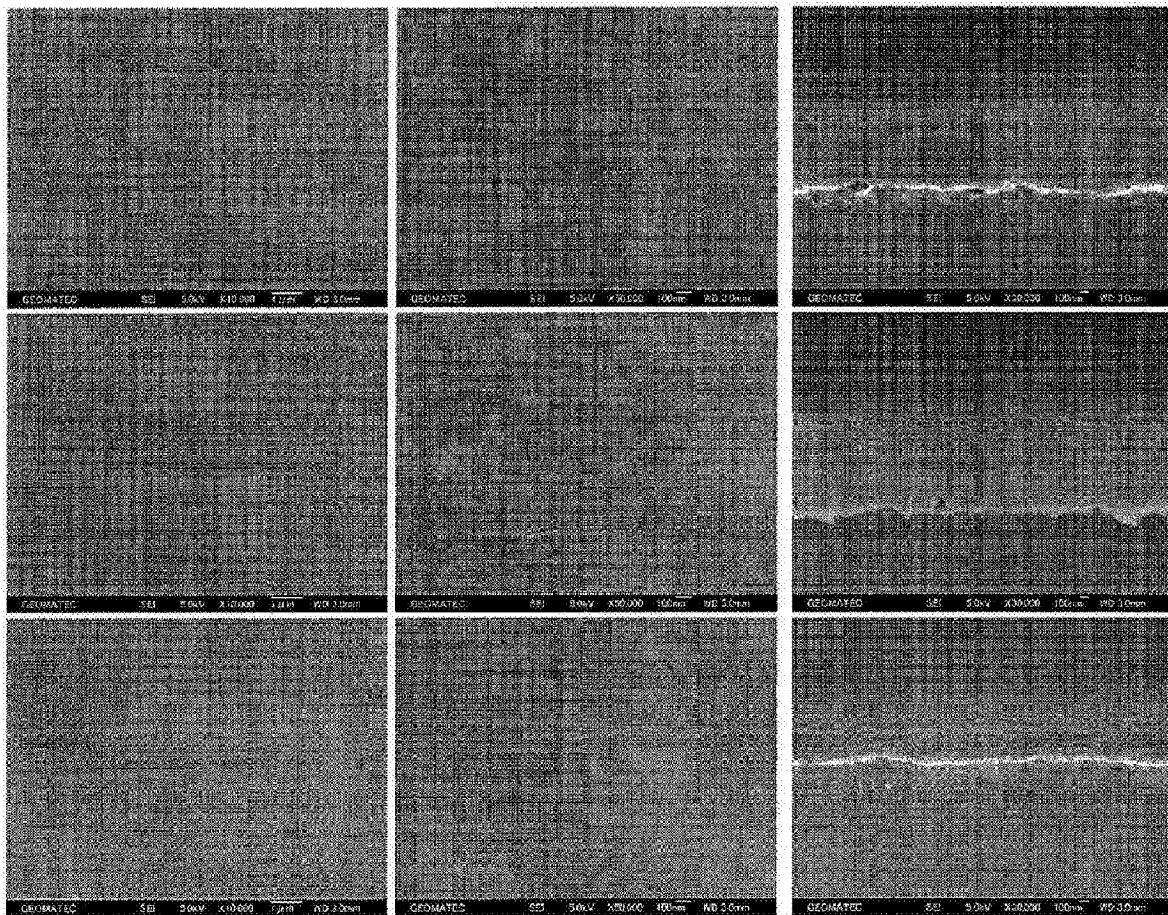


图17

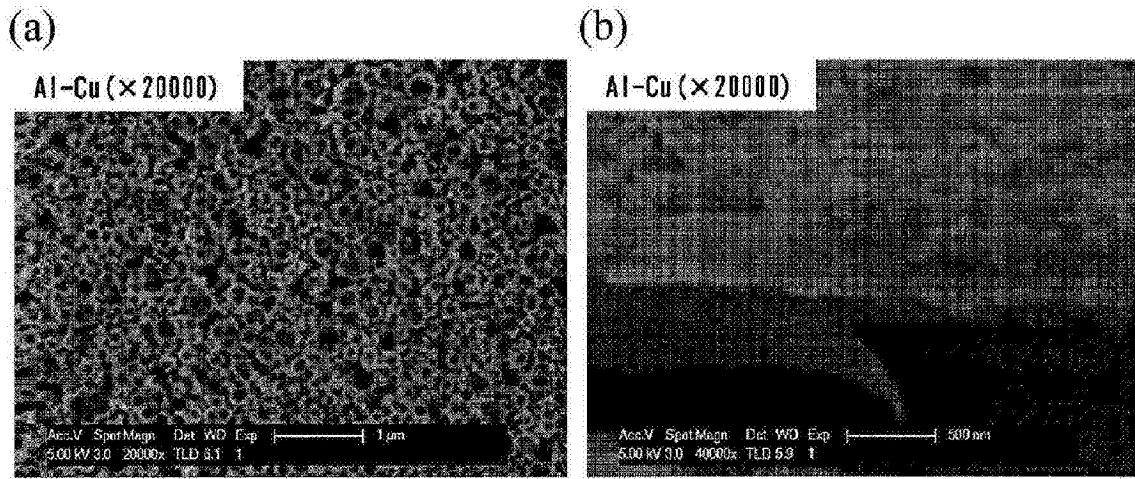


图18

