

(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10月11日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/137664 A1

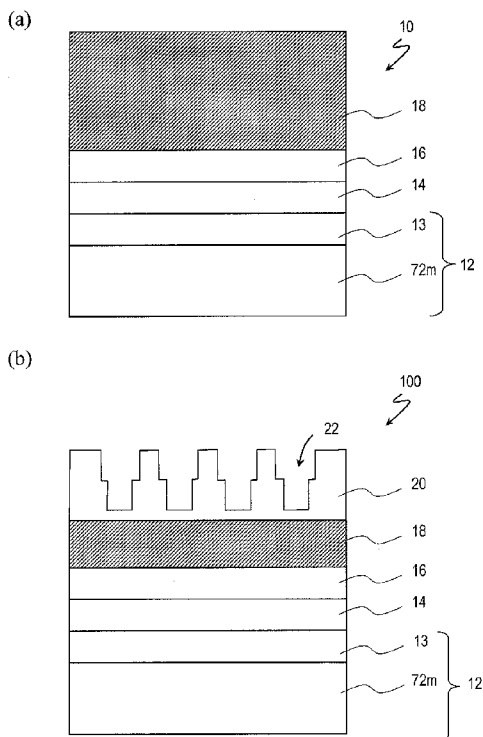
- (51) 国際特許分類:
C25D 11/04 (2006.01) C25D 11/12 (2006.01)
B29C 33/38 (2006.01) C25D 11/24 (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058394
- (22) 国際出願日: 2012年3月29日(29.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-081590 2011年4月1日(01.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 Osaka (JP). ジオマテック株式会社 (GEOMATEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2208109 神奈川県横浜市西区みなとみらい2丁目2番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石動 彰信 (ISURUGI Akinobu). 箕浦 潔 (MINOURA Kiyoshi). 菅原 浩幸 (SUGAWARA Hiroyuki).
- (74) 代理人: 奥田 誠司 (OKUDA Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目8番16号 大阪証券取引所ビル10階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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.

[続葉有]

(54) Title: MOLD PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 型の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A production method for a moth-eye mold (100) being an embodiment of the present invention uses a mold base material (10) which has a metal base material (72m), an organic insulating layer (13) formed on top of the metal base material (72m), and an aluminum alloy layer (18) formed on top of the organic insulating layer (13). The aluminum alloy layer (18) includes aluminum and a metal element (M) other than aluminum. The absolute value for the difference between the standard electrode potential of the metal element (M) and the standard electrode potential of the aluminum is no more than 0.64 and the metal element (M) content in the aluminum alloy layer (18) does not exceed 10% by mass.

(57) 要約: 本発明による実施形態のモスアイ用型(100)の製造方法は、金属基材(72m)と、金属基材(72m)上に形成された有機絶縁層(13)と、有機絶縁層(13)上に形成されたアルミニウム合金層(18)とを有する型基材(10)であって、アルミニウム合金層(18)は、アルミニウムと、アルミニウム以外の金属元素Mとを含み、金属元素M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0.64V以下であり、アルミニウム合金層(18)中の金属元素Mの含有率は10質量%を超えない、型基材(10)を用いる。

WO 2012/137664 A1



(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, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 型の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、型の製造方法に関し、特に、表面にポーラスアルミナ層を有する型に関する。ここでいう「型」は、種々の加工方法（スタンピングやキャストリング）に用いられる型を包含し、スタンパということもある。また、印刷（ナノプリントを含む）にも用いられ得る。

背景技術

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

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

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

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

[0006] モスアイ構造の製造方法として、アルミニウムを陽極酸化することによっ

て得られる陽極酸化ポーラスアルミナ層を用いる方法が注目されている（特許文献2から4）。

[0007] ここで、アルミニウムを陽極酸化することによって得られる陽極酸化ポーラスアルミナ層について簡単に説明する。従来から、陽極酸化を利用した多孔質構造体の製造方法は、規則正しく配列されたナノオーダーの円柱状の細孔（微細な凹部）を形成できる簡易な方法として注目されてきた。硫酸、蔞酸、または燐酸等の酸性電解液またはアルカリ性電解液中にアルミニウム基材を浸漬し、これを陽極として電圧を印加すると、アルミニウム基材の表面で酸化と溶解が同時に進行し、その表面に細孔を有する酸化膜を形成することができる。この円柱状の細孔は、酸化膜に対して垂直に配向し、一定の条件下（電圧、電解液の種類、温度等）では自己組織的な規則性を示すため、各種機能材料への応用が期待されている。

[0008] 特定の条件下で形成されたポーラスアルミナ層は、膜面に垂直な方向から見たときに、ほぼ正六角形のセルが二次元的に最も高密度で充填された配列をとっている。それぞれのセルはその中央に細孔を有しており、細孔の配列は周期性を有している。セルは局所的な皮膜の溶解および成長の結果形成されるものであり、バリア層と呼ばれる細孔底部で、皮膜の溶解と成長とが同時に進行する。このとき、隣接する細孔間の距離（中心間距離）は、バリア層の厚さのほぼ2倍に相当し、陽極酸化時の電圧にほぼ比例することが知られている。また、細孔の直径は、電解液の種類、濃度、温度等に依存するものの、通常、セルのサイズ（膜面に垂直な方向からみたときのセルの最長対角線の長さ）の1/3程度であることが知られている。このようなポーラスアルミナの細孔は、特定の条件下では高い規則性を有する（周期性を有する）配列、また、条件によってはある程度規則性の乱れた配列、あるいは不規則（周期性を有しない）な配列を形成する。

[0009] 特許文献2は、陽極酸化ポーラスアルミナ膜を表面に有するスタンプを用いて、反射防止膜（反射防止表面）を形成する方法を開示している。

[0010] また、特許文献3に、アルミニウムの陽極酸化と孔径拡大処理を繰り返す

ことによって、連続的に細孔径が変化するテーパ形状の凹部を形成する技術が開示されている。

[0011] 本出願人は、特許文献4に、微細な凹部が階段状の側面を有するアルミナ層を用いて反射防止膜を形成する技術を開示している。

[0012] また、特許文献1、2および4に記載されているように、モスアイ構造（ミクロ構造）に加えて、モスアイ構造よりも大きな凹凸構造（マクロ構造）を設けることによって、反射防止膜（反射防止表面）にアンチグレア（防眩）機能を付与することができる。アンチグレア機能を発揮する凹凸を構成する凸部の2次元的な大きさは1 μm 以上100 μm 未満である。

[0013] このように陽極酸化ポーラスアルミナ膜を利用することによって、モスアイ構造を表面に形成するための型（以下、「モスアイ用型」という。）を容易に製造することができる。特に、特許文献2および4に記載されているように、アルミニウムの陽極酸化膜の表面をそのまま型として利用すると、製造コストを低減する効果大きい。モスアイ構造を形成することができるモスアイ用型の表面の構造を「反転されたモスアイ構造」ということにする。

[0014] モスアイ用型を用いた反射防止膜の製造方法としては、光硬化性樹脂を用いる方法が知られている。まず、基板上に光硬化性樹脂を付与する。続いて、離型処理を施したモスアイ用型の凹凸表面を真空中で光硬化性樹脂に押圧することにより、モスアイ用型の表面の凹凸構造中に光硬化性樹脂が充填される。続いて、凹凸構造中の光硬化性樹脂に紫外線を照射し、光硬化性樹脂を硬化する。その後、基板からモスアイ用型を分離することによって、モスアイ用型の凹凸構造が転写された光硬化性樹脂の硬化物層が基板の表面に形成される。光硬化性樹脂を用いた反射防止膜の製造方法は、例えば特許文献4に記載されている。

[0015] 上述のモスアイ用型は、アルミニウムで形成された基板またはアルミニウムで形成された円筒で代表されるアルミニウム基材や、ガラス基板に代表されるアルミニウム以外の材料で形成された支持体の上に形成されたアルミニウム膜を用いて製造され得る。しかしながら、ガラス基板やプラスチックフ

ィルムの上に形成されたアルミニウム膜を用いて、モスアイ用型を製造すると、アルミニウム膜（一部は陽極酸化膜となっている）と、ガラス基板やプラスチックフィルムとの接着性が低下することがある。本出願人は、ガラスやプラスチックで形成された基材の表面に、無機下地層（例えば SiO_2 層）と、アルミニウムを含む緩衝層（例えば、 AlO_x 層）とを形成することによって、上記の接着性の低下を抑制することを見出し、特許文献5に開示している。

[0016] また、本出願人は、円筒状（ロール状）のモスアイ用型を用いて、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方法を開発している（例えば、国際公開第2011/105206号）。円筒状のモスアイ用型は、例えば、金属製の円筒の外周面に有機絶縁層を形成し、この有機絶縁層上に形成したアルミニウム膜に対して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。この場合にも、特許文献5に開示されている無機下地層および緩衝層を形成することによって接着性を向上させることができる。

[0017] 特許文献1、2、4および5の開示内容の全てを参考のために本明細書に援用する。

先行技術文献

特許文献

- [0018] 特許文献1：特表2001-517319号公報
特許文献2：特表2003-531962号公報
特許文献3：特開2005-156695号公報
特許文献4：国際公開第2006/059686号
特許文献5：国際公開第2010/116728号
特許文献6：国際公開第2010/073636号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] しかしながら、本発明者がさらに検討したところ、有機絶縁層上に形成されたアルミニウム膜は、異常粒子を含むことが多い。この異常粒子は、アルミニウムの結晶が異常成長することによって形成される。アルミニウム膜は、平均粒径（平均グレインサイズ）が約200 nmの結晶粒の集合であるのに対し、異常粒子の粒径は、平均粒径よりも大きく、500 nm以上になることがある。有機絶縁層は、他の材料（金属材料や無機絶縁膜）に比べて熱伝導率が低いので、アルミニウム膜の堆積過程（例えばスパッタ法や蒸着法）において、アルミニウム膜が比較的高温になり易く、その結果、結晶粒の異常成長が起こりやすい、すなわち異常粒子が形成されやすいと考えられる。なお、このような現象は、アルミニウム管（例えば厚さが1 mm以上）の表面に直接アルミニウム膜を堆積する場合にも起こり得る。

[0020] 異常粒子が存在するアルミニウム膜を用いてモスアイ用型を作製すると、モスアイ用型のポーラスアルミナ層の表面に異常粒子に対応する構造が形成される。このようなモスアイ用型を用いて反射防止膜を形成すると、反射防止膜の表面に、異常粒子に対応する構造が転写されるので、反射防止膜の表面に転写された、異常粒子に起因する構造によって、光が散乱される。すなわち、反射防止膜がヘイズを有することになる。上述したように反射防止膜に防眩機能を付与する場合には、反射防止膜が異常粒子に起因するヘイズを有しても問題が無い場合もあるが、防眩機能を有しない反射防止膜を作製することができないという問題がある。また、異常粒子の形成密度（発生頻度）を制御することは難しいので、量産性の観点からは、異常粒子の生成を抑制することが好ましい。

