

(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
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/129857 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 11/24 (2006.01) *B29C 59/04* (2006.01)
B29C 33/38 (2006.01) *C25D 11/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055854
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 27 日(27.02.2015)
- (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 2014-038087 2014 年 2 月 28 日(28.02.2014) JP
- (71) 出願人: 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 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山田 美穂(YAMADA Miho), 中原 隆裕(NAKAHARA Takahiro), 箕浦 潔(MINOURA Kiyoshi), 田中 壮太郎(TANAKA Sohtaroh).
- (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 1 6 号 大阪証

券取引所ビル 10 階 奥田国際特許事務所
Osaka (JP).

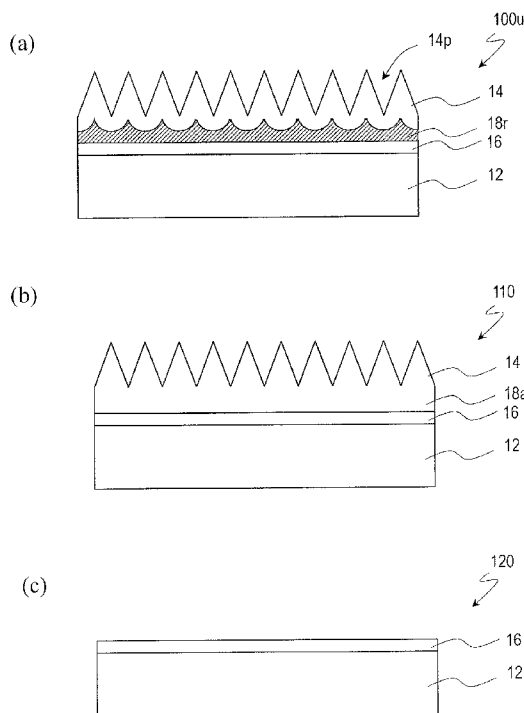
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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),

[続葉有]

(54) Title: MOLD RECYCLING METHOD

(54) 発明の名称: 型のリサイクル方法

[図1]



(57) Abstract: A mold recycling method has: a step (a) for preparing a mold (100u) having a mechanically-mirror-finished aluminum substrate (12), an inorganic material layer (16) formed on the surface of the aluminum substrate (12), and an aluminum residue layer (18r) formed on the inorganic material layer (16) and a porous alumina layer (14) formed on the aluminum residue layer (18r), the porous alumina layer being formed by anodizing the surface of an aluminum film (18), and the aluminum residue layer remaining unanodized within the aluminum film (18); a step (b) for forming an anodized alumina layer (18a) by anodizing substantially all of the aluminum residue layer (18r) in the mold (100u); and a step (c) for etching the anodized alumina layer (18a) after step (b).

(57) 要約: 型のリサイクル方法は、機械的な鏡面加工が施されたアルミニウム基材 (12) と、アルミニウム基材 (12) の表面に形成された無機材料層 (16) と、無機材料層 (16) の上に形成されたアルミニウム残存層およびアルミニウム残存層上に形成されたポーラスアルミナ層であって、アルミニウム膜 (18) の表面を陽極酸化することによって形成されたポーラスアルミナ層 (14) およびアルミニウム膜 (18) の内で陽極酸化されずに残ったアルミニウム残存層 (18r) とを有する型 (100u) を用意する工程 (a) と、型 (100u) のアルミニウム残存層 (18r) を実質的に完全に陽極酸化することによって陽極酸化アルミナ層 (18a) を形成する工程 (b) と、工程 (b) の後で、陽極酸化アルミナ層 (18a) をエッチングする工程 (c) と

を有する。

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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： 型のリサイクル方法

技術分野

[0001] 本発明は、型のリサイクル方法に関し、特にポーラスアルミナ層を有する型のリサイクル方法に関する。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イング）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] 本出願人は、ポーラスアルミナ層を有する型を用いて、モスアイ構造を有する反射防止膜（または反射防止表面）を形成する方法を実用化し、液晶テレビ等の表示装置に用いている。モスアイ構造を有する反射防止膜を形成する型（「モスアイ用型」という。）が有するポーラスアルミナ層は、モスアイ構造を反転させた構造（以下、「反転されたモスアイ構造」という。）を有しており、反転されたモスアイ構造は、ミクロな凹部によって構成される。

[0003] モスアイ用型が有するポーラスアルミナ層のミクロな凹部は、概ね円錐状の断面形状を有している。ミクロな凹部は、階段状の側面を有してもよい。ミクロな凹部の二次元的な大きさ（開口部径： D_p ）は10nm以上500nm未満で、深さ（ D_{depth} ）は10nm以上1000nm（1 μ m）未満程度であることが好ましい。また、ミクロな凹部の底部は尖っている（最底部は点になっている）ことが好ましい。さらに、ミクロな凹部は密に充填されていることが好ましく、ポーラスアルミナ層の法線方向から見たときのミクロな凹部の形状を円と仮定とすると、隣接する円は互いに重なり合い、隣接するミクロな凹部の間に鞍部が形成されることが好ましい。なお、略円錐状のミクロな凹部が鞍部を形成するように隣接しているときは、ミクロな凹部の二次元的な大きさ D_p は平均隣接間距離 D_{int} と等しいとする。したがって、反射防止膜を製造するためのモスアイ用型のポーラスアルミナ層は、 $D_p = D_{int}$ が

10 nm以上500 nm未満で、 D_{depth} が10 nm以上1000 nm ($1 \mu\text{m}$) 未満程度のミクロな凹部が密に不規則に配列した構造を有していることが好ましい。なお、ミクロな凹部の開口部の形状は厳密には円ではないので、 D_p は表面のSEM像から求めることが好ましい。ポーラスアルミナ層の厚さ t_p は約 $1 \mu\text{m}$ 以下である。

[0004] このようなポーラスアルミナ層は、陽極酸化とエッチングとを交互に繰り返すことによって形成される。具体的には、アルミニウム基材の表面を陽極酸化することによって、複数のミクロな凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する工程と、その後に、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、ポーラスアルミナ層の複数のミクロな凹部を拡大させる工程と、その後に、さらに陽極酸化することによって、複数のミクロな凹部を成長させる工程とを含む。陽極酸化に用いる電解液は、例えば、稀酸、酒石酸、リン酸、硫酸、クロム酸、クエン酸およびリンゴ酸からなる群から選択される酸を含む水溶液である。エッチング液としては、例えばリン酸や、蟻酸、硫酸、酢酸、クエン酸などの有機酸の水溶液やクロム酸リン酸混合水溶液、または水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリの水溶液を用いることができる。

[0005] 陽極酸化とエッチングとを繰り返す一連の工程は、陽極酸化工程で終わることが好ましい。陽極酸化工程で終わる（その後のエッチング工程を行わない）ことによって、ミクロな凹部の底部を小さくすることができる。このような反転されたモスアイ構造を形成する方法は、例えば、本出願人による特許文献1に開示されている。参考のために、特許文献1の開示内容の全てを本明細書に援用する。

[0006] モスアイ用型として、円筒状（またはロール状という。）の型を用いることが好ましい。円筒状のモスアイ用型を用いると、本出願人による特許文献2に開示されているように、ロール・ツー・ロール方式により反射防止膜を効率良く製造することができる。参考のために、特許文献2の開示内容の全てを本明細書に援用する。

[0007] ポーラスアルミナ層を利用するモスアイ用型の利点の1つは、モスアイ用型を安価に製造できることにある。しかしながら、ポーラスアルミナ層の寿命が比較的短いので、新たなモスアイ用型を必要とする頻度が高い。円筒状のモスアイ用型において、最もコストが高いのは、円筒状の型基材である。ここで、型基材とは、型の製造工程において、陽極酸化およびエッチングされる対象をいう。また、アルミニウム基材とは、板状、円筒状、または円柱状の自己支持が可能なバルク状のアルミニウムをいう。

[0008] 本出願人による特許文献3には、アルミニウム基材の表面に無機材料層を形成し、無機材料層の上に形成されたアルミニウム膜を陽極酸化およびエッチングすることによって、モスアイ用型を製造する方法が開示されている。このモスアイ用型は、ポーラスアルミナ層の下に陽極酸化されずに残った、アルミニウム膜の部分（「アルミニウム残存層」という。）をエッチングによって除去し、無機材料層上にアルミニウム膜を形成することによって、リサイクルされ得ると記載されている。アルミニウム残存層をエッチングする際に無機材料層がエッチストップ層として機能するので、比較的容易にリサイクルされ得る。参考のために、特許文献3の開示内容の全てを本明細書に援用する。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2006／059686号

特許文献2：国際公開第2011／105206号

特許文献3：国際公開第2011／125486号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、本発明者の検討によると、後に実験例を示すように、特許文献3に記載の方法では、アルミニウム残存層を完全に除去するまでエッチングを行うと、アルミニウム基材の表面にむらが形成されることがあった。

このむらは、アルミニウム基材の表面を鏡面にするためのバイト切削を施すことによって形成された切削痕に沿って、アルミニウム基材の表面がエッチングされたことによるものであることを見出した。

