



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I443228 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：100111089

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl. : C25D11/04 (2006.01)

B29D11/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/31 日本

2010-082955

(71)申請人：夏普股份有限公司 (日本) SHARP KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：箕浦潔 MINOURA, KIYOSHI (JP)；石動彰信 ISURUGI, AKINOBU (JP)；伊原一郎 IHARA, ICHIROH (JP)；林秀和 HAYASHI, HIDEKAZU (JP)；中松健一郎 NAKAMATSU, KENICHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文；林宗宏

(56)參考文獻：

WO 2009/054513A1

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：18 共 0 頁

(54)名稱

模具及模具之製造方法與抗反射膜之製造方法

MOLD, METHOD FOR PRODUCING MOLD, AND METHOD FOR PRODUCING ANTI-REFLECTION FILM

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種可抑制凹坑(凹陷)之形成、於表面具有多孔氧化鋁層之模具之製造方法，本發明之蛾眼用模具之製造方法係於表面具有多孔氧化鋁層(14)之模具之製造方法，且其包括以下步驟：準備模具基材(10)之步驟，該模具基材(10)具有鋁基材(12)、及堆積於鋁基材(12)之表面之純度為 99.99 質量%以上之鋁膜(18)；對鋁膜(18)之表面(18s)進行陽極氧化，藉此形成具有複數個微細之凹部(14p)之多孔氧化鋁層(14)之步驟；及使多孔氧化鋁層(14)與蝕刻液接觸，藉此使多孔氧化鋁層(14)之複數個微細之凹部(14p)擴大之步驟。

An object of the present invention is to provide a method of fabricating a mold which has a porous alumina layer over its surface and in which formation of pits (recesses) is prevented. The motheye mold fabrication method of the present invention is a method of fabricating a mold which has a porous alumina layer (14) over its surface, the method including the steps of: providing a mold base (10) which has an aluminum base (12) and an aluminum film (18) deposited on the surface of the aluminum base (12), the aluminum film (18) having a purity of 99.99 mass% or higher; anodizing a surface (18s) of the aluminum film (18) to form a porous alumina layer (14) which has a plurality of very small recessed portions (14p); and bringing the porous alumina layer (14) into contact with an etchant to enlarge the plurality of very small recessed portions (14p) of the porous alumina layer (14).