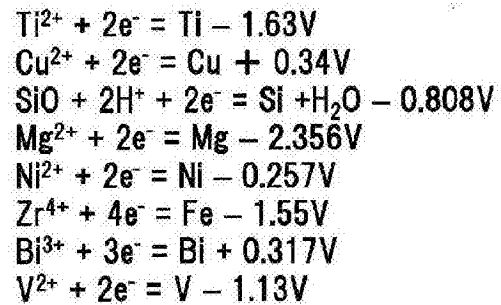
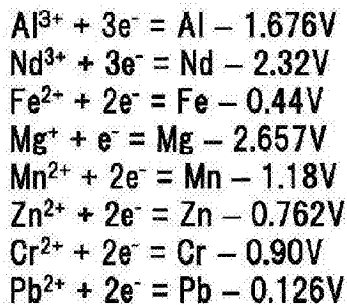
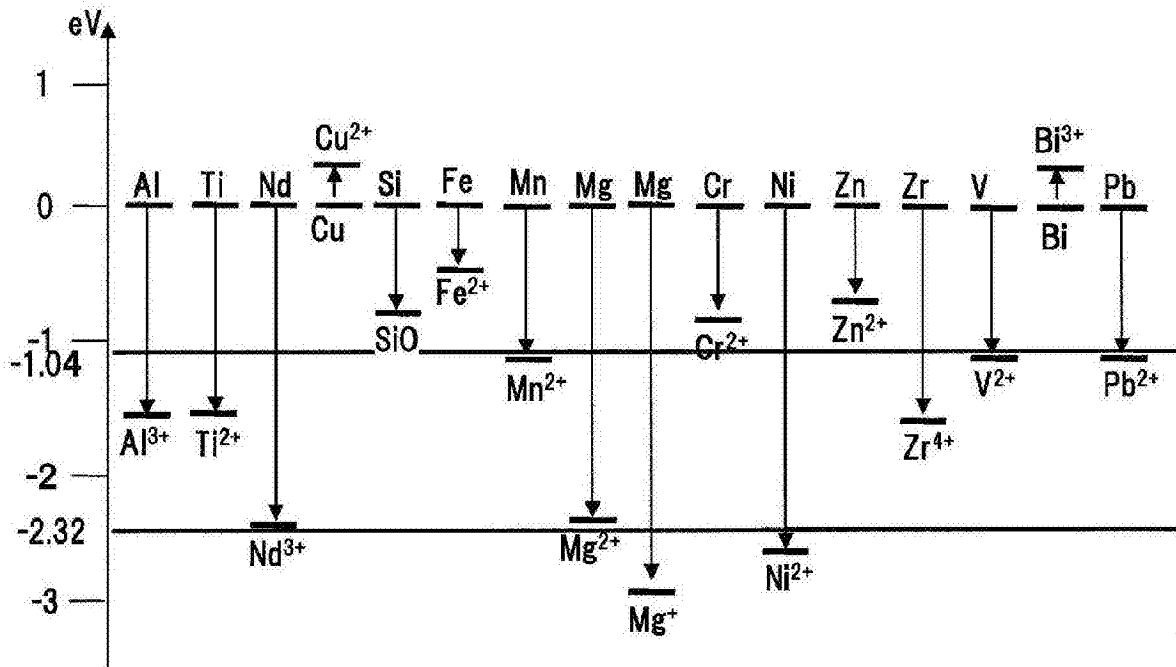


图19