[0011] モスアイ用型の金属基材として好適に用いられる、機械的な鏡面加工が施されたアルミニウム基材の表面には、加工変質層が形成されており、この加工変質層に起因して、エッチングのむらが形成されたと考えられる。したがって、上記のむらが発生するという問題は、バイト切削に限られず、加工変質層の形成を伴う鏡面加工が施されたアルミニウム基材を用いる場合に共通の問題である。鏡面加工（研磨技術）の内、切削加工や研削加工などの機械研磨（Mechanical Polishing：MP）と、化学研磨と機械研磨とを併用する化学機械研磨（Chemical Mechanical Polishing：CMP）は、加工変質層の形成を伴う。本明細書において、「機械的な鏡面加工」は、MPおよびCMPを包含する。

[0012] 本発明は、上述のモスアイ用型のような、機械的な鏡面加工が施されたアルミニウム基材を用いて製造された、ポーラスアルミナ層を有する型をリサイクルする方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の実施形態による型のリサイクル方法は、機械的な鏡面加工が施されたアルミニウム基材と、前記アルミニウム基材の表面に形成された無機材料層と、前記無機材料層の上に形成されたアルミニウム残存層および前記アルミニウム残存層上に形成されたポーラスアルミナ層であって、アルミニウム膜の表面を陽極酸化することによって形成されたポーラスアルミナ層および前記アルミニウム膜の中で陽極酸化されずに残ったアルミニウム残存層とを有する型を用意する工程（a）と、前記型の前記アルミニウム残存層を実質的に完全に陽極酸化することによって陽極酸化アルミナ層を形成する工程（b）と、前記工程（b）の後で、前記陽極酸化アルミナ層をエッチングする工程（c）とを有する。ここで、実質的に完全に陽極酸化するとは、例えば、前記無機材料層の法線方向から見たときに、前記アルミニウム残存層の

面積が、前記無機材料層の全面積の約 10%以下になるまで陽極酸化することという。

[0014] ある実施形態において、前記リサイクル方法は、前記工程（b）の前に、前記ポーラスアルミナ層の少なくとも一部をエッチングする工程（sa1）を含む。

[0015] ある実施形態において、前記工程（b）の前記陽極酸化は、35V以上60V以下の電圧で行われる。

[0016] ある実施形態において、前記工程（c）は、磷酸水溶液を用いて行われる。

[0017] ある実施形態において、前記工程（b）は、蔞酸水溶液を用いて行われる。

[0018] ある実施形態において、前記アルミニウム基材の前記表面には、バイト切削が施されている。

[0019] ある実施形態において、前記アルミニウム基材は、円筒状のアルミニウム管である。

[0020] ある実施形態において、前記工程（b）は、前記アルミニウム基材側から電流を供給することによって行われる。

[0021] ある実施形態において、前記無機材料層の厚さは、500nm未満である。

発明の効果

[0022] 本発明の実施形態によると、機械的な鏡面加工が施されたアルミニウム基材を用いて製造された、ポーラスアルミナ層を有する型をリサイクルする方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]（a）～（c）は、本発明の実施形態による型のリサイクル方法を説明するための模式的な断面図である。

[図2]（a）～（c）は、本発明の実施形態による型のリサイクル方法においてアルミニウム残存層18rを除去する工程を説明するための図であり、（

a) は、アルミニウム残存層 18 r を実質的に完全に陽極酸化した状態を示す模式的な断面図であり、(b) は、陽極酸化アルミナ層 18 a を除去した後に露出された無機材料層 16 と、陽極酸化されずに残ったアルミニウム残存層 18 r とを示す模式的な平面図であり、(c) は、陽極酸化アルミナ層 18 a を除去した後の試料の SEM 像 (SEM 像中のフルスケール 500 nm) である。

[図3] (a) は、特許文献 3 に記載の方法でアルミニウム残存層を除去したモスアイ用型の外観を示す像の図であり、(b) は、(a) の表面を拡大した模式図である。

[図4] (a) および (b) は、図 3 (a) で示した型の表面近傍を透過型電子顕微鏡 (STEM) で観察した断面の像の図であり、(a) は低倍率で観察した STEM 像 (STEM 像中のフルスケール 5 μ m) であり、(b) は高倍率で観察した STEM 像 (STEM 像中のフルスケール 500 nm) である。

[図5] (a) ~ (e) は、特許文献 3 に記載されているモスアイ用型 100 の製造方法およびモスアイ用型 100 の構造を説明するための図である。

[図6] モスアイ用型 100 を用いた反射防止膜の製造方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態による型のリサイクル方法を説明する。

[0025] 本発明の実施形態による型のリサイクル方法によってリサイクルされる型は、例えば、上記特許文献 3 に記載されているモスアイ用型である。図 5 を参照して、特許文献 3 に記載されているモスアイ用型 100 の製造方法および構造を説明する。

[0026] 図 5 (a) ~ (e) は、本発明の実施形態による型のリサイクル方法によってリサイクルされるモスアイ用型 100 の製造方法を説明するための模式的な断面図である。

[0027] まず、図5 (a) に示すように、型基材として、アルミニウム基材12と、アルミニウム基材12の表面に形成された無機材料層16と、無機材料層16の上に堆積されたアルミニウム膜18とを有する型基材10を用意する。

[0028] アルミニウム基材12としては、アルミニウムの純度が99.50mass%以上99.99mass%未満である比較的剛性の高いアルミニウム基材を用いる。アルミニウム基材12に含まれる不純物としては、鉄(Fe)、ケイ素(Si)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、鉛(Pb)、スズ(Sn)およびマグネシウム(Mg)からなる群から選択された少なくとも1つの元素を含むことが好ましく、特にMgが好ましい。エッチング工程におけるピット(窪み)が形成されるメカニズムは、局所的な電池反応であるので、理想的にはアルミニウムよりも貴な元素を全く含まず、卑な金属であるMg(標準電極電位が-2.36V)を不純物元素として含むアルミニウム基材12を用いることが好ましい。アルミニウムよりも貴な元素の含有率が10ppm以下であれば、電気化学的な観点からは、当該元素を実質的に含んでいないと言える。Mgの含有率は、全体の0.1mass%以上であることが好ましく、約3.0mass%以下の範囲であることがさらに好ましい。Mgの含有率が0.1mass%未満では十分な剛性が得られない。一方、含有率が大きくなると、Mgの偏析が起こり易くなる。モスアイ用型を形成する表面付近に偏析が生じても電気化学的には問題とならないが、Mgはアルミニウムとは異なる形態の陽極酸化膜を形成するので、不良の原因となる。不純物元素の含有率は、アルミニウム基材12の形状、厚さおよび大きさに応じて、必要とされる剛性に応じて適宜設定すればよい。例えば圧延加工によって板状のアルミニウム基材12を作製する場合には、Mgの含有率は約3.0mass%が適当であるし、押出加工によって円筒などの立体構造を有するアルミニウム基材12を作製する場合には、Mgの含有率は2.0mass%以下であることが好ましい。Mgの含有率が2.0mass%を超えると、一般に押

出加工性が低下する。

[0029] アルミニウム基材 12 として、例えば、JIS A1050、Al-Mg 系合金（例えば JIS A5052）、または Al-Mg-Si 系合金（例えば JIS A6063）で形成された円筒状のアルミニウム管を用いる。

[0030] アルミニウム基材 12 の表面は、バイト切削が施されていることが好ましい。アルミニウム基材 12 の表面に、例えば砥粒が残っていると、砥粒が存在する部分において、アルミニウム膜 18 とアルミニウム基材 12 との間で導通しやすくなる。砥粒以外にも、凹凸が存在するところでは、アルミニウム膜 18 とアルミニウム基材 12 との間で局所的に導通しやすくなる。アルミニウム膜 18 とアルミニウム基材 12 との間で局所的に導通すると、アルミニウム基材 12 内の不純物とアルミニウム膜 18 との間で局所的に電池反応が起こる可能性がある。

[0031] 無機材料層 16 の材料としては、例えば酸化タンタル (Ta_2O_5) または二酸化シリコン (SiO_2) を用いることができる。無機材料層 16 は、例えばスパッタ法により形成することができる。無機材料層 16 として、酸化タンタル層を用いる場合、酸化タンタル層の厚さは、例えば、200 nm である。

[0032] 無機材料層 16 の厚さは、100 nm 以上 500 nm 未満であることが好ましい。無機材料層 16 の厚さが 100 nm 未満であると、アルミニウム膜 18 に欠陥（主にボイド、すなわち結晶粒間の間隙）が生じることがある。また、無機材料層 16 の厚さが 500 nm 以上であると、アルミニウム基材 12 の表面状態によって、アルミニウム基材 12 とアルミニウム膜 18 との間が絶縁されやすくなる。アルミニウム基材 12 側からアルミニウム膜 18 に電流を供給することによってアルミニウム膜 18 の陽極酸化を行うためには、アルミニウム基材 12 とアルミニウム膜 18 との間に電流が流れる必要がある。円筒状のアルミニウム基材 12 の内面から電流を供給する構成を採用すると、アルミニウム膜 18 に電極を設ける必要がないので、アルミニウム膜 18 を全面にわたって陽極酸化できるとともに、陽極酸化の進行に伴っ

て電流が供給され難くなるという問題も起こらず、アルミニウム膜 18 を全面にわたって均一に陽極酸化することができる。

[0033] また、厚い無機材料層 16 を形成するためには、一般的には成膜時間を長くする必要がある。成膜時間が長くなると、アルミニウム基材 12 の表面温度が不必要に上昇し、その結果、アルミニウム膜 18 の膜質が悪化し、欠陥（主にボイド）が生じることがある。無機材料層 16 の厚さが 500 nm 未満であれば、このような不具合の発生を抑制することもできる。