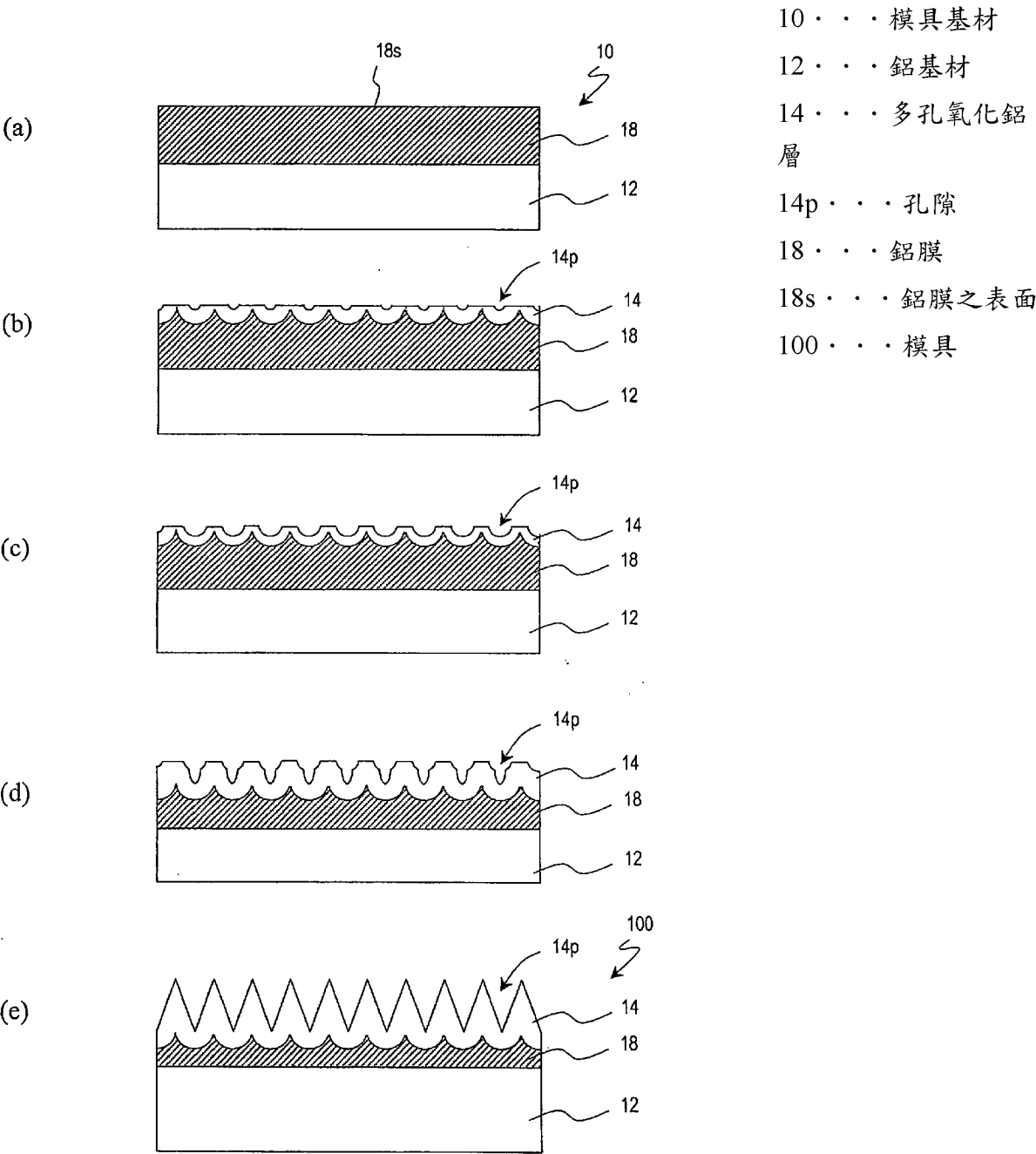


圖1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種模具及模具之製造方法與抗反射膜之製造方法。此處所言之「模具」包括用於各種加工方法(衝壓或鑄造)之模具，有時亦稱為壓模。又，「模具」亦可用於印刷(包括奈米印刷)。

【先前技術】

通常，對於電視或行動電話等所用之顯示裝置或相機鏡頭等之光學元件，為減少表面反射提高光之透射量而實施抗反射技術。其原因在於，例如於光入射至空氣與玻璃之界面之情形般光通過折射率不同之介質之界面之情形時，由於菲涅爾反射等而導致光之透射量減少，視認性下降。

近年來，作為抗反射技術，於基板表面形成將凹凸之週期控制於可見光之波長($\lambda=380\text{ nm}\sim 780\text{ nm}$)以下之微細凹凸圖案的方法受到關注(參照專利文獻1至4)。構成表現出抗反射功能之凹凸圖案之凸部的二維大小為10 nm以上且未滿500 nm。

該方法係利用所謂蛾眼(Motheye，蛾之眼)構造之原理者，使對入射至基板之光的折射率沿著凹凸之深度方向由入射介質之折射率連續地變化至基板之折射率為止，藉此抑制欲抗反射之波長域之反射。

蛾眼構造除了遍及較寬之波長域可發揮入射角相依性較小之抗反射作用以外，亦具有可應用於多種材料、可於基板上直接形成凹凸圖案等優點。其結果為，能以低成本提

供高性能之抗反射膜(或抗反射表面)。

作為蛾眼構造之製造方法，使用藉由對鋁(Al)進行陽極氧化而獲得之陽極氧化多孔氧化鋁層之方法受到關注(專利文獻2至4)。

此處，對藉由對鋁進行陽極氧化而獲得之陽極氧化多孔氧化鋁層進行簡單說明。先前以來，利用陽極氧化之多孔質構造體之製造方法作為可形成規則地排列之奈米級之圓柱狀之孔隙(微細之凹部)的簡易方法而受到關注。若將鋁基材浸漬於硫酸、草酸、或磷酸等之酸性電解液或鹼性電解液中，並將其作為陽極施加電壓，則可於鋁基材之表面同時進行氧化與溶解，於其表面形成具有孔隙之氧化膜。該圓柱狀之孔隙係相對於氧化膜而垂直配向，於一定之條件下(電壓、電解液之種類、溫度等)顯示自組之規則性，因此期待應用於各種功能材料。