[0021] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、その主な目的は、アルミニウム膜を用いた型の製造方法において、アルミニウム膜に異常粒子が生成され難くすること、さらには、不要なヘイズを有しない反射防止膜を形成することが可能な型の製造方法を提供することにある。本発明は、特に、有機絶縁膜上に形成したアルミニウム膜を用いた型の製造方法において、アルミニウム膜に異常粒子が生成され難くすることを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0022] 本発明による実施形態の型の製造方法は、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさが10nm以上500nm未満の複数の凹部を有する、反転されたモスアイ構造を表面に有する型の製造方法であって、(a) 金属基材と、前記金属基材上に形成された有機絶縁層と、前記有機絶縁層上に形成されたアルミニウム合金層とを有する型基材であって、前記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Mとを含み、前記金属元素M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0.64V以下であり、前記アルミニウム合金層中の前記金属元素Mの含有率は10質量%を超えない、型基材を用意する工程と、(b) 前記アルミニウム合金層を部分的に陽極酸化することによって、複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する工程と、(c) 前記工程(b)の後に、前記ポーラスアルミナ層を、エッチング液に接触させることによって、前記ポーラスアルミナ層の前記複数の微細な凹部を拡大させる工程と、(d) 前記工程(c)の後に、さらに陽極酸化することによって、前記複数の微細な凹部を成長させる工程とを包含する。なお、工程(a)において用意する型基材が、金属基材(例えばアルミニウム管)と、金属基材上に直接形成されたアルミニウム合金層とを有する型基材であってもよい。
- [0023] ある実施形態において、前記金属元素Mは、アルミニウムよりも貴な金属元素(=イオン化傾向が小さい金属元素、例えば、Ti)である。
- [0024] ある実施形態において、前記金属元素Mは、アルミニウムよりも卑な金属元素(=イオン化傾向が大きい金属元素、例えば、Nd)である。
- [0025] ある実施形態において、前記型基材は、前記有機絶縁層と、前記アルミニウム合金層との間に、無機下地層をさらに有する。
- [0026] ある実施形態において、前記型基材は、前記無機下地層と前記アルミニウム合金層との間に、緩衝層をさらに有し、前記緩衝層は、アルミニウムと、前記金属元素Mと、酸素または窒素とを含む。ある実施形態において、前記緩衝層の厚さは10nm以上500nm以下であることが好ましい。

- [0027] ある実施形態において、前記緩衝層におけるアルミニウムおよび前記金属元素Mの含有率が前記無機下地層側よりも前記アルミニウム合金層側において高いプロファイルを有する。
- [0028] ある実施形態において、前記無機下地層は、酸化シリコン層または酸化チタン層である。ある実施形態において、前記無機下地層の厚さは50 nm以上300 nm以下であることが好ましい。
- [0029] ある実施形態において、前記有機絶縁層は、電着層である。
- [0030] ある実施形態において、前記金属基材は円筒状であり、前記有機絶縁層は前記金属基材の円筒の外周面に形成されている。
- [0031] ある実施形態において、前記工程（d）の後に、前記工程（b）および前記工程（c）をさらにを行う。

発明の効果

- [0032] 本発明の実施形態によると、アルミニウム膜を用いた型の製造方法において、アルミニウム膜に異常粒子が生成され難くすることができ、さらには、不要なヘイズを有しない反射防止膜を形成することが可能な型の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

- [0033] [図1]（a）は本発明による実施形態の型の製造に用いられる型基材10を示す模式図であり、（b）は、型基材10を用いて製造されたモスアイ用型100を示す模式図である。
- [図2]（a）～（e）は、メタルスリーブを用いたロール型の作製方法の工程を示す図である。
- [図3]（a）～（e）は、ポーラスアルミナ層を有する型の製造方法の工程を示す図である。
- [図4]メタルスリーブ72mを有する型100Aの構造を模式的に示す断面図である。
- [図5]本発明による実施形態の反射防止膜の製造方法を説明するための模式図である。

[図6]実験例におけるアルミニウム合金層の形成方法を説明するための模式図である。

[図7]アルミニウム層の分光反射率のグラフである。

[図8]ガラス基板上に形成されたアルミニウム層のSEM像を示す図である。

[図9] (a) および (b) は、アルミニウム層から形成されたポーラスアルミナ層のSEM像 (20000倍) を示す図である。

[図10]Ti含有アルミニウム合金層の分光反射率のグラフである。

[図11]ガラス基板上に形成されたTi含有アルミニウム合金層のSEM像を示す図である。

[図12] (a) および (b) は、Ti含有アルミニウム合金層から形成されたポーラスアルミナ層のSEM像 (20000倍) を示す図である。

[図13]Nd含有アルミニウム合金層の分光反射率のグラフである。

[図14]ガラス基板上に形成されたNd含有アルミニウム合金層のSEM像を示す図である。

[図15] (a) および (b) は、Nd含有アルミニウム合金層から形成されたポーラスアルミナ層のSEM像 (20000倍) を示す図である。

[図16]Cu含有アルミニウム合金層の分光反射率のグラフである。

[図17]ガラス基板上に形成されたCu含有アルミニウム合金層のSEM像を示す図である。

[図18] (a) および (b) は、Cu含有アルミニウム合金層から形成されたポーラスアルミナ層のSEM像 (20000倍) を示す図である。

[図19]金属元素の標準電極電位を示す図である。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態による型の製造方法を説明する。本実施形態の型は、モスアイ用型であり、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさが10nm以上500nm未満の複数の凹部を有する、反転されたモスアイ構造を表面に有する。

[0035] 本発明による実施形態の型の製造方法は、図1(a)に示すように、金属

基材 72 m と、金属基材 72 m 上に形成された有機絶縁層 13 と、有機絶縁層 13 上に形成されたアルミニウム合金層 18 とを有する型基材 10 を用意する工程を包含する。金属基材 72 m と有機絶縁層 13 とを合わせて支持体 12 ということがある。

[0036] ここで、アルミニウム合金層 18 は、アルミニウムと、アルミニウム以外の金属元素 M とを含み、金属元素 M 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 以下であり、アルミニウム合金層 18 中の金属元素 M の含有率は 10 質量% を超えない。金属元素 M は、アルミニウムよりも貴な金属元素 (=イオン化傾向が小さい金属元素、例えば、Ti) であってもよいし、アルミニウムよりも卑な金属元素 (=イオン化傾向が大きい金属元素、例えば、Nd) であってもよい。アルミニウムの標準電極電位との差の絶対値が 0.64 V 以下である金属元素は、図 19 に示すように、Ti、Nd、Mn、Mg、Zr、V および Pb などである。ここで、Ti、Nd および Zr を含むアルミニウム合金のターゲットは市販されており、容易に入手可能である。なお、図 19 は、理化学辞典 (岩波書店) に基づいている。

[0037] 後に実験例を示して説明するように、上記の金属元素 M を含むアルミニウム合金層 18 は、400 nm ~ 700 nm の波長範囲において、80% 以上の反射率を有する。すなわち、金属元素 M を含むことによって、アルミニウムの結晶粒の異常成長が抑制され、その結果、アルミニウム合金層 18 は異常粒子をほとんど含まない。したがって、アルミニウム合金層 18 を用いて、図 1 (b) に示すような、ポーラスアルミナ層 20 を有するモスアイ用型 100 を形成することによって、不要なヘイズを有しない (ヘイズの無い、あるいは、ヘイズが制御された) 反射防止膜を形成することが可能な型 100 を得ることができる。

[0038] ここで、特筆すべきことは、アルミニウム合金層 18 を用いてモスアイ用型を形成するために、アルミニウム合金層 18 に対して陽極酸化工程とエッチング工程とを交互に繰り返しても、エッチング工程においてガルバニック

腐食が起こらないことである。

[0039] 本出願人は、特許文献6に、アルミニウム基材（自己支持が可能な、厚さが2 mm以上の板状、円筒状または円柱状のバルク状のアルミニウム）を用いたモスアイ用型の製造方法を開示している。特許文献6に記載されているように、アルミニウム基材が、不純物元素を含んでいると、アルミニウム基材がエッチング液と接触した際に、ガルバニック腐食（局所的な電池反応）が起こり、ピット（窪み）が形成されてしまう。ピットはポーラスアルミナ層が本来的に有する微細な凹部よりも大きく、反射防止膜にヘイズをもたらす原因となる。特許文献6には、これを防止するためには、アルミニウムよりも貴な元素を全く含まず、アルミニウムよりも卑な金属であるMgを不純物元素として含むアルミニウム基材を用いることが好ましいと記載されている。

[0040] したがって、上記の金属元素Mを含むアルミニウム合金層18を用いた際に、エッチング工程においてガルバニック腐食が起こらない（少なくともピットが形成されない）のは、本発明者にとっても予想外の結果であった。なお、本発明者は、上記の相矛盾する結果は、不純物元素の存在形態の違いによると考えている。すなわち、バルクのアルミニウム基材において、不純物元素は、アルミニウムの粒界に偏析しているのに対し、アルミニウム合金層18において、金属元素Mはアルミニウムにほとんど固溶しており、その結果、アルミニウム合金層18がエッチング液に接触してもガルバニック腐食は起こらないと思われる。また、特許文献6には、エッチング液にアノードインヒビタを混合することによって、ピットの生成を抑制できると記載されているが、本発明による実施形態の型の製造方法においては、エッチング液にアノードインヒビタを混合しなくても、ピットが生成されることはない。

[0041] 本発明による実施形態において用いられるアルミニウム合金層18は、高純度（99.99質量%以上の純度）のアルミニウムを用いて形成されていた従来のアルミニウム層と同様に、公知の方法（例えば電子線蒸着法またはスパッタ法）で形成される。アルミニウム合金層18の厚さは、モスアイ用

型となる表面構造を有する陽極酸化アルミナ層を得るために、100 nm以上であることが好ましく、生産性の観点から3000 nm以下であることが好ましい。典型的には、約1000 nm (1 μ m) である。

[0042] ここで、厚さが約1 μ mのアルミニウム合金層18は、一度に堆積するよりも複数回に分けて堆積する方が好ましい。すなわち、所望の厚さ（例えば1 μ m）まで連続して堆積するよりも、ある厚さまで堆積した段階で中断し、ある時間が経過した後に、堆積を再開するという工程を繰り返し、所望の厚さのアルミニウム合金層18を得ることが好ましい。例えば、厚さが50 nmのアルミニウム合金層を堆積するたびに中断し、それぞれの厚さが50 nmの20層のアルミニウム合金層で、厚さが約1 μ mのアルミニウム合金層18を得ることが好ましい。このように、アルミニウム合金の堆積を複数回に分けることによって、最終的に得られるアルミニウム合金層18の品質（例えば、耐薬品性や接着性）を向上させることができる。アルミニウム合金を連続的に堆積すると、基材（アルミニウム合金層が堆積される表面を有するものを指す）の温度が上昇し、その結果、アルミニウム合金層18内に熱応力の分布が生じ、膜の品質を低下させるためと考えられる。

[0043] ここで、図1(a)に示す型基材10のように、有機絶縁層13とアルミニウム合金層18との間には、無機下地層14を有することが好ましい。無機下地層14は、有機絶縁層13の表面に直接形成され、有機絶縁層13とアルミニウム合金層18の間の密着性を向上させるように作用する。無機下地層14は、無機酸化物または無機窒化物で形成されることが好ましく、無機酸化物を用いる場合、例えば酸化シリコン層または酸化チタン層が好ましく、無機窒化物を用いる場合、例えば窒化シリコン層が好ましい。また、無機酸化物層または無機窒化物層に不純物を添加することによって、熱膨張係数を調整してもよい。例えば、酸化シリコン層を用いる場合には、ゲルマニウム(Ge)、リン(P)またはボロン(B)を添加することによって、熱膨張係数を増大させることができる。