[0034] アルミニウム膜 18 は、例えば、特許文献 3 に記載されているように、純度が 99.99 mass % 以上のアルミニウムで形成された膜（以下、「高純度アルミニウム膜」ということがある。）である。アルミニウム膜 18 は、例えば、真空蒸着法またはスパッタ法を用いて形成される。アルミニウム膜 18 の厚さは、約 500 nm 以上約 1500 nm 以下の範囲にあることが好ましく、例えば、約 1 μ m である。

[0035] また、アルミニウム膜 18 として、高純度アルミニウム膜に代えて、国際公開第 2013/018357 6 号に記載されている、アルミニウム合金層を用いてもよい。国際公開第 2013/018357 6 号に記載のアルミニウム合金層は、アルミニウムと、アルミニウム以外の金属元素と、窒素とを含む。本明細書において、「アルミニウム膜」は、高純度アルミニウム膜だけでなく、国際公開第 2013/018357 6 号に記載のアルミニウム合金層を含むものとする。参考のために、国際公開第 2013/018357 6 号の開示内容の全てを本明細書に援用する。

[0036] 上記アルミニウム合金層を用いると、反射率が 80 % 以上の鏡面を得ることができる。アルミニウム合金層を構成する結晶粒の、アルミニウム合金層の法線方向から見たときの平均粒径は、例えば、100 nm 以下であり、アルミニウム合金層の最大表面粗さ R_{max} は 60 nm 以下である。アルミニウム合金層に含まれる窒素の含有率は、例えば、0.5 mass % 以上 5.7 mass % 以下である。アルミニウム合金層に含まれるアルミニウム以外の金属元素の標準電極電位とアルミニウムの標準電極電位との差の絶対値は

0.64 V以下であり、アルミニウム合金層中の金属元素の含有率は、1.0 mass %以上1.9 mass %以下であることが好ましい。金属元素は、例えば、TiまたはNdである。但し、金属元素はこれに限られず、金属元素の標準電極電位とアルミニウムの標準電極電位との差の絶対値が0.64 V以下である他の金属元素（例えば、Mn、Mg、Zr、VおよびPb）であってもよい。さらに、金属元素は、Mo、NbまたはHfであってもよい。アルミニウム合金層は、これらの金属元素を2種類以上含んでもよい。アルミニウム合金層は、例えば、DCマグネトロンスパッタ法で形成される。アルミニウム合金層の厚さも約500 nm以上約1500 nm以下の範囲にあることが好ましく、例えば、約1 μ mである。

[0037] 次に、図5（b）に示すように、アルミニウム膜18の表面18sを陽極酸化することによって、複数のミクロな凹部（細孔）14pを有するポーラスアルミナ層14を形成する。ポーラスアルミナ層14は、ミクロな凹部14pを有するポーラス層と、バリア層（凹部（細孔）14pの底部）とを有している。隣接するミクロな凹部14p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。ポーラスアルミナ層14は、例えば、酸性の電解液中で表面18sを陽極酸化することによって形成される。ポーラスアルミナ層14を形成する工程で用いられる電解液は、例えば、蔞酸、酒石酸、燐酸、硫酸、クロム酸、クエン酸およびリンゴ酸からなる群から選択される酸を含む水溶液である。例えば、アルミニウム膜18の表面18sを、蔞酸水溶液（濃度0.3 mass %、液温10℃）を用いて、印加電圧80 Vで55秒間陽極酸化を行うことにより、ポーラスアルミナ層14を形成する。

[0038] 次に、図5（c）に示すように、ポーラスアルミナ層14をアルミナのエッチャントに接触させることによって所定の量だけエッチングすることによりミクロな凹部14pの開口部を拡大する。エッチング液の種類・濃度、およびエッチング時間を調整することによって、エッチング量（すなわち、ミクロな凹部14pの大きさおよび深さ）を制御することができる。エッチン

グ液としては、例えば10mass%のリン酸や、蟻酸、酢酸、クエン酸などの有機酸や硫酸の水溶液やクロム酸リン酸混合水溶液を用いることができる。例えば、リン酸水溶液（10mass%、30℃）を用いて20分間エッチングを行う。

[0039] 次に、図5（d）に示すように、再び、アルミニウム膜18を部分的に陽極酸化することにより、ミクロな凹部14pを深さ方向に成長させるとともにポーラスアルミナ層14を厚くする。ここでミクロな凹部14pの成長は、既に形成されているミクロな凹部14pの底部から始まるので、ミクロな凹部14pの側面は階段状になる。

[0040] さらにこの後、必要に応じて、ポーラスアルミナ層14をアルミナのエッチャントに接触させることによってさらにエッチングすることによりミクロな凹部14pの孔径をさらに拡大する。エッチング液としては、ここでも上述したエッチング液を用いることが好ましく、現実的には、同じエッチング浴を用いればよい。

[0041] このように、上述した陽極酸化工程およびエッチング工程を交互に複数回（例えば5回：陽極酸化を5回とエッチングを4回）繰り返すことによって、図5（e）に示すように、所望の凹凸形状を有するポーラスアルミナ層14を有するモスアイ用型100が得られる。ポーラスアルミナ層14の下には、アルミニウム膜18のうち、陽極酸化されなかったアルミニウム残存層18rが存在している。

[0042] 続いて、図6を参照して、モスアイ用型100を用いた反射防止膜の製造方法を説明する。図6は、ロール・ツー・ロール方式により反射防止膜を製造する方法を説明するための模式的な断面図である。

[0043] まず、円筒状のモスアイ用型100を用意する。なお、円筒状のモスアイ用型100は、例えば図5を参照して説明した製造方法で製造される。

[0044] 図6に示すように、紫外線硬化樹脂32'が表面に付与された被加工物42を、モスアイ用型100に押し付けた状態で、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 3 2' としては、例えばアクリル系樹脂を用いることができる。被加工物 4 2 は、例えば、TAC（トリアセチルセルロース）フィルムである。被加工物 4 2 は、図示しない巻き出しローラから巻き出され、その後、表面に、例えばスリットコート等により紫外線硬化樹脂 3 2' が付与される。被加工物 4 2 は、図 6 に示すように、支持ローラ 4 6 および 4 8 によって支持されている。支持ローラ 4 6 および 4 8 は、回転機構を有し、被加工物 4 2 を搬送する。また、円筒状のモスアイ用型 1 0 0 は、被加工物 4 2 の搬送速度に対応する回転速度で、図 6 に矢印で示す方向に回転される。

[0045] その後、被加工物 4 2 からモスアイ用型 1 0 0 を分離することによって、モスアイ用型 1 0 0 の凹凸構造（反転されたモスアイ構造）が転写された硬化物層 3 2 が被加工物 4 2 の表面に形成される。表面に硬化物層 3 2 が形成された被加工物 4 2 は、図示しない巻き取りローラにより巻き取られる。

[0046] 反射防止膜を製造しているうちに、モスアイ用型 1 0 0 のポーラスアルミナ層 1 4 が摩耗および／または損傷を受け、反射防止膜の品質が低下する。所望の品質の反射防止膜を製造できなくなったモスアイ用型をリサイクルすることによって、新たなモスアイ用型を作製する。

[0047] ここで、特許文献 3 に記載のリサイクル方法を検討した（以下、「参考実験例」という。）結果を説明する。

[0048] （参考実験例）

特許文献 3 に記載のリサイクル方法によると、ポーラスアルミナ層 1 4 の下に陽極酸化されずに残ったアルミニウム残存層 1 8 r をエッチングによって除去し、無機材料層 1 6 上に新たにアルミニウム膜 1 8 を形成することによって、新たな型基材 1 0 を得る。

[0049] 図 5 を参照した説明において例示した方法（陽極酸化：蔦酸水溶液（濃度 0.3 mass %）、エッチング：10 mass % 蔦酸水溶液）に従って作製したモスアイ用型 1 0 0 を用いて、図 6 を参照して説明した方法に従って反射防止膜を製造した後のモスアイ用型 1 0 0 u をリサイクル用の型の試料とした。

[0050] このモスアイ用型100uのアルミニウム基材12は、表面にバイト切削が施されたAl-Mg-Si系合金（JIS A6063、Si：0.4%、Mg：0.5%）のアルミニウム管（直径：約200mm、長さ：1000mm、厚さ：約10mm）であり、無機材料層（ここでは、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）層）16の厚さは約200nmで、ポーラスアルミナ層14の厚さは約350nmで、アルミニウム残存層18rの厚さは約350nmであった。

[0051] アルミニウム残存層18rを除去するためのエッチング液としては、一般的なアルミニウムのエッチングに使用される種々の水溶液の内、燐酸水溶液を用いた。燐酸水溶液として、36mass%および85mass%の燐酸水溶液を用い、液温（エッチング温度）は、22℃または30℃とし、下記の条件で、エッチングを行った。