於特定之條件下形成之多孔氧化鋁層在自與膜面垂直之方向觀察時，形成以二維之最高密度填充有大致正六角形之單元而成之排列。各單元於其中央具有孔隙，孔隙之排列具有週期性。單元係局部的皮膜之溶解及成長之結果而形成者，於被稱為阻障層之孔隙底部，皮膜之溶解與成長同時進行。已知此時單元之尺寸即鄰接之孔隙之間隔(中心間之距離)相當於阻障層之厚度之大致2倍，與陽極氧化時之電壓大致成比例。又已知，孔隙之直徑雖依存於電解液之種類、濃度、溫度等，但通常為單元之尺寸(自與膜面垂直之方向觀察時的單元之最長對角線之長度)之1/3左

右。此種多孔氧化鋁之孔隙於特定之條件下形成具有較高規則性(具有週期性)之排列，又，視條件不同而有時形成某種程度規則性之混亂排列、或不規則(無週期性)之排列。

專利文獻2揭示有使用於表面具有陽極氧化多孔氧化鋁膜之壓模形成抗反射膜(抗反射表面)之方法。

又，於專利文獻3中，揭示有藉由反覆進行鋁之陽極氧化與孔徑擴大處理而形成孔隙徑連續變化之錐形狀之凹部的技術。

於專利文獻4中，本申請人揭示了使用微細之凹部具有台階狀之側面之氧化鋁層形成抗反射膜的技術。

又，如專利文獻1、2及4所記載般，除了蛾眼構造(微構造)以外，藉由設置較蛾眼構造更大之凹凸構造(大構造)，可對抗反射膜(抗反射表面)賦予防眩(antiglare)功能。構成發揮防眩功能之凹凸之凸部的二維大小為1 μm 以上且未滿100 μm 。本說明書中引用專利文獻1、2及4之所有揭示內容以供參考。

藉由利用陽極氧化多孔氧化鋁膜，可容易地製造用以於表面形成蛾眼構造之模具(以下，稱為「蛾眼用模具」)。特別如專利文獻2及4所記載般，若將鋁之陽極氧化膜之表面直接用作模具，則降低製造成本之效果顯著。將可形成蛾眼構造之蛾眼用模具的表面之構造稱為「反轉之蛾眼構造」。

作為使用蛾眼用模具之抗反射膜之製造方法，已知有使

用光硬化性樹脂之方法。首先，對基板上賦予光硬化性樹脂。繼而，於真空中將已實施了脫模處理之蛾眼用模具之凹凸表面按壓於光硬化性樹脂上。其後，將光硬化性樹脂填充至凹凸構造中。接著，對凹凸構造中之光硬化性樹脂照射紫外線，使光硬化性樹脂硬化。其後，將蛾眼用模具自基板分離，藉此於基板之表面形成轉印有蛾眼用模具之凹凸構造的光硬化性樹脂之硬化物層。使用光硬化性樹脂之抗反射膜之製造方法例如記載於專利文獻4中。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特表2001-517319號公報

專利文獻2：日本專利特表2003-531962號公報

專利文獻3：日本專利特開2005-156695號公報

專利文獻4：國際公開第2006/059686號

【發明內容】

發明所欲解決之問題

本發明者藉由對塊狀之鋁圓筒之表面進行陽極氧化及蝕刻而形成多孔氧化鋁層，嘗試製作蛾眼用模具。若為獲得蛾眼用模具之充分之剛性而使用含有雜質元素之鋁圓筒(例如JIS 1050(鋁之純度為99.50質量%以上))，則有時形成有較形成反轉之蛾眼構造之孔隙(直徑為數百nm左右)更大的凹坑(例如直徑為1 μm 左右)。凹坑係由於在蝕刻步驟中，於存在於鋁圓筒內部之雜質與其周邊之鋁之間引起局部電池反應而形成。因局部電池反應而發生鋁陽極溶解，