[0044] 無機下地層14の厚さは、40 nm以上であることが好ましく、100 n

m以上であることがさらに好ましい。無機下地層14の厚さが40nm未満であると無機下地層14を設けた効果が十分に発揮されないことがある。無機下地層14の厚さは、500nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがさらに好ましい。無機下地層14の厚さが500nm超であると、無機下地層14の形成時間が不必要に長くなる。また、曲面や可撓性を有する面に形成された無機下地層14は厚いほど割れが発生しやすい。

[0045] 型基材10は、無機下地層14とアルミニウム合金層18との間に、緩衝層16をさらに有することが好ましい。緩衝層16は、無機下地層14とアルミニウム合金層18との間の接着性を向上させるように作用する。ここでは、緩衝層16は、無機下地層14上に直接形成されている例を示しているがこれに限られない。例えば、アルミニウム合金層18を均一に陽極酸化するために下地に導電層（好ましくはバルブ金属層）を設ける場合、無機下地層14と緩衝層16との間、または、緩衝層16とアルミニウム合金層18との間に導電層を設けてもよい。

[0046] 緩衝層16は、アルミニウムと、金属元素Mと、酸素または窒素とを含むことが好ましい。酸素または窒素の含有率は一定であってもよいが、特に、アルミニウムおよび金属元素Mの含有率が無機下地層14側よりもアルミニウム合金層18側において高いプロファイルを有することが好ましい。熱膨張係数などの物性値の整合に優れるからである。緩衝層16の厚さは、10nm以上であることが好ましく、20nm以上であることがさらに好ましい。また、緩衝層16の厚さは、500nm以下であることが好ましく、200nm以下であることがさらに好ましい。緩衝層16の厚さが10nm未満であると無機下地層14とアルミニウム合金層18との間に十分な密着性が得られないことがある。また、緩衝層16の厚さが500nm超であると、緩衝層16の形成時間が不必要に長くなるので好ましくない。

[0047] 緩衝層16内のアルミニウムの含有率の厚さ方向におけるプロファイルは、段階的に変化してもよいし、連続的に変化しても良い。例えば、緩衝層16をアルミニウムと、金属元素Mと、酸素とで形成する場合、酸素含有率が

漸次低下する複数の酸化アルミニウム合金層を形成し、最上層の上にアルミニウム合金層 18 を形成する。緩衝層 16 の酸素含有率は、最も高いところで 60 at % 以下であることが好ましい。酸素に代えて窒素を含む緩衝層 16 を形成する場合も同様である。

[0048] 図 1 (a) に示した型基材 10 を用いて、従来の方法と同様に、アルミニウム合金層 18 を部分的に陽極酸化することによって、複数の微細な凹部 22 を有するポーラスアルミナ層 20 を形成する工程と、その後、ポーラスアルミナ層 20 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 20 の複数の微細な凹部 22 を拡大させる工程と、さらにその後、さらに陽極酸化することによって複数の微細な凹部 22 を成長させる工程とを行うことによって、図 1 (b) に示すモスアイ用型 100 を得ることができ。

[0049] モスアイ用型 100 は、反射防止膜（反射防止表面）の製造に好適に用いられる。反射防止膜の製造に用いられるポーラスアルミナ層 20 の微細な凹部（細孔） 22 の断面形状は概ね円錐状である。図 1 (b) に誇張して示すように、微細な凹部 22 は、階段状の側面を有してもよい。微細な凹部 22 の二次元的な大きさ（開口部径： D_p ）は 10 nm 以上 500 nm 未満で、深さ（ D_{depth} ）は 10 nm 以上 1000 nm（1 μ m）未満程度であることが好ましい。また、微細な凹部 22 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、微細な凹部 22 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 20 の法線方向から見たときの微細な凹部 22 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、隣接する微細な凹部 22 の間に鞍部が形成されることが好ましい。なお、略円錐状の微細な凹部 22 が鞍部を形成するように隣接しているときは、微細な凹部 22 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 100 のポーラスアルミナ層 20 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 μ m）未満程度の微細な凹部 22 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、微細な凹部 22 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 20 の厚さ t_p は約 $1 \mu\text{m}$ 以下である。

- [0050] 以下に、円筒状の型基材を用いたロール状型の製造方法の例を説明する。
- [0051] ロール状型は、本出願人による国際公開第 2011/105206 号に記載されている方法で作製した。ここでは、ステンレス鋼またはニッケルのメタルスリーブを用いた。なお、メタルスリーブとは、厚さが 0.02mm 以上 1.0mm 以下である金属製の円筒をいう。国際公開第 2011/105206 号の開示内容の全てを参考のために本明細書に援用する。
- [0052] 実験に用いたメタルスリーブを用いたロール型の作製方法を、図 2 を参照して簡単に説明する。
- [0053] まず、図 2 (a) に示すように、メタルスリーブ 72 m を用意する。
- [0054] 次に、図 2 (b) に示すように、メタルスリーブ 72 m の外周面上に、例えば、電着法によって、有機絶縁層 13 を形成する。
- [0055] 電着法としては、例えば、公知の電着塗装方法を用いることができる。例えば、まず、メタルスリーブ 72 m を洗浄する。次に、メタルスリーブ 72 m を、電着樹脂を含む電着液が貯留された電着槽に浸漬する。電着槽には、電極が設置されている。カチオン電着により絶縁性樹脂層を形成するときは、メタルスリーブ 72 m を陰極とし、電着槽内に設置された電極を陽極として、メタルスリーブ 72 m と陽極との間に電流を流し、メタルスリーブ 72 m の外周面上に電着樹脂を析出させることによって、絶縁性樹脂層を形成する。アニオン電着により絶縁性樹脂層を形成するときは、メタルスリーブ 72 m を陽極とし、電着槽内に設置された電極を陰極として電流を流すことにより絶縁性樹脂層を形成する。その後、洗浄工程、焼付工程等を行うことにより、有機絶縁層 13 が形成される。電着樹脂としては、例えば、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、またはこれらの混合物を用いることができる。電着法のほか、種々のコーティング法を用いて絶縁性樹脂層を形成し、必要に応じて、硬化させることによ

て、有機絶縁層 13 を形成することができる。有機絶縁層 13 は、表面を平坦化する効果が高く、メタルスリーブ 72 m などの表面の傷等がアルミニウム合金層 18 の表面形状に反映するのを抑制することができる。

[0056] 次に、図 2 (c) に示すように、有機絶縁層 13 の上に、無機下地層 14 を形成する。例えば、厚さが約 100 nm の SiO₂ 層 14 を形成する。

[0057] 次に、図 2 (d) に示すように、緩衝層 16 およびアルミニウム合金層 18 とを連続して形成する。緩衝層 16 およびアルミニウム合金層 18 の形成には、同じターゲットを用いる。従って、アルミニウムと金属元素 M との比率は、緩衝層 16 およびアルミニウム合金層 18 において一定である。緩衝層 16 の厚さは、例えば、約 100 nm で、アルミニウム合金層 18 の厚さは約 1 μm である。なお、無機下地層 14 の形成からアルミニウム合金層 18 の形成までは、薄膜堆積法（例えばスパッタリング）で行われ、全て同一のチャンバー内で行うことが好ましい。

[0058] 続いて、図 2 (e) に示すように、アルミニウム合金層 18 の表面に対して、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、複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層 20 を形成することにより、型 100 a が得られる。

[0059] 次に、図 3 を参照して、ポーラスアルミナ層 20 を形成する方法を説明する。図 3 では、型基材 10 として、支持体 12 上にアルミニウム合金層 18 が直接形成されているものを示している。

[0060] まず、図 3 (a) に示すように、型基材 10 を用意する。型基材 10 は、金属基材と、金属基材上に形成された有機絶縁層 13 と、有機絶縁層 13 上に堆積されたアルミニウム合金層 18 とを有する。

[0061] 次に、図 3 (b) に示すように、型基材 10 の表面（アルミニウム合金層 18 の表面 18 s）を陽極酸化することによって複数の微細な凹部 22（細孔）を有するポーラスアルミナ層 20 を形成する。ポーラスアルミナ層 20 は、微細な凹部 22 を有するポーラス層と、バリア層とを有している。ポーラスアルミナ層 20 は、例えば、酸性の電解液中で表面 18 s 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 20 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、クロム酸、クエン酸、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。陽極酸化条件（例えば、電解液の種類、印加電圧）を調整することにより、細孔間隔、細孔の深さ、細孔の形状等を調節できる。なお、ポーラスアルミナ層の厚さは適宜変更され得る。アルミニウム合金層 18 を完全に陽極酸化してもよい。

[0062] 次に、図 3 (c) に示すように、ポーラスアルミナ層 20 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微細な凹部 22 の孔径を拡大する。ここで、ウェットエッチングを採用することによって、細孔壁およびバリア層をほぼ等方的にエッチングすることができる。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、微細な凹部 22 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 10 質量%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燐酸混合水溶液を用いることができる。

[0063] 次に、図 3 (d) に示すように、再び、アルミニウム合金層 18 を部分的に陽極酸化することにより、微細な凹部 22 を深さ方向に成長させるとともにポーラスアルミナ層 20 を厚くする。ここで微細な凹部 22 の成長は、既に形成されている微細な凹部 22 の底部から始まるので、微細な凹部 22 の側面は階段状になる。

[0064] さらにこの後、必要に応じて、ポーラスアルミナ層 20 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微細な凹部 22 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。

[0065] 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繰り返すことによって、図 3 (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 20 を有するモスアイ用型 100A が得られる。陽極酸化工程および

エッチング工程のそれぞれの条件、時間、回数を調整することによって、微細な凹部 22 の側面は、階段状にもできるし、滑らかな曲面あるいは斜面にもできる。

[0066] 次に、本発明による実施形態のロール状モスアイ用型を用いた反射防止膜の製造方法を説明する。ロール状型は、軸を中心にロール状型を回転させることによって、型の表面構造を被加工物（反射防止膜が形成される表面を有する物）に連続的に転写できるという利点がある。

[0067] 本発明によるある実施形態の反射防止膜の製造方法は、上記の型を用意する工程と、被加工物とを用意する工程と、型と被加工物の表面との間に光硬化樹脂を付与した状態で、光硬化樹脂に光を照射することによって光硬化樹脂を硬化させる工程と、硬化させられた光硬化樹脂で形成された反射防止膜から型を剥離する工程とを包含する。

[0068] 被加工物として、ロール状のフィルムを用いると、ロール・ツー・ロール方式で、反射防止膜を製造することができる。フィルムとしては、ベースフィルムと、ベースフィルム上に形成されたハードコート層とを有し、反射防止膜は、ハードコート層の上に形成されていることが好ましい。ベースフィルムとしては、例えば、TAC（トリアセチルセルロース）フィルムを好適に用いることができる。ハードコート層としては、例えば、アクリル系のハードコート材料を用いることができる。

[0069] 図 2（e）に示した型 100a が有するメタルスリーブ 72m は、容易に変形するので、型 100a をそのまま用いることは難しい。そこで、図 4 に示すように、型 100a のメタルスリーブ 72m の内部にコア材 50 を挿入することによって、ロール・ツー・ロール方式による反射防止膜の製造方法に用いることができる型 100A を得る。なお、図 4 に示す型 100A は支持体 12 の上に形成された緩衝層 16 を有している。