条件1：燐酸36mass%、22℃、エッチング時間（5分、15分、60分、120分、600分）

条件2：燐酸36mass%、30℃、エッチング時間（5分、15分、60分、120分、180分、300分）

条件3：燐酸85mass%、22℃、エッチング時間（10分、30分、60分、120分）

[0052] 条件1で600分、条件2で180分および300分、条件3で120分の試料について、アルミニウム残存層18rが実質的に完全に除去され、酸化タンタル層16が露出された。なお、酸化タンタル層（厚さが約200nm）16が露出されると、水色の干渉色が観察された。したがって、酸化タンタル層16上のアルミニウム残存層18rが実質的に完全に除去されたか否かの簡易的な判断を目視で行った。

[0053] これらの試料の外観を示す像を図3（a）に示し、図3（a）の表面を拡大した模式図を図3（b）に示す。図3（a）における白色の痕は、図3（b）に模式的に示すように、円筒状の型の周方向に平行な線状の痕である。この線状痕は、アルミニウム基材12の表面を鏡面化するための切削加工に

よる切削痕に沿って形成されていると考えられる。

[0054] 図3(b)の線状痕に直交する方向に試料を切り出し、透過型電子顕微鏡(STEM)で観察した像を図4に示す。図4から明らかなように、アルミニウム基材12と酸化タンタル層16との間に空隙(白く観察されている部分)が形成されている。この空隙は、アルミニウム残存層18rを除去するためのエッチング液(燐酸水溶液)が、アルミニウム基材12と酸化タンタル層16との間に侵入し、アルミニウム基材12の表面が腐食された結果形成されたと考えられる。すなわち、厚さが約200nmの酸化タンタル層16には、エッチング液を透過させる程度の欠陥が、アルミニウム基材12の表面の切削痕に沿って分布していると考えられる。また、この欠陥は、後述する本発明の実施形態によるリサイクル方法において、アルミニウム残存層18rを陽極酸化する際の電流の経路としての役割を果たす。

[0055] このように、機械的な鏡面加工が施されたアルミニウム基材12を用い、無機材料層16の厚さが薄い場合(例えば、500nm未満の場合)には、特許文献3に記載のアルミニウム残存層18rをエッチングで除去する方法を採用すると、アルミニウム基材12の表面の、機械的な鏡面加工による痕に対応する部分(加工変質層が形成されている部分)が腐食されるという問題が発生する場合があることを見出した。

[0056] アルミニウムのエッチング液として、燐硝酸水溶液および水酸化ナトリウム水溶液を用いて、上記と同様の実験を行ったところ、上述のエッチング液として燐酸水溶液を用いた場合と同様に、アルミニウム基材12の表面の、機械的な鏡面加工による痕に対応する部分が腐食されるという問題が発生した。

[0057] 上記の問題を解決するために、本発明の実施形態による型のリサイクル方法は、アルミニウム残存層18rを実質的に完全に陽極酸化することによって陽極酸化アルミナ層18aを形成する工程と、その後に、陽極酸化アルミナ層18aをエッチングする工程とを包含する。すなわち、特許文献3のリサイクル方法では、アルミニウムをエッチングしたのに対し、本発明の実施

形態によるリサイクル方法では、アルミニウム残存層 18 r を陽極酸化することによって形成した陽極酸化アルミナ層 18 a をエッチングする。陽極酸化アルミナ層 18 a のエッチング液は、アルミニウムをエッチングしない、または、エッチング速度が遅いので、アルミニウム基材 12 の表面がエッチングされることがない。

[0058] 図 1 および図 2 を参照して、本発明の実施形態による型のリサイクル方法を説明する。図 1 (a) ~ (c) は、本発明の実施形態による型のリサイクル方法を説明するための模式的な断面図であり、図 2 (a) ~ (c) は、本発明の実施形態による型のリサイクル方法においてアルミニウム残存層 18 r を除去する工程を説明するための図である。

[0059] 図 1 (a) に示すように、機械的な鏡面加工が施されたアルミニウム基材 12 と、アルミニウム基材 12 の表面に形成された無機材料層 16 と、無機材料層 16 の上に形成されたアルミニウム残存層 18 r およびアルミニウム残存層 18 r 上に形成されたポーラスアルミナ層 14 であって、アルミニウム膜 18 の表面を陽極酸化することによって形成されたポーラスアルミナ層 14 およびアルミニウム膜 18 の内で陽極酸化されずに残ったアルミニウム残存層 18 r とを有する型 100 u を用意する。この型は、例えば、上述したモスアイ用型 100 を使用した後のものであり、使用された結果、ポーラスアルミナ層 14 が摩耗および／または損傷を受けたものである。

[0060] 次に、図 1 (b) に示すように、アルミニウム残存層 18 r を完全に陽極酸化し、陽極酸化アルミナ層 18 a を形成する。このようにして得られた陽極酸化型 110 の無機材料層 16 上には、ポーラスアルミナ層 14 と陽極酸化アルミナ層 18 a とだけが存在している。すなわち、無機材料層 16 上には、陽極酸化アルミナだけが存在している。なお、図 2 (a) ~ (c) を参照して後述するように、アルミニウム残存層 18 r を完全に陽極酸化する必要は必ずしもなく、型基材 10 の再生産に悪影響を及ぼさない程度であれば、アルミニウム残存層 18 r の一部が陽極酸化されずに残ってもよい。

[0061] 次に、図 1 (c) に示すように、陽極酸化アルミナ層 18 a をエッチング

する。このとき、ポーラスアルミナ層 14 もエッチングされる。なお、無機材料層 16 の表面を露出できればよいので、ポーラスアルミナ層 14 を完全にエッチングする必要はなく、陽極酸化アルミナ層 18a をエッチングすることによって除去すれば、陽極酸化アルミナ層 18a 上に形成されているポーラスアルミナ層 14 は必然的に除去される。陽極酸化アルミナ用のエッチング液としては、例えば 10 mass % の燐酸や、蟻酸、酢酸、クエン酸などの有機酸の水溶液やクロム酸燐酸混合水溶液を用いることができる。このとき、無機材料層 16 として、酸化タンタル層や二酸化シリコン層を用いると、これらの無機材料は、陽極酸化アルミナ用のエッチング液ではエッチングされないで、無機材料層 16 は、エッチストップ層として機能する。また、陽極酸化アルミナ用のエッチング液では、アルミニウム基材 12 も実質的にエッチングされないで、アルミニウム基材 12 の表面は、鏡面加工された状態を維持している。

[0062] このようにして、アルミニウム基材 12 上に形成された無機材料層 16 の表面が露出された、リサイクル用の型基材のベース 120 が得られる。

[0063] 得られたベース 120 の無機材料層 16 上に、アルミニウム膜 18 を形成することによって、図 5 (a) に示した型基材 10 が得られる。必要に応じて、無機材料層 16 上に、無機材料を堆積してもよい。

[0064] 図 1 (b) では、アルミニウム残存層 18r を完全に陽極酸化し、陽極酸化アルミナ層 18a を形成し、図 1 (c) では、陽極酸化アルミナ層 18a (およびポーラスアルミナ層 14) を完全に除去する例を示したが、これに限られない。もちろん、アルミニウム残存層 18r を完全に除去するためには、アルミニウム残存層 18r を完全に陽極酸化することが好ましいが、必ずしもアルミニウム残存層 18r を完全に陽極酸化する必要はなく、型基材 10 の再生産に悪影響を及ぼさない程度に、実質的に完全に陽極酸化すればよい。

[0065] 図 2 (a) に模式的に示すように、アルミニウム残存層 18r を陽極酸化することによって形成される陽極酸化アルミナ層 18a は、凹部 (細孔) 1

4 p の底部（バリア層）が下向きに成長するように形成される。ミクロな凹部 1 4 p の底部の下面は概ね半球面状なので、隣接するミクロな凹部 1 4 p の間に、陽極酸化されないアルミニウム残存層 1 8 r が残りやすい。

[0066] アルミニウム残存層 1 8 r の一部が残った状態で、陽極酸化アルミナ層 1 8 a をエッチングで除去すると、図 2（b）に模式的に示すように、陽極酸化アルミナ層 1 8 a を除去した後に露出された無機材料層 1 6 の間に、陽極酸化されずに残ったアルミニウム残存層 1 8 r が存在することになる。無機材料層 1 6 の法線方向から見たときに、アルミニウム残存層 1 8 r の内で陽極酸化されずに残る部分の面積が、無機材料層 1 6 の全面積の約 1 0 % を超えると、この上にアルミニウム膜 1 8 を堆積することによって再生産した型基材 1 0 を用いてモスアイ用型 1 0 0 を再生産する際に、アルミニウム膜 1 8 に腐食が生じることがある。したがって、無機材料層 1 6 の法線方向から見たときに、アルミニウム残存層 1 8 r の内で陽極酸化されずに残る部分の面積が、無機材料層 1 6 の全面積の約 1 0 % 以下となるように、アルミニウム残存層 1 8 r を陽極酸化すればよい。

[0067] 図 2（c）は、アルミニウム残存層 1 8 r を完全に陽極酸化することなく、陽極酸化アルミナ層 1 8 a を除去した後の試料の SEM 像（SEM 像中のフルスケール 5 0 0 n m）である。環状の点在する白い部分が、陽極酸化されずに残ったアルミニウム残存層 1 8 r である。このように、アルミニウム残存層 1 8 r の内で陽極酸化されずに残った部分の面積が、無機材料層 1 6 の全面積の約 1 0 % 以下であれば、再生産したモスアイ用型 1 0 0 のアルミニウム膜 1 8 に腐食が生じることはない。