由此形成凹坑。

該問題並不限於蛾眼用模具，其係於表面具有多孔氧化鋁層之模具之共通的問題。

本發明之主要目的在於提供一種可抑制凹坑之形成、於表面具有多孔氧化鋁層之模具之製造方法。

解決問題之技術手段

本發明之模具之製造方法係於表面具有多孔氧化鋁層之模具之製造方法，且其包括以下步驟：(a)準備模具基材之步驟，該模具基材具有鋁基材、及堆積於上述鋁基材之表面之純度為99.99質量%以上之鋁膜；(b)於上述步驟(a)之後，對上述鋁膜之表面進行陽極氧化，藉此形成具有複數個微細之凹部之多孔氧化鋁層之步驟；及(c)於上述步驟(b)之後，使上述多孔氧化鋁層與蝕刻液接觸，藉此使上述多孔氧化鋁層之上述複數個微細之凹部擴大之步驟。

於某一實施形態中，上述步驟(b)包括以下步驟：於上述鋁膜中存在晶粒間空隙之情形時，對上述鋁基材之上述表面中的存在於上述晶粒間空隙下之部分進行陽極氧化，藉此於上述部分形成陽極氧化膜之步驟。

於某一實施形態中，上述鋁基材之表面係實施有車刀磨削。

於某一實施形態中，上述鋁基材為圓筒狀之鋁管。

於某一實施形態中，上述鋁基材之鋁之純度為99.50質量%以上且未滿99.99質量%。

本發明之另一模具之製造方法係於表面具有多孔氧化鋁

層之模具之製造方法，且其包括以下步驟：(a)準備模具基材之步驟，該模具基材具有金屬製之基材、設置於上述金屬製之基材之表面之無機材料層、及堆積於上述無機材料層上之純度為99.99質量%以上之鋁膜；(b)於上述步驟(a)之後，對上述鋁膜之表面進行陽極氧化，藉此形成具有複數個微細之凹部之多孔氧化鋁層之步驟；及(c)於上述步驟(b)之後，使上述多孔氧化鋁層與蝕刻液接觸，藉此使上述多孔氧化鋁層之上述複數個微細之凹部擴大之步驟。

於某一實施形態中，上述金屬製之基材為鋁基材。

於某一實施形態中，上述步驟(b)包括以下步驟：於上述鋁膜中存在晶粒間空隙、上述無機材料層中存在針孔、且上述晶粒間空隙與上述針孔於厚度方向上重疊之情形時，對上述金屬製之基材之上述表面中的存在於上述晶粒間空隙及上述針孔下之部分進行陽極氧化，藉此於上述部分形成陽極氧化膜之步驟。

於某一實施形態中，上述無機材料層之厚度為500 nm以上。

於某一實施形態中，上述金屬製之基材之表面係實施有車刀磨削。

於某一實施形態中，上述金屬製之基材為圓筒狀。

於某一實施形態中，上述多孔氧化鋁層具有自表面之法線方向觀察時之二維大小為50 nm以上且未滿500 nm之複數個凹部，進而包括(d)於上述步驟(c)之後，進一步進行陽極氧化，藉此使上述複數個微細之凹部成長之步驟，於

上述步驟(d)之後，進一步進行上述步驟(c)及(d)。

本發明之模具係藉由上述任一項之製造方法而製作者，且其具有於表面具有反轉之蛾眼構造之多孔氧化鋁層，該多孔氧化鋁層具有自表面之法線方向觀察時之二維大小為50 nm以上且未滿500 nm之複數個微細之凹部。

本發明之抗反射膜之製造方法包括以下步驟：準備上述模具、及被加工物之步驟；及於在上述模具與上述被加工物之表面之間賦予有紫外線硬化樹脂之狀態下，對上述紫外線硬化樹脂照射紫外線，藉此使上述紫外線硬化樹脂硬化之步驟。

發明之效果

根據本發明，提供一種可抑制凹坑之形成、於表面具有多孔氧化鋁層之模具之製造方法。

【實施方式】

以下，參照圖式對本發明之實施形態之模具及模具之製造方法進行說明，但本發明並不限定於例示之實施形態。

本發明之實施形態之模具之製造方法中，使用具有鋁基材、及堆積於鋁基材之表面之純度為99.99質量%以上之鋁膜的模具基材進行陽極氧化及蝕刻。藉由使用上述模具基材，可抑制凹坑之形成。此處，所謂模具基材，係指於模具之製造步驟中受到陽極氧化及蝕刻之對象。又，所謂鋁基材，係指板狀、圓筒狀、或圓柱狀之可自支持之塊狀之鋁。本發明之實施形態之模具之製造中，為獲得具有充分剛性之模具，使用鋁之純度為99.50質量%以上且未滿