[0070] 次に、図 5 を参照して、本発明による実施形態の反射防止膜の製造方法を説明する。図 5 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。

- [0071] まず、図4に示したロール状のモスアイ用型100Aを用意する。
- [0072] 次に、図5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100A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32'としては、例えばアクリル系樹脂を用いることができる。被加工物42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42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32'が付与される。被加工物42は、図5に示すように、支持ローラ62および64によって支持されている。支持ローラ62および64は、回転機構を有し、被加工物42を搬送する。また、ロール状のモスアイ用型100Aは、被加工物42の搬送速度に対応する回転速度で、図5に矢印で示す方向に回転させられる。
- [0073] その後、被加工物42からモスアイ用型100Aを分離することによって、モスアイ用型100A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32が被加工物42の表面に形成される。表面に硬化物層32が形成された被加工物42は、図示しない巻取りローラにより巻き取られる。
- [0074] 上記では金属基材としてメタルスリーブを用いる例を説明したが、メタルスリーブに代えて、バルクのアルミニウム基材を用いることもできる。
- [0075] 次に、具体的な実験例に基づいて、本発明による実施形態のモスアイ用型の製造方法をさらに詳細に説明する。まず、図6を参照して、アルミニウム合金層の形成方法を説明する。
- [0076] 図6に示すように、ニッケル製のメタルスリーブと、メタルスリーブの外周面上に形成された有機絶縁層を有する支持体12を用意し、支持体12の上は無機下地層14を形成する。ニッケル製のメタルスリーブは長さが1470mm、直径が300mmのものを用いた。有機絶縁層は、アクリルメラミン樹脂を用いて電着法によって形成した。有機絶縁層の厚さは7 μ mとした。無機下地層14としては、厚さが100nmのSiO₂層を用いた。

[0077] 緩衝層およびアルミニウム合金層を形成するためのターゲット70としては、0.5質量%Ti(チタン)含有アルミニウム合金ターゲット、1.0質量%Nd(ネオジウム)含有アルミニウム合金ターゲット、および0.5質量%Cu(銅)含有アルミニウム合金ターゲットを用意した。また、比較のために、純アルミニウム(99.99質量%以上)のターゲットも用意した。

[0078] 緩衝層としては厚さが20nmの酸素含有層(AITiO_x層、AlNdO_x層、AlCuO_x層、またはAlO_x層)を形成した。酸素含有率は5at%から0at%まで連続的に変化させた。アルミニウム合金層およびアルミニウム層は、いずれも厚さを1μmとし、50nmの厚さの層を時間間隔をあけて20層形成した。

[0079] 得られたアルミニウム合金層およびアルミニウム層について、分光反射率(400nm~700nm)およびSEM観察によって、異常粒子の存否を評価し、エッチング液(燐酸1mol/L、30℃)に対する耐性を、密着性および電気特性の変化によって評価した。密着性は、粘着テープおよびクロスカット試験によって評価した。

[0080] なお、ロール状型を図6に示した3つの部分(1、2および3)に分割し、それぞれの領域について評価した。なお、SEM観察および電気抵抗の測定には、図6に示したロール状型の3つの部分1、2および3のそれぞれに対応する位置に配置したガラス基板を用いた。電気抵抗は、三菱化学社製のロレスタAPを用いて四端子法で測定した。

[0081] アルミニウム合金層またはアルミニウム層を有する型基材を用いて、モスアイ用型を以下の条件で作製した。

陽極酸化の電解液：稀酸、0.025mol/L、5℃

エッチング液：燐酸、1mol/L、30℃

陽極酸化時間：39秒

エッチング時間：16分40秒

[0082] 上記の条件で、陽極酸化工程を7回、エッチング工程を6回、交互に行っ

た。最後は、陽極酸化工程である。

[0083] まず、比較のために、アルミニウム層を用いた実験例の結果を説明する。

[0084] 図7に、アルミニウム層の分光反射率のグラフを示す。400nm~700nmの波長範囲で高い反射率を有しているが、ロール状型の部分2（図6参照）の反射率は80%を下回っている。

[0085] 図8に、ガラス基板上のアルミニウム層のSEM像を示す。上から順に、ロール状型の部分1、部分2および部分3に対応する。左端は表面のSEM像（10000倍）を、中央は表面のSEM像（50000倍）を、右端は断面のSEM像（30000倍）をそれぞれ示している。

[0086] 表面のSEM像からわかるように、異常粒子が点在している。この異常粒子が、光を散乱する結果、反射率が低下していると考えられる。

[0087] 図9（a）および（b）に、アルミニウム層から形成されたポーラスアルミナ層のSEM像（20000倍）を示す。図9（a）は表面のSEM像を示し、図9（b）は断面のSEM像を示す。

[0088] 図9（a）からわかるように、ポーラスアルミナ層の微細な凹部のなかに特異な構造が形成されている（○で示す）。この特異な構造は、アルミニウム層中に存在していた異常粒子に起因していると考えられる。なお、このポーラスアルミナ層が有する微細な凹部の深さは約390nmであった。

[0089] なお、エッチング液に対する耐性は、密着性および電気抵抗の変化（初期と、エッチング液に100分間浸漬後）による評価から、問題なかった。なお、電気抵抗は、エッチング液に100分間浸漬すると、アルミニウム層が減少したため、約50%上昇した。これを、アルミニウム合金層の電気抵抗によるエッチング液耐性の評価の目安とした。

[0090] 次に、図10にTi含有アルミニウム合金層の分光反射率のグラフを示す。400nm~700nmの波長範囲で80%を超える高い反射率を有している。

[0091] 図11に、ガラス基板上のTi含有アルミニウム合金層のSEM像を示す。上から順に、ロール状型の部分1、部分2および部分3に対応する。左端

は表面のSEM像（10000倍）を、中央は表面のSEM像（50000倍）を、右端は断面のSEM像（30000倍）をそれぞれ示している。

[0092] 図11の表面のSEM像と図8に示したアルミニウム層のSEM像とを比較すると明らかなように、図11の表面のSEM像には異常粒子が認められない。その結果、Ti含有アルミニウム合金層は、アルミニウム層よりも高い反射率を有していると考えられる。

[0093] 図12(a)および(b)に、Ti含有アルミニウム合金層から形成されたポーラスアルミナ層のSEM像（20000倍）を示す。図12(a)は表面のSEM像を示し、図12(b)は断面のSEM像を示す。

[0094] 図12と図9とを比較すると明らかなように、図12(a)には、図9(a)で見られた特異な構造は見られない。これは、Ti含有アルミニウム合金層に異常粒子が存在せず、Ti含有アルミニウム合金層が均一な構造を有しているためであると考えられる。なお、このポーラスアルミナ層が有する微細な凹部の深さは約330nmであった。

[0095] なお、エッチング液に対する耐性は、密着性および電気抵抗の変化（初期と、エッチング液に100分間浸漬後）による評価から、問題なかった。なお、電気抵抗は、エッチング液に100分間浸漬すると、約80%上昇した。これは、アルミニウム合金層の電気抵抗の変化よりはやや大きいですが、ガルバニック腐食の問題はないと判断できる。

[0096] 次に、図13にNd含有アルミニウム合金層の分光反射率のグラフを示す。400nm～700nmの波長範囲で80%を超える高い反射率を有している。

[0097] 図14に、ガラス基板上のNd含有アルミニウム合金層のSEM像を示す。上から順に、ロール状型の部分1、部分2および部分3に対応する。左端は表面のSEM像（10000倍）を、中央は表面のSEM像（50000倍）を、右端は断面のSEM像（30000倍）をそれぞれ示している。

[0098] 図14の表面のSEM像と図8に示したアルミニウム層のSEM像とを比較すると明らかなように、図14の表面のSEM像には異常粒子が認められ

ない。その結果、Nd含有アルミニウム合金層は、アルミニウム層よりも高い反射率を有していると考えられる。

[0099] 図15(a)および(b)に、Nd含有アルミニウム合金層から形成されたポーラスアルミナ層のSEM像(20000倍)を示す。図15(a)は表面のSEM像を示し、図15(b)は断面のSEM像を示す。

[0100] 図15と図9とを比較すると明らかなように、図15(a)には、図9(a)で見られた特異な構造は見られない。これは、Nd含有アルミニウム合金層に異常粒子が存在せず、Nd含有アルミニウム合金層が均一な構造を有しているためであると考えられる。なお、このポーラスアルミナ層が有する微細な凹部の深さは約550nmであった。

[0101] なお、エッチング液に対する耐性は、密着性および電気抵抗の変化(初期と、エッチング液に100分間浸漬後)による評価から、問題なかった。なお、電気抵抗は、エッチング液に100分間浸漬すると、約50%上昇した。これは、アルミニウム合金層の電気抵抗の変化と同等であり、ガルバニック腐食の問題はないと判断できる。

[0102] 次に、図16にCu含有アルミニウム合金層の分光反射率のグラフを示す。400nm~700nmの波長範囲で80%を超える高い反射率を有している。ほとんどの波長において、90%に近い反射率を示している。

[0103] 図17に、ガラス基板上のCu含有アルミニウム合金層のSEM像を示す。上から順に、ロール状型の部分1、部分2および部分3に対応する。左端は表面のSEM像(10000倍)を、中央は表面のSEM像(50000倍)を、右端は断面のSEM像(30000倍)をそれぞれ示している。

[0104] 図17の表面のSEM像と図8に示したアルミニウム層のSEM像とを比較すると明らかなように、図17の表面のSEM像には異常粒子が認められない。その結果、Cu含有アルミニウム合金層は、アルミニウム層よりも高い反射率を有していると考えられる。

[0105] 図18(a)および(b)に、Cu含有アルミニウム合金層から形成されたポーラスアルミナ層のSEM像(20000倍)を示す。図18(a)は

表面のSEM像を示し、図18(b)は断面のSEM像を示す。

[0106] 図18からわかるように、Cu含有アルミニウム合金層から形成されたポーラスアルミナ層は、反射防止膜の製造に使えるような形態を有していない。これは、Cu含有アルミニウム合金層がエッチングされやすいからであると考えられる。

[0107] なお、密着性は問題なかったが、電気抵抗は、エッチング液に100分間浸漬すると、約600%超上昇した。これは、Cu含有アルミニウム合金層がエッチング液に接触すると、ガルバニック腐食が起こり、Cu含有アルミニウム合金層が速く溶解するためと考えられる。

[0108] 上記の実験の結果から、Ti（標準電極電位：-1.630V）やNd（標準電極電位：-2.32V）を含むアルミニウム合金層では、異常粒子の生成が抑制され、かつ、ガルバニック腐食も起こらない。アルミニウムの標準電極電位が-1.676V（約-1.68V）であるので、アルミニウムの標準電極電位との差の絶対値が約0.64V以下（2.32-1.68）であれば、上記の効果を得ることができると言える。図19に示した金属元素の中で、この条件を満足するものとして、Ti、Nd、Mn、Mg、Zr、VおよびPbを挙げることができる。これらの内、Ti含有アルミニウム合金については0.5質量%~2.0質量%、Nd含有アルミニウム合金については1.0質量%~9.9質量%、Zr含有アルミニウム合金については2.0質量%、Mn含有アルミニウム合金については2at%（約4質量%）のターゲットが市販されているので、工業的にすぐに利用可能である。