[0068] また、アルミニウム残存層 1 8 r を陽極酸化することによって形成された陽極酸化アルミナ層 1 8 a をエッチングする工程は、陽極酸化アルミナ層 1 8 a を実質的に完全に除去し、無機材料層 1 6 の表面を露出させるための工程である。「実質的に完全に除去する」とは、「完全に除去する」場合と、最終的な結果に有意な差が生じない程度に、「不完全に除去する」ことを包含する。アルミニウム残存層 1 8 r を陽極酸化することによって形成された

陽極酸化アルミナ層 18 a は、典型的には、完全に除去されるが、必ずしもその必要はなく、陽極酸化アルミナ層 18 a の一部が実質的に残存してもよい。無機材料層 16 の上に陽極酸化アルミナ層の一部が存在した状態であっても、型基材として用いることもできる。さらに、無機材料層の上に残存した陽極酸化アルミナ層の一部の上に、無機材料を堆積したものを型基材として用いることもできる。

[0069] もちろん、陽極酸化時間を長くすることによって、アルミニウム残存層 18 r を完全に陽極酸化することができる。また、モスアイ用型を作製するための陽極酸化工程における電解液と異なる種類の電解液（例えば、中性に近い電解液）を用いることによって、より確実にアルミニウム残存層 18 r を完全に陽極酸化することもできるが、コストの増大や生産性の低下を伴うことがあるので、モスアイ用型を作製するための陽極酸化と同じ電解液を用いることが好ましい。

[0070] なお、図 1（b）を参照して説明したアルミニウム残存層 18 r を陽極酸化する工程が実現されるのは、無機材料層 16 を介して、アルミニウム基材 12 からアルミニウム残存層 18 r に電流が流れるからである。これは、上述したように、無機材料層 16 の、アルミニウム基材 12 の機械的な鏡面加工による痕に対応する部分に欠陥が生じており、この欠陥が電流の経路となっているためと考えられる。したがって、無機材料層 16 は厚さ方向に適度な導電性を有していることが好ましい。そのためには、例えば、無機材料層 16 として酸化タンタル層 16 を用いる場合には、酸化タンタル層 16 の厚さは、例えば、100 nm 以上 500 nm 未満である。

[0071] また、アルミニウム残存層 18 r を陽極酸化するための電圧は、ポーラスアルミナ層 14 が有するバリア層の厚さに依存する。ポーラスアルミナ層 14 を形成するための陽極酸化工程と同じ電解液を用いて、アルミニウム残存層 18 r を陽極酸化するためには、ポーラスアルミナ層 14 を形成するための陽極酸化工程における電圧よりも高い電圧を印加する必要があるが生じる。したがって、アルミニウム残存層 18 r を陽極酸化するための電圧を比較的低く

するためには、陽極酸化に先だって、ポーラスアルミナ層 14 の一部をエッチングすることによって、バリア層の厚さを小さくしておくことが好ましい。また、後に実験例を示して説明するように、例えば、モスアイ用型 100 を形成するための陽極酸化を 80 V で行った場合、ポーラスアルミナ層 14 の一部をエッチングし、アルミニウム残存層 18 r を 35 V 以上 60 V 以下の電圧で陽極酸化すると、効率よく、すなわち短時間で、アルミニウム残存層 18 r を実質的に完全に陽極酸化することができる。

[0072] また、アルミニウム残存層 18 r の陽極酸化に先だって、ポーラスアルミナ層 14 の少なくとも一部をエッチングすることによって、ポーラスアルミナ層 14 の表面に付着した樹脂の残渣等の影響を受けることなく、安定して、以降の工程を行うことができるという利点も得られる。

[0073] 陽極酸化は、電解液として、例えば、蔞酸水溶液を用いて行われる。型の用途によって、ポーラスアルミナ層 14 が有するミクロな凹部 14 p の開口部の大きさや深さ、ミクロな凹部 14 p の隣接間距離、およびミクロな凹部 14 p の配列は、異なるので、電解液の種類や印加電圧は適宜変更され得る。陽極酸化アルミナ層 18 a のエッチングは、例えば、蔞酸水溶液を用いて行われる。陽極酸化に用いる電解液は、例えば、蔞酸、酒石酸、蔞酸、硫酸、クロム酸、クエン酸およびリンゴ酸からなる群から選択される酸を含む水溶液である。エッチング液として、蟻酸、酢酸、クエン酸などの有機酸や硫酸の水溶液、クロム酸蔞酸混合水溶液、または、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリの水溶液を用いることができる。

[0074] 以下、実験例を示して、本発明の実施形態による型のリサイクル方法を詳細に説明する。以下の実験例においても、上記の参考実験例と同様に準備したモスアイ用型 100 u を型試料とした。

[0075] (実験例 1)

上記のモスアイ用型 100 u から小片を切り出し、モスアイ用型 100 を作製するための陽極酸化工程と同じ条件で、モスアイ用型 100 u のアルミニウム残存層 18 r を陽極酸化することを検討した。すなわち、モスアイ用

型 1 0 0 u のアルミニウム残存層 1 8 r を、電解液として稀酸水溶液（濃度 0. 3 m a s s %、液温 1 0 °C）を用いて、印加電圧 8 0 V で陽極酸化を行った。また、陽極酸化アルミナ層 1 8 a のエッチングには、燐酸水溶液（1 0 m a s s %、3 0 °C）を用いた。なお、本発明者の実験によると、燐酸水溶液（1 0 m a s s %、3 0 °C）のアルミニウムに対するエッチング速度は、大きく見積もっても、陽極酸化アルミナに対するエッチング速度の 7 分の 1 以下であった。

[0076] 陽極酸化の時間を、3 0 0 秒、8 0 0 秒、1 2 0 0 秒、1 6 0 0 秒、2 4 0 0 秒、6 0 分および 9 0 分と変化させ、エッチング時間を、3 0 分、6 0 分、9 0 分、1 2 0 分、1 5 0 分、3 0 0 分と変化させた。陽極酸化時間が 8 0 0 秒以上で、エッチング時間が 9 0 分以上のとき、陽極酸化アルミナ層 1 8 a を実質的に完全に除去することができた。陽極酸化アルミナ層 1 8 a が実質的に完全に除去され、酸化タンタル層（厚さが約 2 0 0 n m）1 6 が露出されると、水色の干渉色が観察された。したがって、参考実験例と同様に、酸化タンタル層 1 6 上の陽極酸化アルミナ層 1 8 a を実質的に完全に除去されたか否かの簡易的な判断を目視で行った。なお、アルミニウム残存層 1 8 r が陽極酸化されると、緑色の干渉色が観察された。

[0077] 陽極酸化時間が 8 0 0 秒以上で、エッチング時間が 9 0 分以上のとき、陽極酸化アルミナ層 1 8 a を実質的に完全に除去することができたが、目視で、切削痕が観察されることがあった。この切削痕は、アルミニウム基材 1 2 と酸化タンタル層 1 6 との間に空隙が形成されたことによる。切削痕が観察されなかったのは、陽極酸化時間が 9 0 分、エッチング時間が 9 0 分の試料だけであった。このことから、ポーラスアルミナ層 1 4 を形成するための陽極酸化工程の電圧と同じ電圧（8 0 V）で、アルミニウム残存層 1 8 r を実質的に完全に陽極酸化するためには、9 0 分以上の長時間を要することがわかった。

[0078] （実験例 2）

ポーラスアルミナ層 1 4 のバリア層の厚さを小さくすることによって、ア

ルミニウム残存層 18 r を陽極酸化する際に必要な電圧を低下させることを試みた。参考実験例および実験例 1 と同様に、上記のモスアイ用型 100 u から小片を切り出し、型試料とした。

[0079] 型試料のアルミニウム残存層 18 r を陽極酸化する前に、ポーラスアルミナ層 14 をエッチングした。陽極酸化前のエッチングを「プレエッチング」ということがある。プレエッチングのエッチング液には、実験例 1 のエッチング液と同じ、リン酸水溶液（10 mass %、30℃）を用いた。プレエッチングの時間は、5 分、15 分、30 分、45 分、60 分、90 分、120 分および 180 分とした。プレエッチングを行った各型試料について、リン酸水溶液（濃度 0.3 mass %、液温 10℃）を用いて、印加電圧 45 V で、アルミニウム残存層 18 r を 60 分間、陽極酸化を行った。その後、陽極酸化アルミナ層 18 a を、リン酸水溶液（10 mass %、30℃）を用いて 90 分間エッチングを行った。

[0080] プレエッチングの時間が 5 分、15 分、30 分の型試料については、上記の条件で陽極酸化およびエッチングを行っても、酸化タンタル層 16 を実質的に完全に露出させることができなかった。プレエッチングの時間が 45 分以上の型試料については、上記の条件で陽極酸化およびエッチングを行うことによって、酸化タンタル層 16 を実質的に完全に露出させることができた。但し、プレエッチングの時間が 180 分の型試料の表面には切削痕が観察された。なお、プレエッチング時間が 180 分の型試料は、プレエッチングが終了した段階で、水色の干渉色が観察されたことから、この時点でポーラスアルミナ層 14 およびアルミニウム残存層 18 r が実質的に完全に除去されていたことがわかる。このことから、プレエッチング時間が 180 分の型試料において、プレエッチングの段階で、参考実験例で説明したのと同様に、アルミニウム基材 12 と酸化タンタル層 16 との間にエッチング液が侵入し、アルミニウム基材 12 の表面が腐食され、空隙が形成されたと考えられる。