99.99質量%之含有雜質的鋁基材作為鋁基材。

所堆積之鋁膜係由多數之晶粒構成，於晶粒間存在空隙(參照圖4)。根據本發明者之研究，晶粒之大小或空隙間之距離雖係根據堆積條件而變化，但無法消除空隙。因此一般認為，即便於鋁基材之上堆積高純度之鋁膜，蝕刻液亦自晶粒間空隙侵入而形成凹坑。然而，若使用上述模具基材進行陽極氧化及蝕刻，則與預料相反而未形成凹坑。一般認為其原因在於，鋁基材之雜質於鋁膜之晶粒間空隙中露出之概率十分低。

本發明之另一實施形態之模具之製造方法中，使用進而具有形成於鋁基材與鋁膜之間之無機材料層的模具基材作為模具基材。無機材料層無需將鋁基材與鋁膜加以絕緣，從而無需為緻密之膜。使用進而具有無機材料層之模具基材所製作之模具可將無機材料層用作蝕刻停止層，因此具有如下將述般可容易地進行重加工之優點。

以下，參照圖1(a)~(e)，對本發明之實施形態之模具之製造方法進行說明。圖1(a)~(e)係用以說明本發明之實施形態之模具之製造方法的示意性剖面圖。再者，本發明之實施形態之模具之製造方法例如係製造適合用於形成具有蛾眼構造之抗反射膜的蛾眼用模具之方法。以下，以製造蛾眼用模具之情形為例進行說明。

首先，如圖1(a)所示，準備具有鋁基材12、及堆積於鋁基材12之表面之純度為99.99質量%以上之鋁膜18的模具基材10。例如，準備使用真空蒸鍍法或濺鍍法於鋁基材12之

表面形成有厚度1 μm 之鋁膜18的模具基材10。作為鋁基材12，使用鋁之純度為99.50質量%以上且未滿99.99質量%之剛性相對較高的鋁基材。

作為鋁基材12中所含之雜質，較佳為含有選自由鐵(Fe)、矽(Si)、銅(Cu)、錳(Mn)、鋅(Zn)、鎳(Ni)、鈦(Ti)、鉛(Pb)、錫(Sn)及鎂(Mg)所組成之群中之至少一種元素，特佳為Mg。於蝕刻步驟中形成凹坑(凹陷)之機理係局部的電池反應，因此較理想的是完全不含有較鋁更貴的元素，較佳為使用含有賤金屬Mg(標準電極電位為-2.36 V)作為雜質元素之鋁基材12。若較鋁更貴的元素之含有率為10 ppm以下，則就電化學之觀點而言，可謂實質上不含有該元素。Mg之含有率較佳為全體之0.1質量%以上，更佳為約3.0質量%以下之範圍。於Mg之含有率未滿0.1質量%時無法獲得充分之剛性。另一方面，若含有率變大，則易引起Mg之偏析。雖然即便於形成蛾眼用模具之表面附近產生偏析於電化學方面亦不成問題，但由於Mg形成與鋁不同形態之陽極氧化膜，因此成為不良之原因。雜質元素之含有率只要根據鋁基材12之形狀、厚度及大小，對應於必需之剛性而適當設定即可。例如於藉由軋壓加工而製作板狀之鋁基材12之情形時，Mg之含有率為約3.0質量%較為適當，於藉由擠壓加工而製作圓筒等具有立體構造之鋁基材12之情形時，Mg之含有率較佳為2.0質量%以下。若Mg之含有率超過2.0質量%，則通常擠壓加工性下降。於本實施形態中，作為鋁基材12，例如使用由JIS 1050、Al-Mg