[0109] なお、アルミニウム合金層に含まれる金属元素Mの含有率は、特に制限されないが、10質量%を超えないことが好ましい。10質量%を超えると、所望するポーラスアルミナ層を得ることができないことがある。

[0110] 上記の例では、有機絶縁層上にアルミニウム合金層を形成する例を説明したが、金属基材や、ガラス基材の上にアルミニウム合金層を形成する場合にも、同様の効果を得ることができる。上述したように、有機絶縁層上にアルミニウム合金層を形成する場合、有機絶縁層の熱伝導率が低く、特に、異常

粒子が形成されやすいので、アルミニウム合金層を用いる効果が顕著である。また、厚さが1 μm のアルミニウム合金層を形成する際には、上述したように、例えば、厚さが50 nmのアルミニウム合金層を堆積するたびに中断し、それぞれの厚さが50 nmの20層のアルミニウム合金層で、厚さが約1 μm のアルミニウム合金層18を得ることが好ましい。アルミニウム合金層を用いると、均一な層を形成しやすいので、アルミニウム層を形成する場合よりも、中断回数を減らすことが可能となり、量産性を向上させることができる。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明は、型の製造方法に関し、特に、表面にポーラスアルミナ層を有する型の製造方法に広く適用できる。

符号の説明

- [0112] 10 型基材
12 支持体
13 有機絶縁層
14 無機下地層
16 緩衝層
18 アルミニウム合金層
18s 表面
20 ポーラスアルミナ層
22 凹部
32 硬化物層
32' 紫外線硬化樹脂
42 被加工物
50 コア材
62 支持ローラ
70 ターゲット
72m メタルスリーブ（金属基材）

100、100a、100A 100A モスアイ用型

請求の範囲

- [請求項1] 表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさが10nm以上500nm未満の複数の凹部を有する、反転されたモスアイ構造を表面に有する型の製造方法であって、
- (a) 金属基材と、前記金属基材上に形成された有機絶縁層と、前記有機絶縁層上に形成されたアルミニウム合金層とを有する型基材であって、前記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Mとを含み、前記金属元素M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0.64V以下であり、前記アルミニウム合金層中の前記金属元素Mの含有率は10質量%を超えない、型基材を用意する工程と、
- (b) 前記アルミニウム合金層を部分的に陽極酸化することによって、複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する工程と、
- (c) 前記工程(b)の後に、前記ポーラスアルミナ層を、エッチング液に接触させることによって、前記ポーラスアルミナ層の前記複数の微細な凹部を拡大させる工程と、
- (d) 前記工程(c)の後に、さらに陽極酸化することによって、前記複数の微細な凹部を成長させる工程と
- を包含する、型の製造方法。
- [請求項2] 前記金属元素Mは、アルミニウムよりも貴な金属元素である、請求項1に記載の型の製造方法。
- [請求項3] 前記金属元素Mは、アルミニウムよりも卑な金属元素である、請求項1に記載の型の製造方法。
- [請求項4] 前記型基材は、前記有機絶縁層と、前記アルミニウム合金層との間に、無機下地層をさらに有する、請求項1から3のいずれかに記載の型の製造方法。
- [請求項5] 前記型基材は、前記無機下地層と前記アルミニウム合金層との間に

、緩衝層をさらに有し、前記緩衝層は、アルミニウムと、前記金属元素Mと、酸素または窒素とを含む、請求項4に記載の型の製造方法。

[請求項6] 前記緩衝層におけるアルミニウムおよび前記金属元素Mの含有率が前記無機下地層側よりも前記アルミニウム合金層側において高いプロファイルを有する、請求項5に記載の型の製造方法。

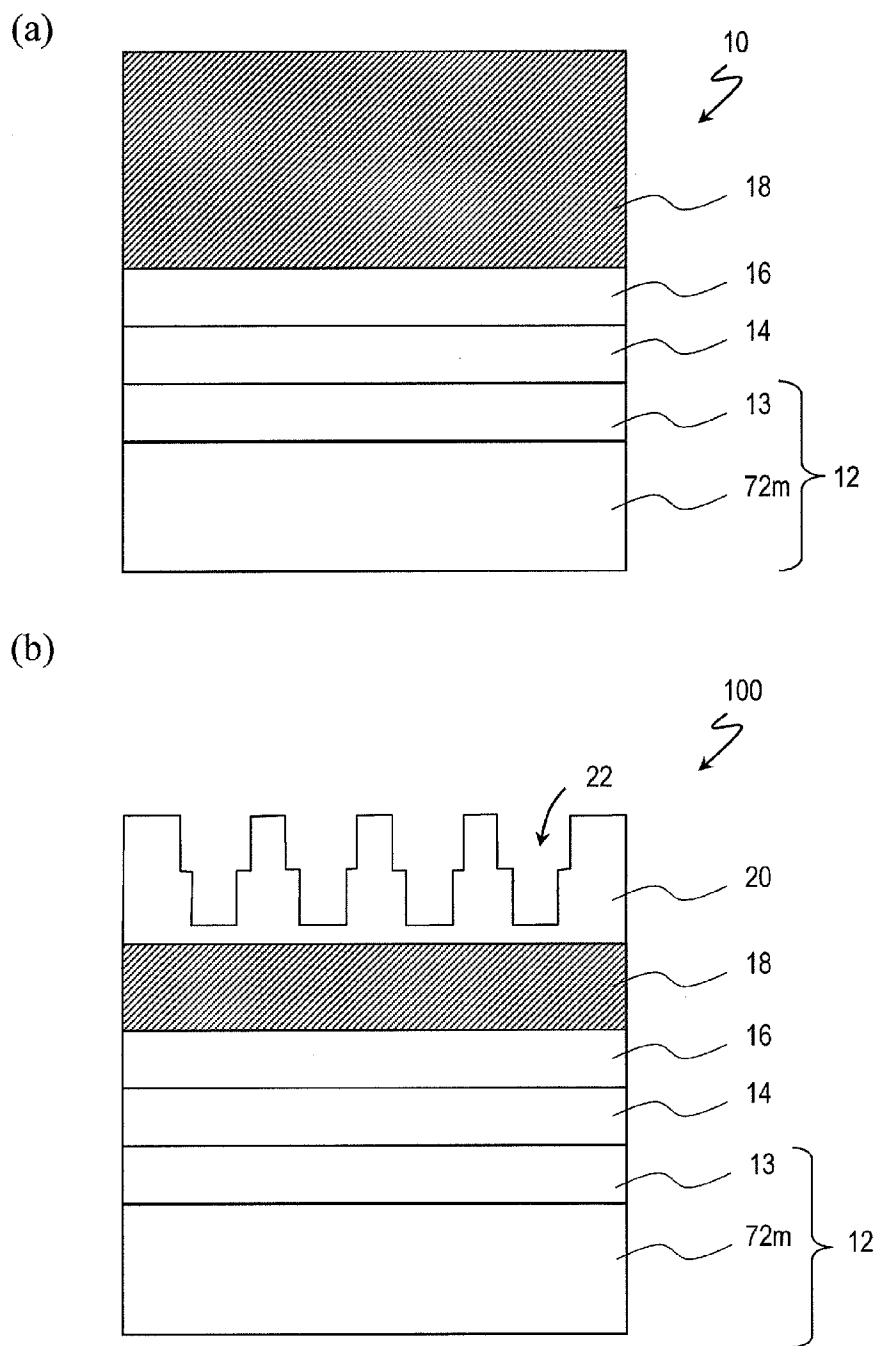
[請求項7] 前記無機下地層は、酸化シリコン層または酸化チタン層である、請求項4から6のいずれかに記載の型の製造方法。

[請求項8] 前記有機絶縁層は、電着層である、請求項1から7のいずれかに記載の型の製造方法。

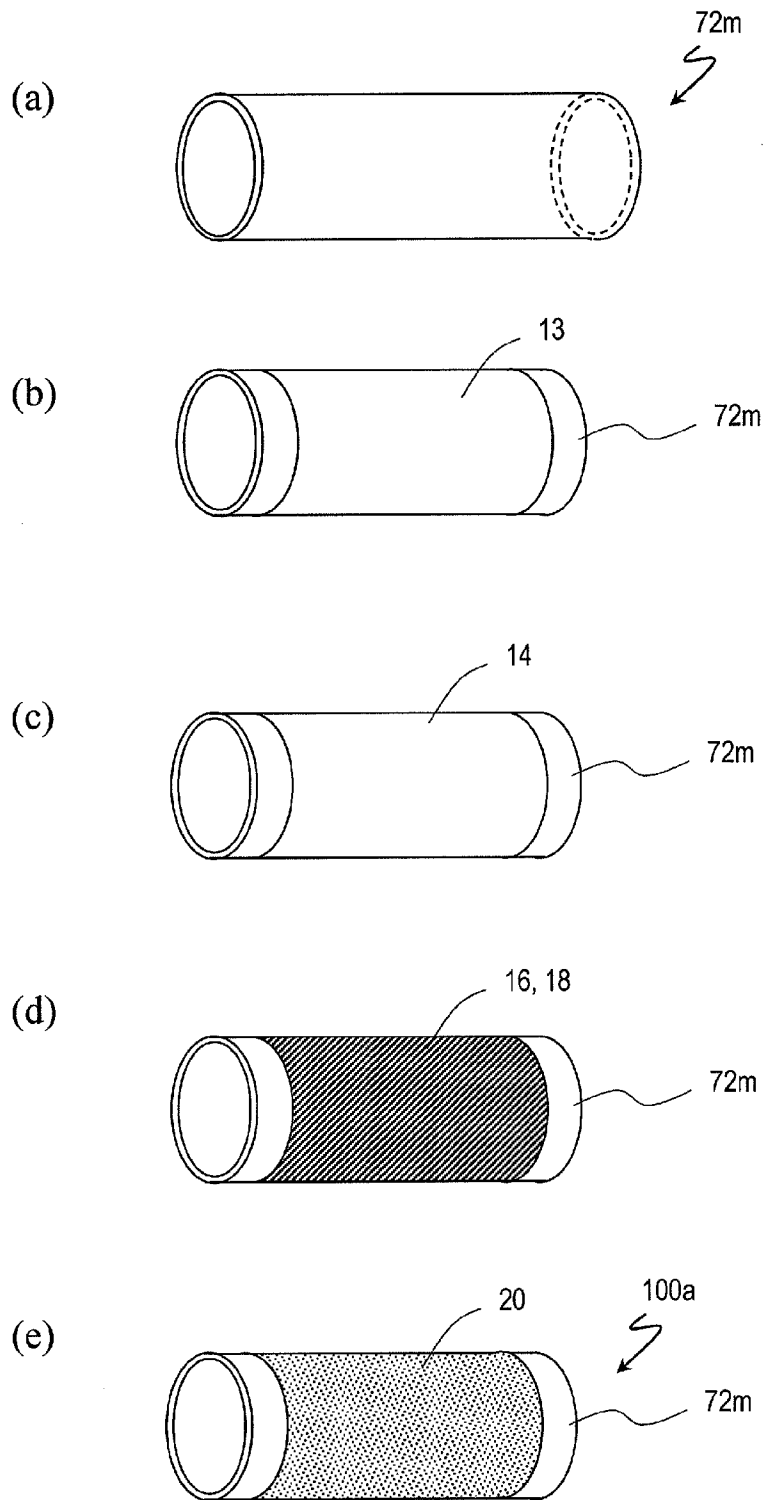
[請求項9] 前記金属基材は円筒状であり、前記有機絶縁層は前記金属基材の円筒の外周面に形成されている、請求項1から8のいずれかに記載の型の製造方法。