[0081] 上記のことから、プレエッチングを行うことによって、陽極酸化の電圧を

低下させ得ることが確認された。また、45 Vでアルミニウム残存層18 rを陽極酸化するためには、プレエッチングの時間は45分以上であることが好ましく、切削痕の発生を防止するためには、180分未満であることが好ましいことが分かった。

[0082] なお、陽極酸化を30 Vで行うことも検討したが、切削痕の発生を防止できる条件は見つからなかった。具体的には、プレエッチングを90分以上行った後、30 Vで60分以上にわたって陽極酸化することによって、アルミニウム残存層18 rを実質的に完全に陽極酸化することは可能で、また、その後に30分以上エッチングを行うことによって、アルミニウム残存層18 rを実質的に完全に除去することはできたが、いずれも切削痕が見られた。

[0083] 陽極酸化の電圧および時間の好ましい範囲については、実験例4で詳細に説明する。

[0084] (実験例3)

陽極酸化時間およびエッチング時間の好ましい範囲を検討した。参考実験例および実験例1および2と同様に、上記のモスアイ用型100 uから小片を切り出し、プレエッチングのエッチング液には、実験例2と同様に、燐酸水溶液(10 mass %、30℃)を用い、プレエッチング時間は60分とした。陽極酸化には、稀酸水溶液(濃度0.3 mass %、液温10℃)を用い、陽極酸化電圧は45 Vで、陽極酸化時間を、13分20秒、30分、60分、90分、120分と変化させ、エッチング時間を、60分、90分、120分と変化させた。

[0085] 陽極酸化時間が60分以上で、エッチング時間が60分以上の試料には、切削痕は見られなかった。陽極酸化時間が13分20秒および30分の試料の中でエッチング時間が60分の試料には、切削痕は見られなかったが、エッチング時間が90分および120分の試料には切削痕が見られた。

[0086] また、陽極酸化時間を60分とし、エッチング時間を30分、60分、90分、120分、180分、300分と変化させた試料を作製した。エッチング時間が30分の試料は緑色を呈し、陽極酸化アルミナ層18 aが実質的

に完全に除去されていないことが分かった。エッチング時間が60分以上の試料はいずれも水色を呈し、陽極酸化アルミナ層18aが実質的に完全に除去されており、また、切削痕も見られなかった。

[0087] 上記のことから、プロセスマージン等を考慮すると、陽極酸化時間は60分以上で、エッチング時間は60分以上が好ましいと言える。

[0088] (実験例4)

陽極酸化の電圧および時間の好ましい範囲を詳細に検討した。参考実験例および実験例1および2と同様に、上記のモスアイ用型100uから小片を切り出し、型試料とした。エッチング液には、実験例2と同様に、燐酸水溶液(10mass%、30℃)を用い、プレエッチング時間は60分(但し、陽極酸化電圧が30Vの試料のプレエッチング時間は90分、実験例2参照)とし、陽極酸化後のエッチングの時間は90分とした。陽極酸化には、稀硫酸水溶液(濃度0.3mass%、液温10℃)を用い、陽極酸化の電圧および時間を変化させた。得られた結果を下記の表1に示す。()内の数字は、良品/サンプル数を示す。良品の判定は、上述の実験例と同様に、陽極酸化アルミナ層18aが実質的に完全に除去されており、かつ、切削痕が目視で観察されないことを良品の条件とした。なお、表1中の「-」は、未実施を示す。

[0089] [表1]

陽極酸化 時間 電圧	800sec	30min	45min	60min	90min	90min 超
30V	—	—	—	×(0/4)	×(0/2)	×(0/9)
35V	—	×(0/1)	×(0/1)	○(2/2)	○(1/1)	—
40V	—	—	—	○(1/1)	—	—
45V	×(0/1)	×(0/3)	○(1/1)	○(3/3)	○(1/1)	○(1/1)
50V	—	—	—	○(2/2)	—	—
55V	—	×(0/1)	—	○(1/1)	—	—
60V	×(0/2)	×(0/1)	×(0/2)	△(2/5)	○(3/3)	—
70V	—	—	—	×(0/1)	○(2/2)	○(2/2)
80V	×(0/2)	×(0/1)	—	×(0/3)	×(0/1)	△(2/3)

[0090] 表1の結果からまず理解されるのは、陽極酸化電圧は30V超が必要であ

り、35 V以上が好ましいことである。また、陽極酸化電圧は、モスアイ用型のポーラスアルミナ層の形成のための陽極酸化電圧である80 V以下である必要があり、80 V未満であることが好ましい。

[0091] 陽極酸化時間は、陽極酸化電圧に依存し、陽極酸化電圧が35 V以上60 V未満のときには、陽極酸化時間は60分以上であることが好ましい。なお、陽極酸化電圧が40 V超50 V未満のとき、特に45 Vのときには、45分以上の陽極酸化時間で良好な結果が得られる。陽極酸化電圧が60 V以上70 V以下のときには陽極酸化時間は90分以上であることが好ましい。陽極酸化時間の上限は、実験例3の結果から、少なくとも300分を超える。したがって、現実的には、プロセスタイムを短くする観点から、陽極酸化時間は例えば90分以下に設定される。表1中に網掛けで示した領域内の実験結果(12個)は、ここで例示した条件における好ましい実施例に相当する。

[0092] なお、反射防止膜を製造した後のモスアイ用型100 μmの表面には、樹脂の残渣が存在することがある。上記のプレエッチングを行うと、樹脂の残渣の影響を排除できるという利点が得られることも分かった。

[0093] ここでは、電解液として砒酸水溶液を用い、エッチング液として、磷酸水溶液を用いた実験例を示して本発明の実施形態による型のリサイクル方法を説明したが、電解液やエッチング液はこれに限られない。電解液としては、先に例示した、砒酸、酒石酸、磷酸、クロム酸、クエン酸およびリンゴ酸からなる群から選択される酸を含む水溶液を用いることができるし、エッチング液としては、磷酸や、蟻酸、酢酸、クエン酸などの有機酸の水溶液やクロム酸磷酸混合水溶液、または水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリの水溶液を用いることができる。電解液やエッチング液の種類に応じて、最適な条件は異なり得るが、当業者は、上記の実験例に基づいて、最適な条件を容易に求めることができる。

[0094] さらに、ここで例示した型は、モスアイ用型であったが、本発明の実施形態による型のリサイクル方法は、これに限られず、ポーラスアルミナ層を有

する型に広く適用され得る。例えば、ポーラスアルミナ層を形成する際の陽極酸化の条件を調整することによって、ミクロな凹部が規則的に配列された型が形成されることはよく知られている。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明は、機械的な鏡面加工が施されたアルミニウム基材を用いて製造された、ポーラスアルミナ層を有する型のリサイクル方法として広く用いられ得る。

符号の説明

- [0096] 1 0 型基材
- 1 2 アルミニウム基材
- 1 4 ポーラスアルミナ層
- 1 4 p ミクロな凹部（細孔）
- 1 6 無機材料層
- 1 8 アルミニウム膜
- 1 8 a 陽極酸化アルミナ層（アルミニウム残存層を陽極酸化した層）
- 1 8 r アルミニウム残存層
- 1 8 s アルミニウム膜の表面
- 1 0 0、1 0 0 u モスアイ用型
- 1 2 0 ベース