系合金(例如 JIS 5052)、或者 Al-Mg-Si 系合金(例如 JIS 6063)所形成之圓筒狀之鋁管。

其次，如圖 1(b)所示，對鋁膜 18 之表面 18s 進行陽極氧化，藉此形成具有複數個孔隙 14p(微細之凹部)之多孔氧化鋁層 14。多孔氧化鋁層 14 含有具有孔隙 14p 之多孔層、及阻障層。多孔氧化鋁層 14 例如係藉由在酸性電解液中對表面 18s 進行陽極氧化而形成。形成多孔氧化鋁層 14 之步驟中使用之電解液例如為含有選自由草酸、酒石酸、磷酸、鉻酸、檸檬酸、蘋果酸所組成之群中之酸的水溶液。例如，如下述實施例 1 般，使用草酸水溶液(濃度為 0.3 wt%，液溫為 5°C)以施加電壓 80 V 對鋁膜 18 之表面 18s 進行 55 秒鐘陽極氧化，藉此形成多孔氧化鋁層 14。

其次，如圖 1(c)所示，藉由使多孔氧化鋁層 14 與氧化鋁之蝕刻劑接觸而蝕刻特定之量，由此擴大孔隙 14p 之孔徑。藉由調整蝕刻液之種類、濃度及蝕刻時間，可控制蝕刻量(即，孔隙 14p 之大小及深度)。作為蝕刻液，例如可使用 10 質量%之磷酸或甲酸、醋酸、檸檬酸等有機酸之水溶液或鉻磷酸混合水溶液。例如，如下述實施例 1 般，使用磷酸(1 mol/L(升)，30°C)進行 20 分鐘蝕刻。

其次，如圖 1(d)所示，再次對鋁膜 18 局部地進行陽極氧化，藉此使孔隙 14p 於深度方向成長並且使多孔氧化鋁層 14 變厚。此處孔隙 14p 之成長係自己形成之孔隙 14p 之底部開始，因此孔隙 14p 之側面成為台階狀。

進而，此後視需要藉由使多孔氧化鋁層 14 與氧化鋁之蝕

刻劑接觸而進一步進行蝕刻，由此進一步擴大孔隙14p之孔徑。作為蝕刻液，此處亦較佳為使用上述蝕刻液，實際中使用相同之蝕刻浴即可。

如此，交替反覆進行複數次的上述陽極氧化步驟與蝕刻步驟(例如5次:5次陽極氧化及4次蝕刻)，藉此如圖1(e)所示，獲得含有具有所需凹凸形狀之多孔氧化鋁層14之蛾眼用模具100。

以下，說明藉由本發明之實施形態之蛾眼用模具之製造方法可抑制上述凹坑之形成。

首先，就若對上述含有雜質元素之鋁基材之表面進行陽極氧化及蝕刻則形成較孔隙14p更大之凹坑的問題進行說明。圖2中，示出使用含有雜質元素之鋁基材製作的蛾眼用模具之表面之掃描型電子顯微鏡(SEM，Scanning Electron Microscopy)像。圖2所示之蛾眼用模具係對JIS 1050之鋁圓筒之表面直接進行陽極氧化及蝕刻而製作。如圖2所示，於所獲得之蛾眼用模具之表面，形成有直徑為1 μm 左右之凹坑(凹陷)，於凹坑之間及凹坑之內周面形成有複數個微細之凹部。

圖3(a)中，示意性地示出使用含有雜質元素29之鋁基材28形成多孔氧化鋁層(陽極氧化層)24，並進行用以擴大孔隙24p之蝕刻步驟時，形成較孔隙24p更大之凹坑(凹陷)23的情況。凹坑23係形成於雜質元素29之附近。如圖3(b)所示，一般認為凹坑23係由於局部電池反應而形成。例如於含有Fe作為雜質元素29之情形時，由於Fe之標準電極電位

(-0.44 V)高於Al之標準電極電位(-1.70 V)，因此Fe成為陰極，Al於蝕刻液中發生陽極溶解(亦稱為「電化腐蝕(galvanic corrosion)」)。

本發明之實施形態之蛾眼用模具之製造方法中，如下將示般不易引起局部電池反應，因此可抑制凹坑之形成。

於圖1(a)所示之鋁膜18中，於表面18s中存在晶粒間空隙。圖4中，示出於鋁基材12之表面藉由濺鍍法而形成之鋁膜18之表面之SEM像。如圖4所示，於鋁膜18之表面，於晶粒間形成有複數個空隙(作為黑點而觀察到)。若將模具基材10浸漬於蝕刻液中，則蝕刻液自晶粒間空隙侵入。