[請求項10] 前記工程(d)の後に、前記工程(b)および前記工程(c)をさらに行う、請求項1から9のいずれかに記載の型の製造方法。

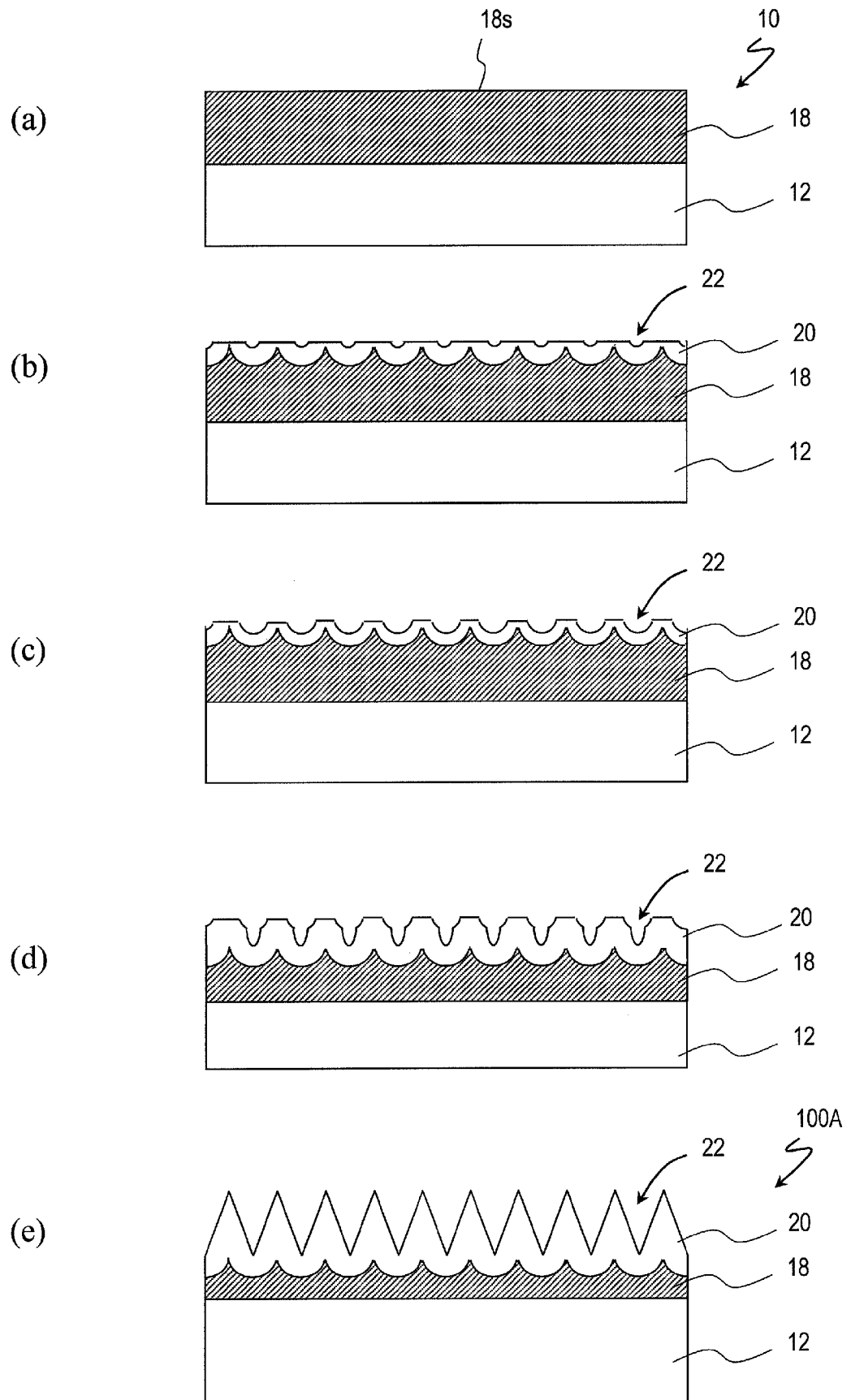
[図1]



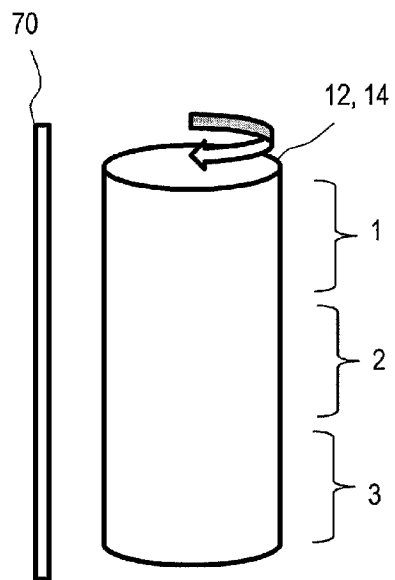
[図2]



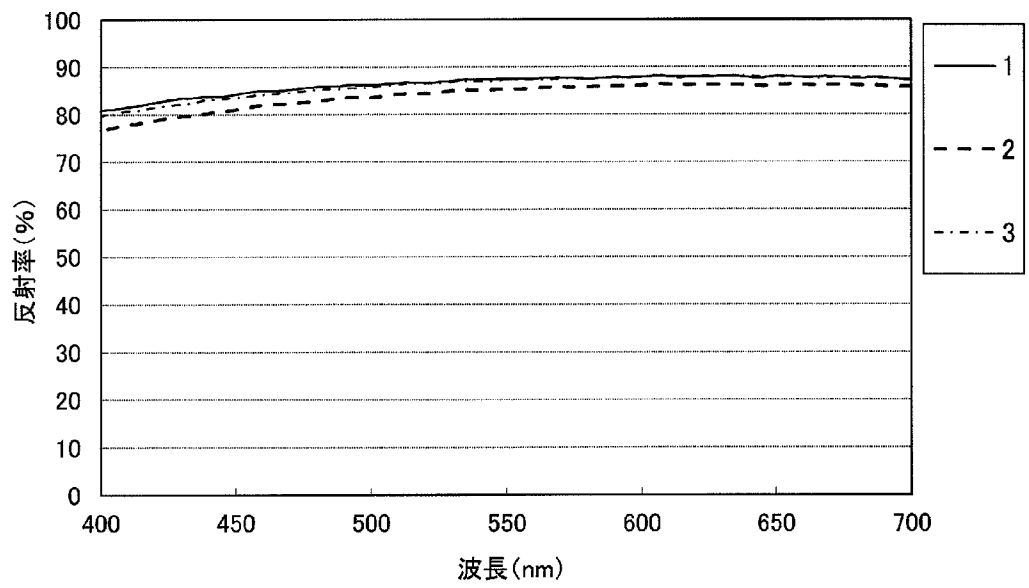
[図3]



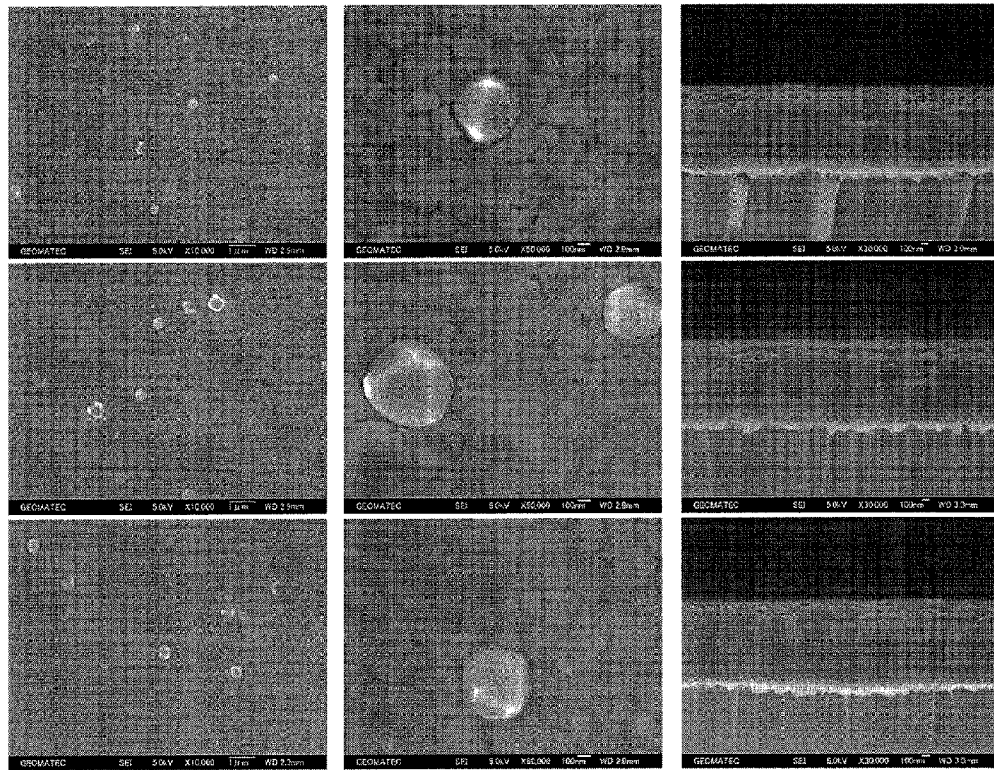
[図6]



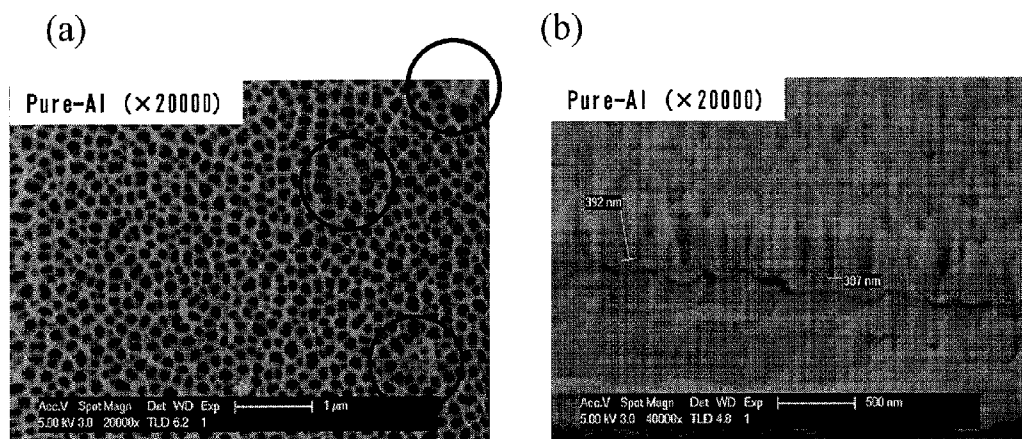
[図7]