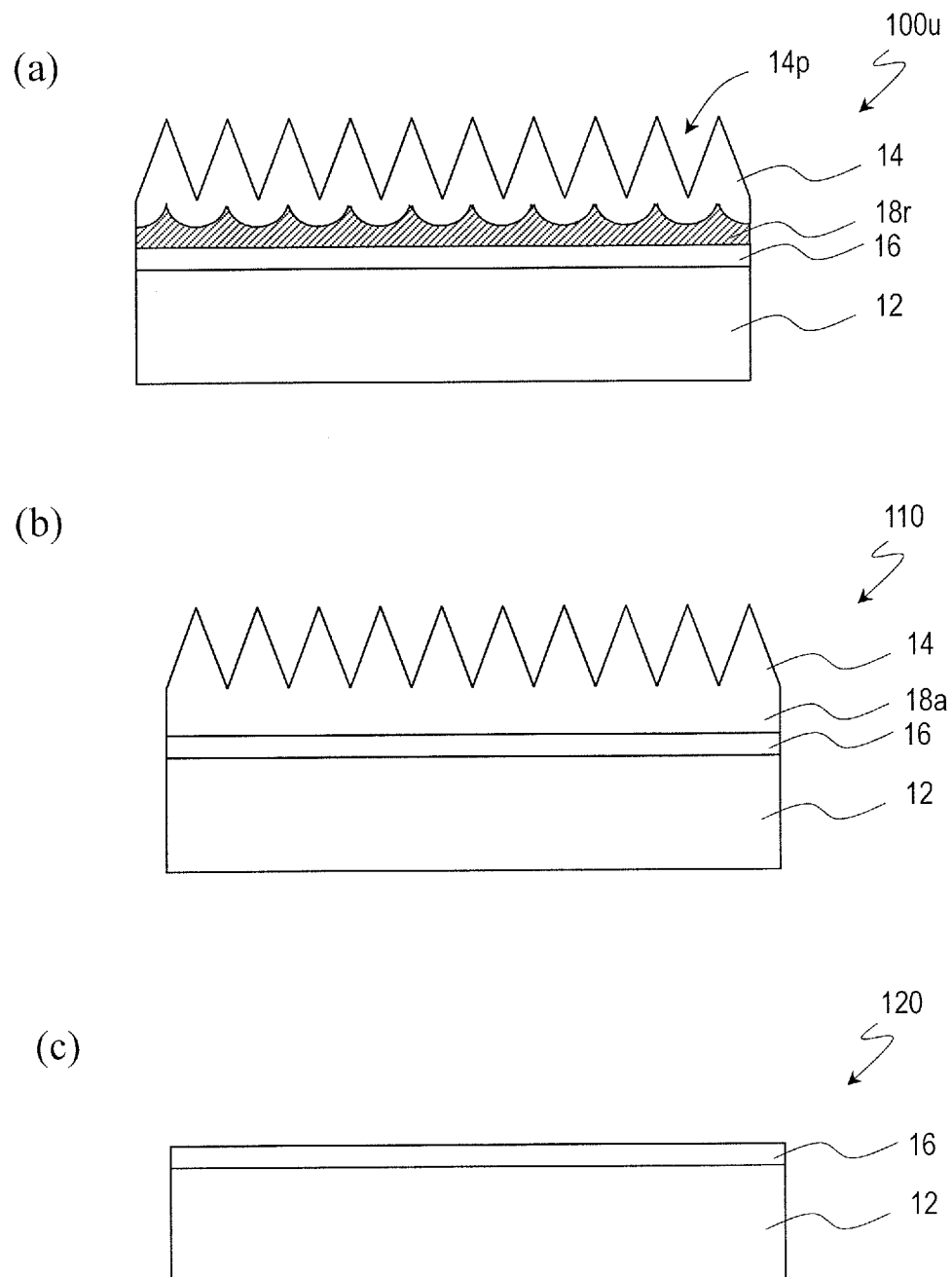
請求の範囲

- [請求項1] 機械的な鏡面加工が施されたアルミニウム基材と、前記アルミニウム基材の表面に形成された無機材料層と、前記無機材料層の上に形成されたアルミニウム残存層および前記アルミニウム残存層上に形成されたポーラスアルミナ層であって、アルミニウム膜の表面を陽極酸化することによって形成されたポーラスアルミナ層および前記アルミニウム膜の中で陽極酸化されずに残ったアルミニウム残存層とを有する型を用意する工程（a）と、
- 前記型の前記アルミニウム残存層を実質的に完全に陽極酸化することによって陽極酸化アルミナ層を形成する工程（b）と、
- 前記工程（b）の後で、前記陽極酸化アルミナ層をエッチングする工程（c）と
- を有する型のリサイクル方法。
- [請求項2] 前記工程（b）の前に、前記ポーラスアルミナ層の少なくとも一部をエッチングする工程（s a 1）を含む、請求項1に記載の型のリサイクル方法。
- [請求項3] 前記工程（b）の前記陽極酸化は、35 V以上60 V以下の電圧で行われる、請求項1または2に記載の型のリサイクル方法。
- [請求項4] 前記工程（c）は、磷酸水溶液を用いて行われる、請求項1から3のいずれかに記載の型のリサイクル方法。
- [請求項5] 前記工程（b）は、稀酸水溶液を用いて行われる、請求項1から4のいずれかに記載の型のリサイクル方法。
- [請求項6] 前記アルミニウム基材の前記表面には、バイト切削が施されている、請求項1から5のいずれかに記載の型のリサイクル方法。
- [請求項7] 前記アルミニウム基材は、円筒状のアルミニウム管である、請求項1から6のいずれかに記載の型のリサイクル方法。
- [請求項8] 前記工程（b）は、前記アルミニウム基材側から電流を供給することによって行われる、請求項1から7のいずれかに記載の型のリサイ

クル方法。

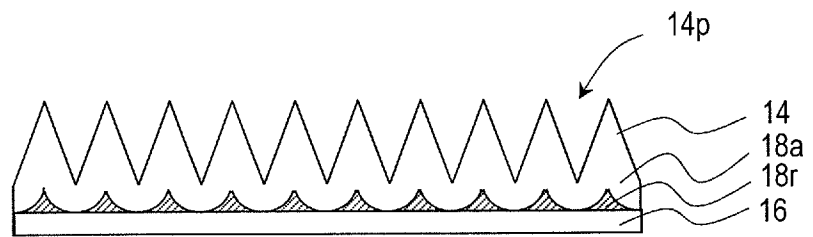
[請求項9] 前記無機材料層の厚さは、500nm未満である、請求項1から8のいずれかに記載の型のリサイクル方法。

[図1]

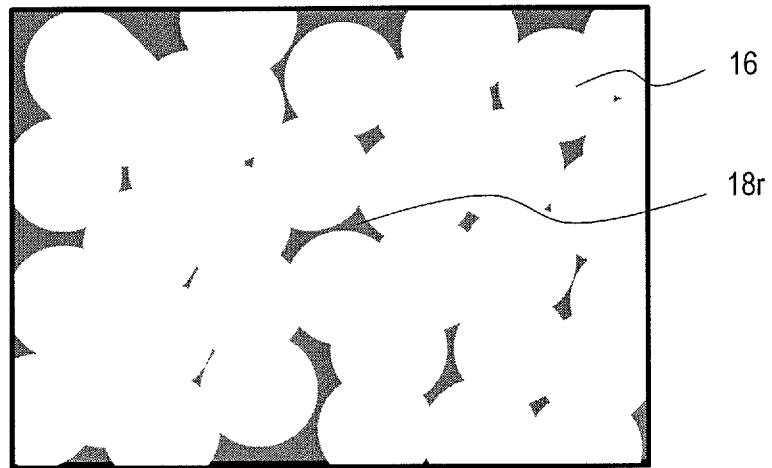


[図2]

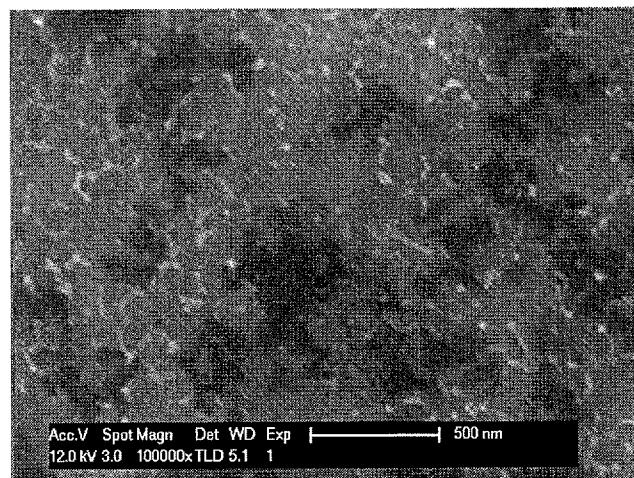
(a)



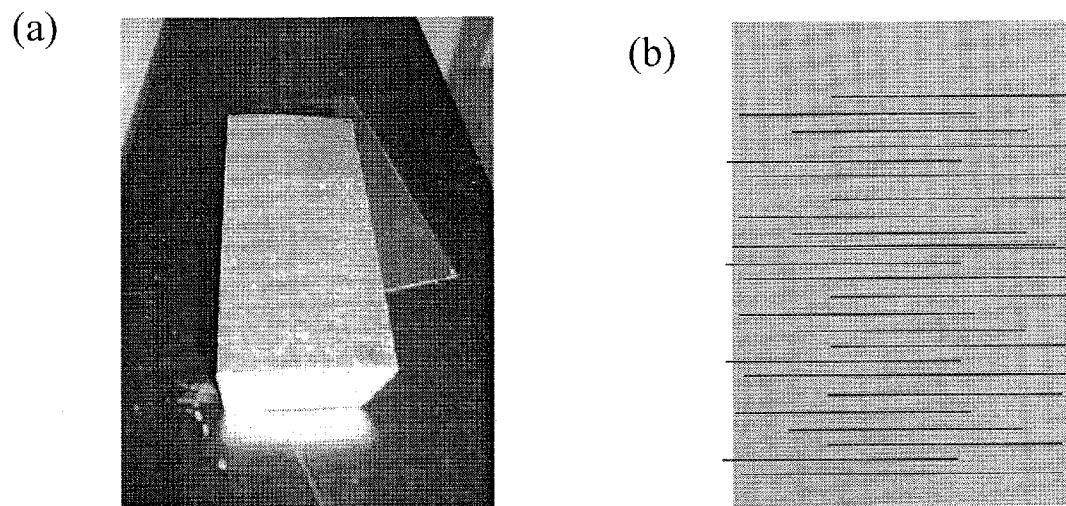
(b)