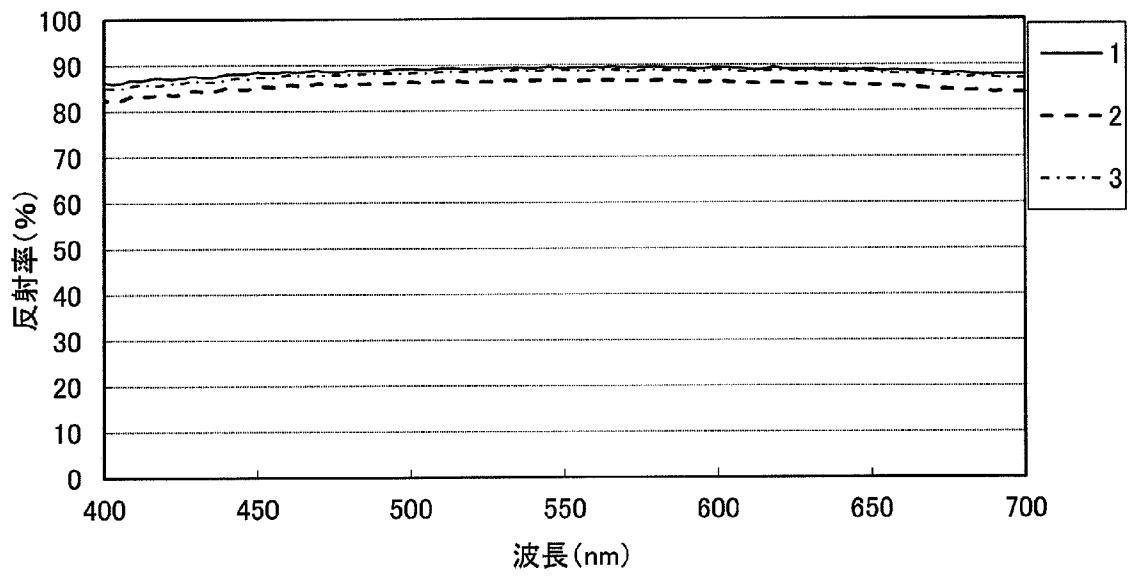
[図8]



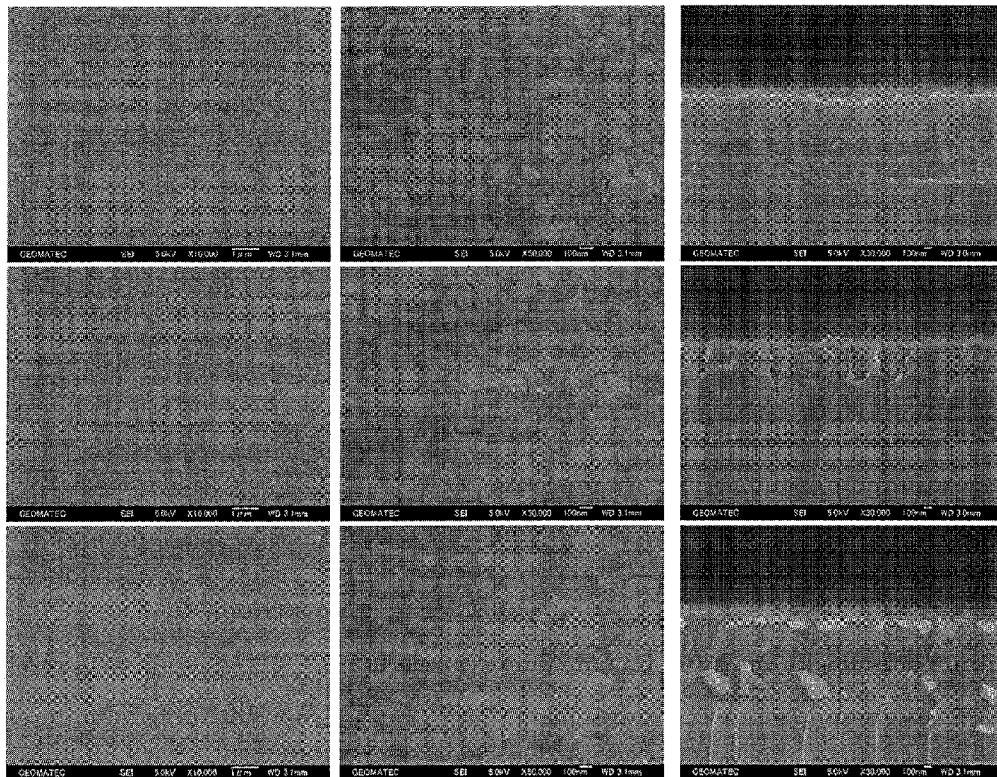
[図9]



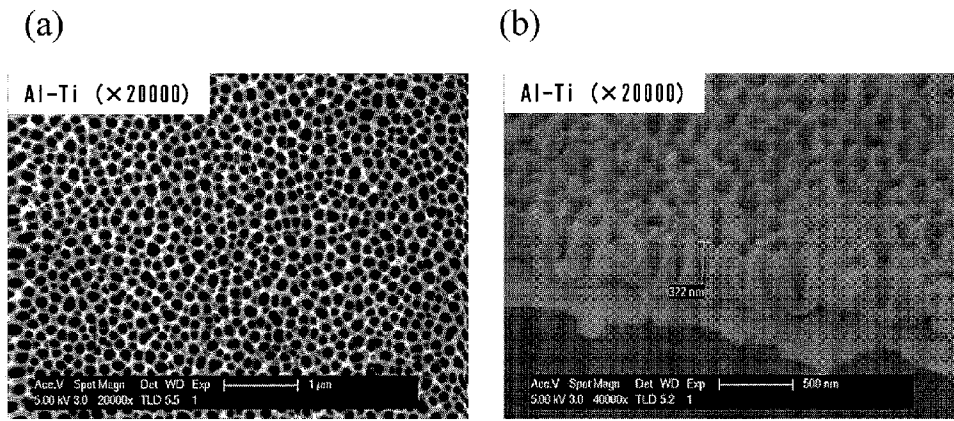
[図10]



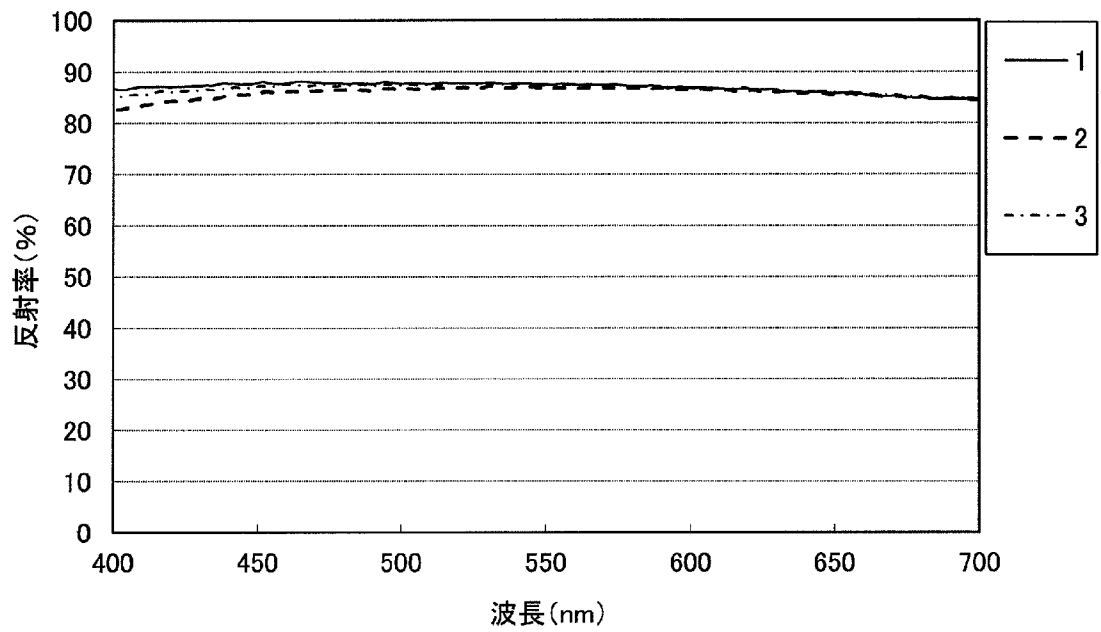
[図11]



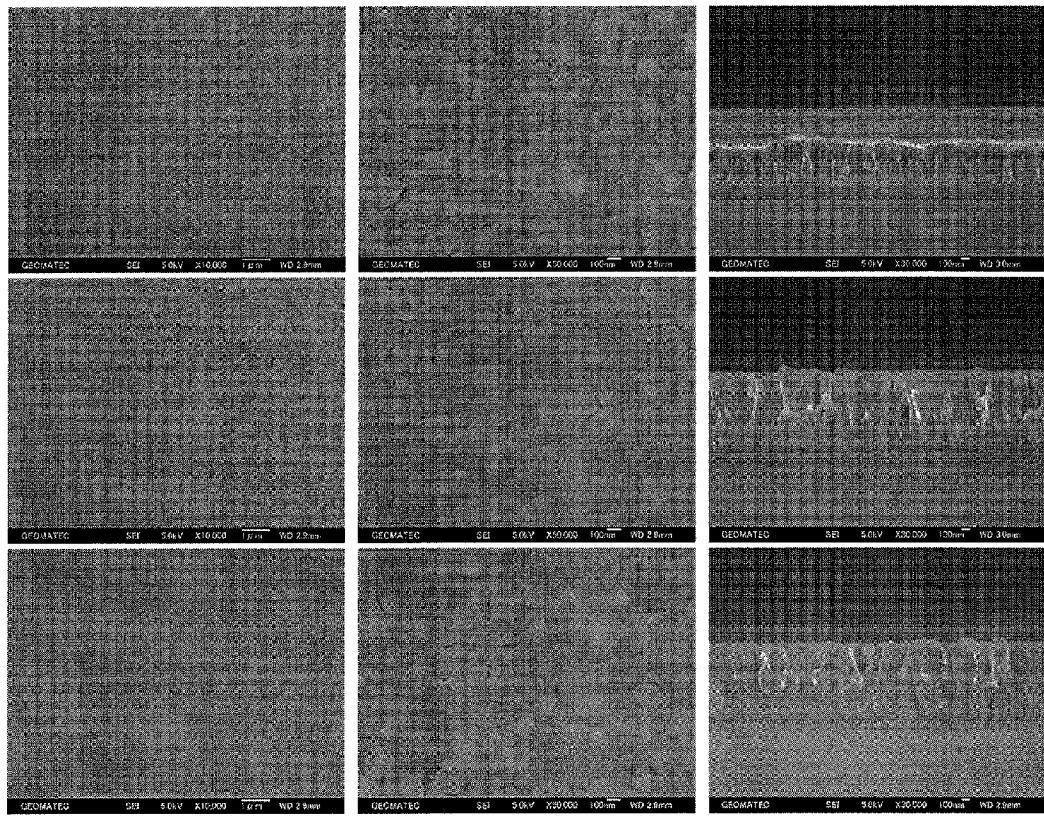
[図12]



[図13]

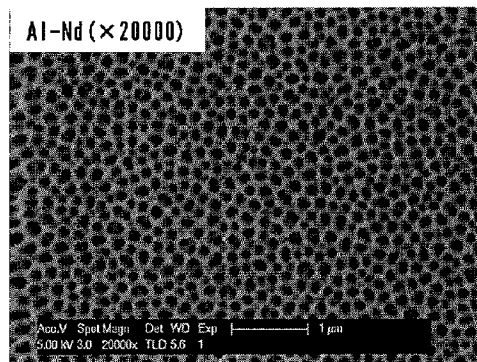


[圖14]

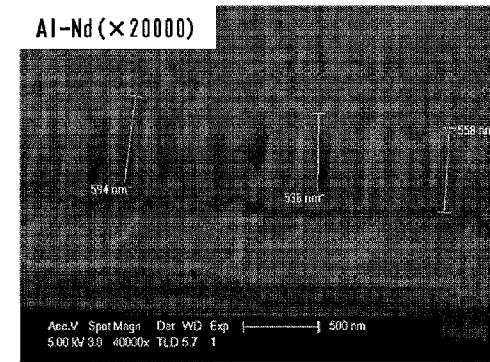


[圖15]

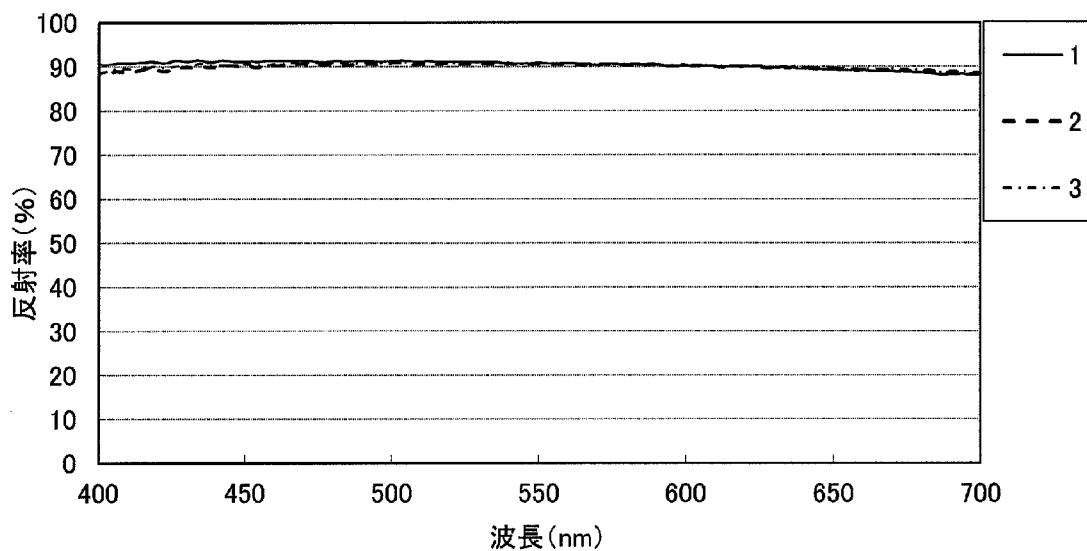
(a)



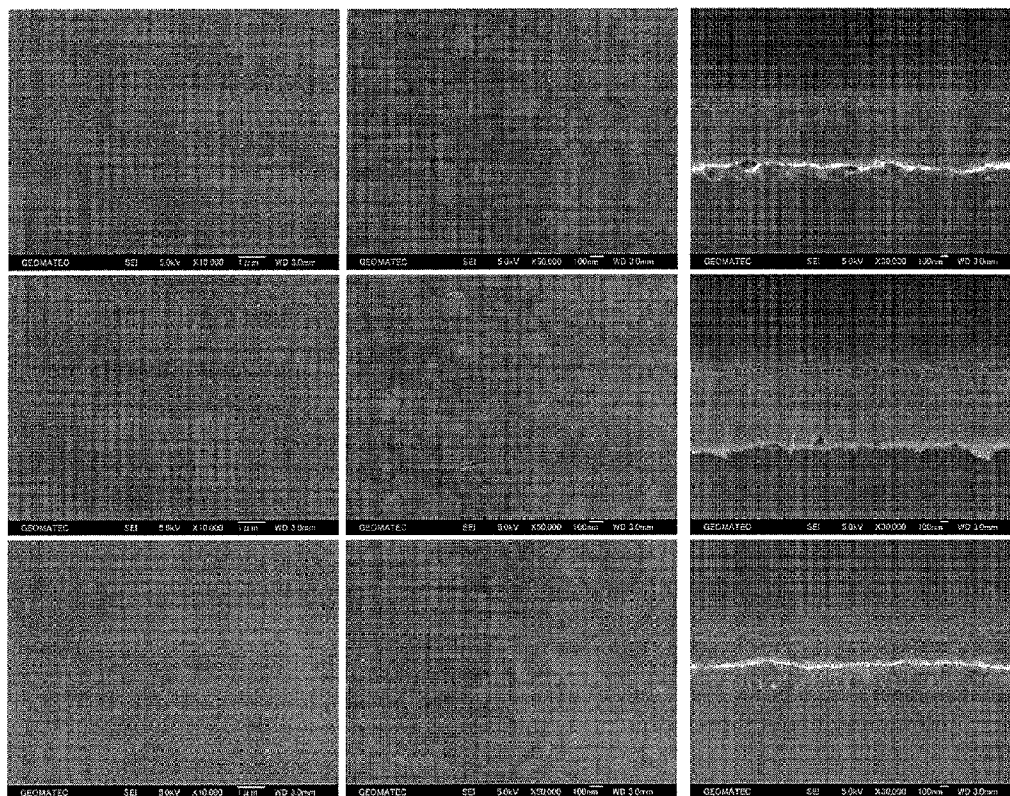
(b)



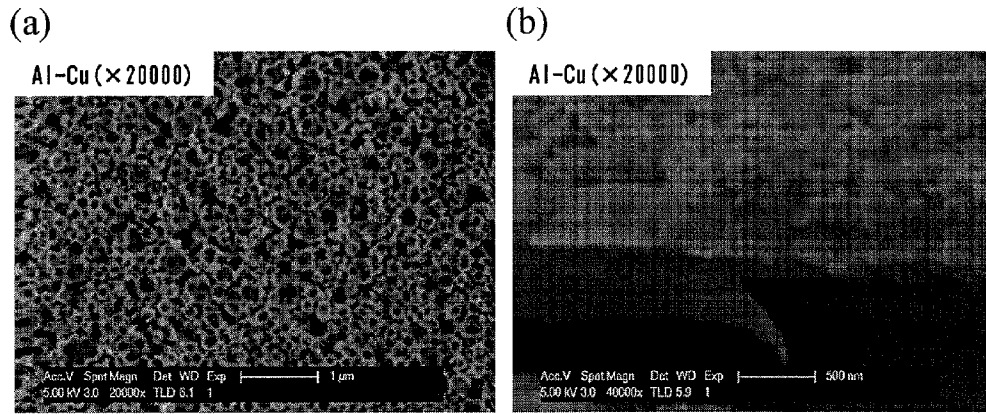
[図16]



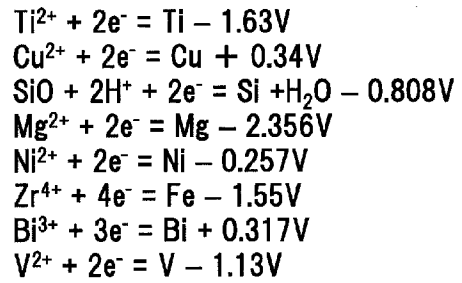
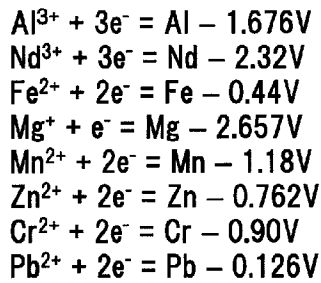
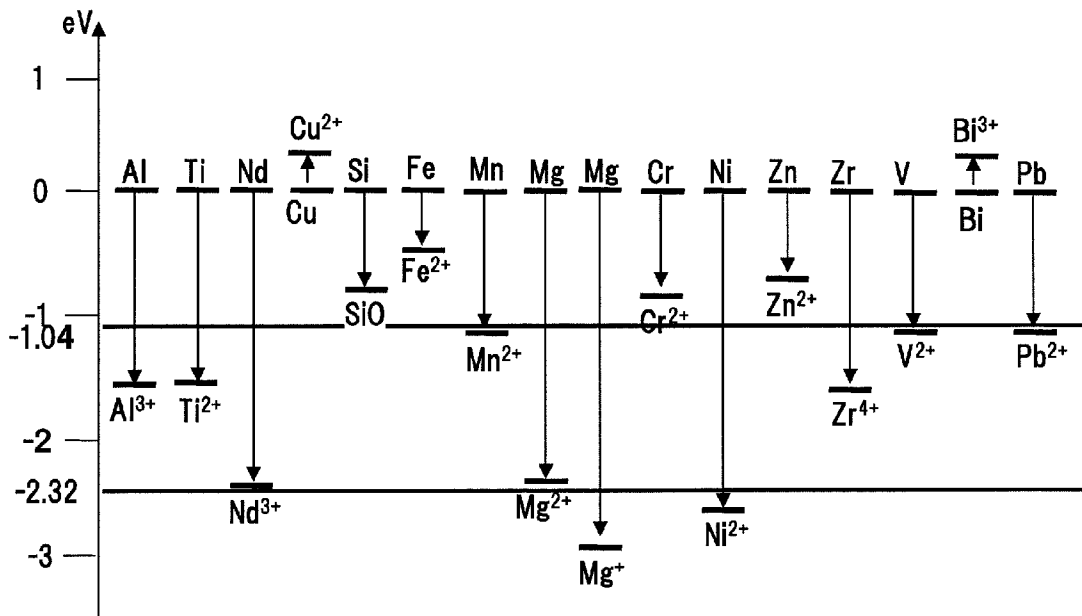
[図17]



[圖18]



[圖19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D11/04(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C25D11/12(2006.01)i, C25D11/24(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D11/04, B29C33/38, B29C59/02, C25D11/12, C25D11/24, G02B1/11

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
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.
P, Y	WO 2011/105206 A1 (Sharp Corp.), 01 September 2011 (01.09.2011), entire text (Family: none)	1-10
Y	JP 2005-232487 A (Kanagawa Academy of Science and Technology), 02 September 2005 (02.09.2005), claims; paragraph [0003] (Family: none)	1-10
Y	JP 2009-37706 A (Canon Inc.), 19 February 2009 (19.02.2009), paragraph [0025] & US 2009/0034122 A1	1-10

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
27 June, 2012 (27.06.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058394

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-90430 A (Fuji Electric Device Technology Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0014] to [0018] & US 2010/0086733 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C25D11/04(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C25D11/12(2006.01)i, C25D11/24(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C25D11/04, B29C33/38, B29C59/02, C25D11/12, C25D11/24, G02B1/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
P, Y	WO 2011/105206 A1 (シャープ株式会社) 2011.09.01, 全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2005-232487 A (財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2005.09.02, 【特許請求の範囲】, 【0003】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2009-37706 A (キヤノン株式会社) 2009.02.19, 【0025】 & US 2009/0034122 A1	1-10
Y	JP 2010-90430 A (富士電機デバイステクノロジー株式会社) 2010.04.22, 【0014】 - 【0018】 & US 2010/0086733 A1	1-10

☐ 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、一般的な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 27.06.2012	国際調査報告の発送日 10.07.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 瀧口 博史	4E	3032
	電話番号 03-3581-1101 内線 3425		