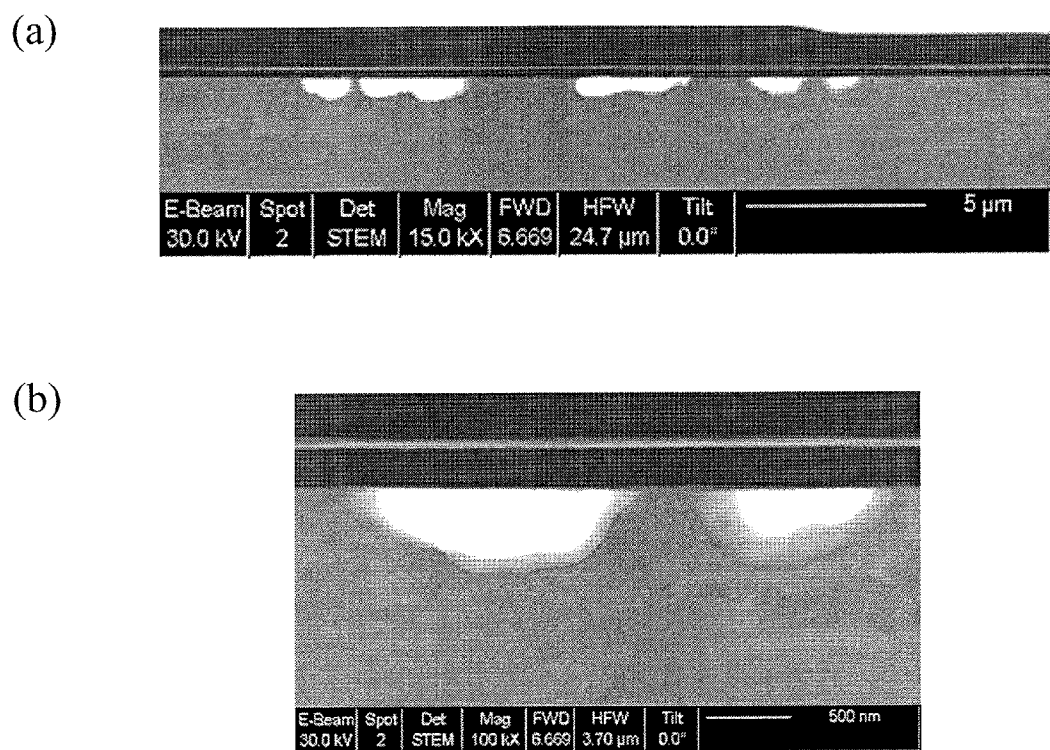
(c)



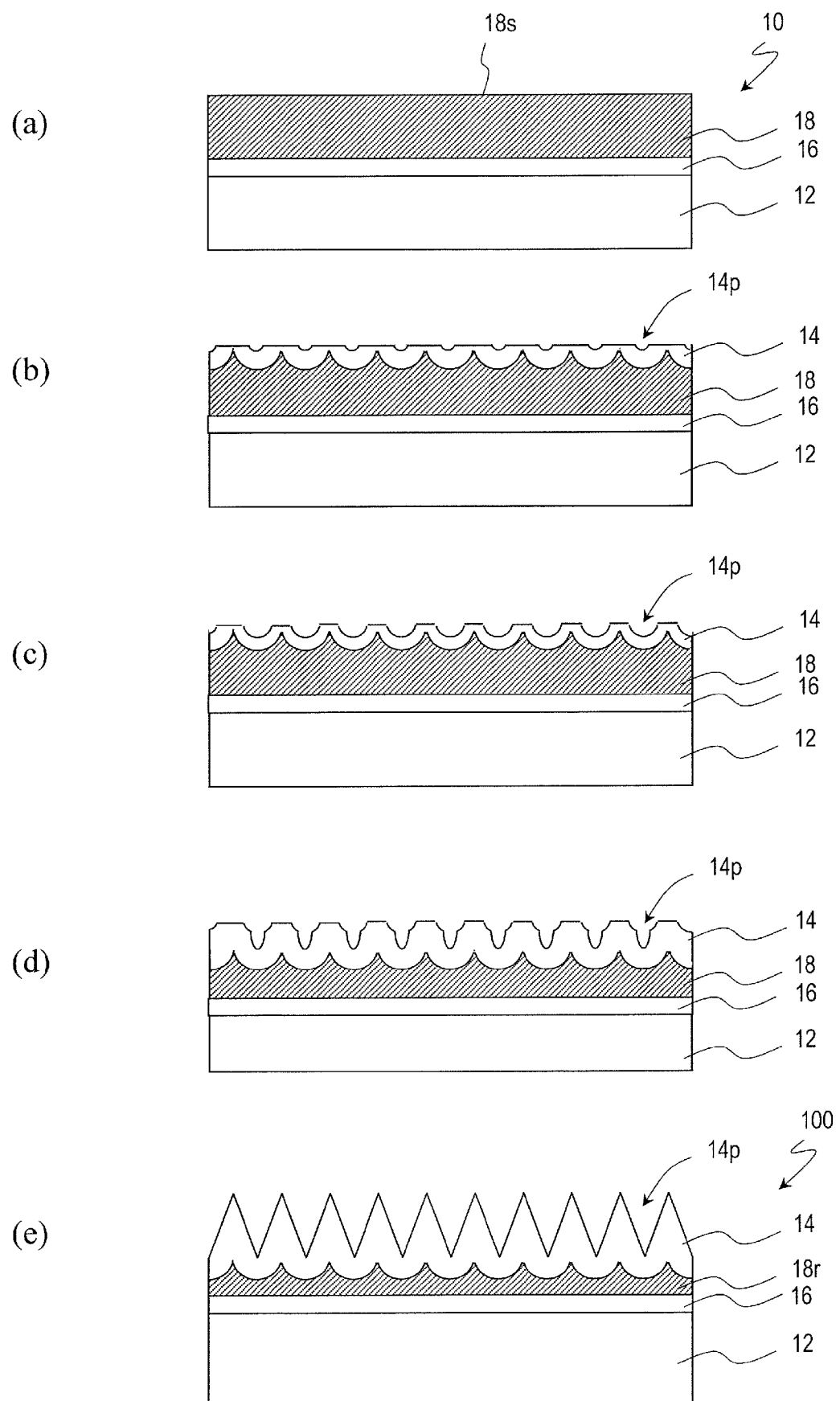
[図3]



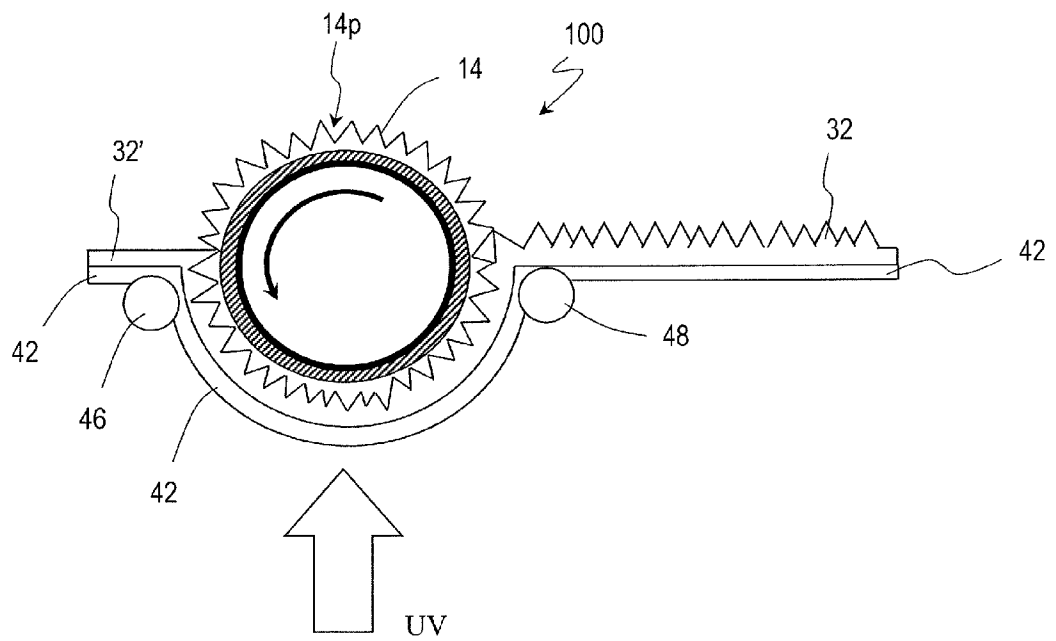
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D11/24(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29C59/04(2006.01)i, C25D11/16(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)

C25D11/24, B29C33/38, B29C59/04, C25D11/16

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	WO 2011/125486 A1 (Sharp Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), paragraphs [0118] to [0120], [0126] to [0136]; fig. 11 & JP 5027346 B & US 2012/0318772 A1 & CN 102803577 A & EP 2554717 A1 & TW 201200637 A	1-9
Y	WO 2014/020939 A1 (Kanagawa Academy of Science and Technology), 06 February 2014 (06.02.2014), paragraphs [0016], [0042]; fig. 4 (Family: none)	1-9

☐ 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
23 April 2015 (23.04.15)

Date of mailing of the international search report
19 May 2015 (19.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D11/24(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29C59/04(2006.01)i, C25D11/16(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. C25D11/24, B29C33/38, B29C59/04, C25D11/16

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	WO 2011/125486 A1（シャープ株式会社）2011.10.13, 第118-120, 126-136 段落, 第11 図 & JP 5027346 B & US 2012/0318772 A1 & CN 102803577 A & EP 2554717 A1 & TW 201200637 A	1-9
Y	WO 2014/020939 A1（公益財団法人神奈川科学技術アカデミー） 2014.02.06, 第16, 42 段落, 第4 図 (ファミリーなし)	1-9

☐ 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 3 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

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100-8915
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）

長谷部 智寿

4 E

3 3 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3425