局部電池反應係於標準電極電位不同之金屬(例如異種金屬)間引起者，因此於鋁基材12之表面中，若位於存在晶粒間空隙之部分下之部分為鋁，則不會引起局部電池反應。另一方面，若於鋁基材12之表面中，雜質於位於存在晶粒間空隙之部分下之部分露出，自晶粒間空隙侵入之蝕刻液與雜質接觸，則可能於雜質與鋁膜18之間引起局部電池反應。

如下文示出實施例將述般，本發明者使用具有與模具基材10相同構成之模具基材進行陽極氧化及蝕刻，結果未形成凹坑。一般認為於鋁基材12之表面中，雜質於位於空隙下之部分露出之概率十分低。其結果為，一般認為雜質與鋁膜18之間不引起局部電池反應。因此，於本發明之實施形態之模具之製造方法中，藉由使用模具基材10，可不易引起局部電池反應，故可抑制凹坑之形成。

如以下將示般，於鋁基材12之表面中，於位於晶粒間空隙下之部分，在陽極氧化步驟中形成有陽極氧化膜，故不易引起局部電池反應。

如圖5(a)所示，鋁膜18中存在複數個晶粒間空隙18a及18b，若於鋁基材12之表面中，於存在空隙18b之部分存在雜質19(例如Fe)，則於蝕刻步驟中蝕刻液自空隙18b侵入，可能於雜質19與雜質19之周邊之鋁之間、或雜質19與鋁膜18之間引起局部電池反應。於陽極氧化步驟中，於鋁基材12之表面中，存在於空隙18b下之部分與電解液接觸，故受到陽極氧化，如圖5(b)所示般形成陽極氧化膜14b。即便蝕刻液侵入至空隙18b中，蝕刻液亦不與雜質19接觸直至陽極氧化膜14b溶解於蝕刻液中為止。其結果為，不易引起局部電池反應。

再者，陽極氧化膜14b係形成於空隙18b內，故陽極氧化膜14b之蝕刻速率相對較小。例如，與多孔氧化鋁層14之表面相比較，蝕刻速率較小。因此，陽極氧化膜14b相對不易溶解。

又，本發明之實施形態之蛾眼用模具之製造方法中，如以下將示般，於使用具有鋁以外之金屬製之基材52(例如不鏽鋼製之基材)、及形成於基材52之表面之鋁膜58的模具基材50製作蛾眼用模具之情形時，不產生由氧氣導致之缺陷。

圖6中，示意性地示出使用具有鋁以外之金屬製之基材52(此處為不鏽鋼製之基材)、及形成於基材52之表面之鋁

膜58的模具基材50製作蛾眼用模具之情況。圖6(a)係模具基材50之示意性剖面圖。於鋁膜58中，存在晶粒間空隙58a及58b。於使用模具基材50之情形時，於陽極氧化步驟中，電解液自空隙58a侵入，電解液觸碰到基材52後，有時爆發性地產生氧氣，而於鋁膜58中產生直徑為1 mm左右之缺陷57(圖6(b))。該氧係由水之電解所引起。本發明之實施形態之蛾眼用模具之製造方法中，使用具有鋁基材12、及形成於鋁基材12之表面之鋁膜18的模具基材10，因此於陽極氧化步驟中，即便電解液觸碰到鋁基材12，因水之電解而產生之氧亦與鋁基材12之表面之鋁結合，故不產生缺陷57(圖6(b))般之缺陷。

再者，於圖6(b)中，亦一併示出形成於模具基材50之表面之凹坑53。若使用模具基材50進行陽極氧化及蝕刻，則於蝕刻步驟中蝕刻液自空隙58b侵入，於基材52與鋁膜58之間引起局部電池反應，由此如圖6(b)所示般形成凹坑53。本發明之實施形態之蛾眼用模具之製造方法中，出於上述理由，不形成使用模具基材50之情形時所產生之凹坑53般之凹坑。

鋁基材12例如較不鏽鋼製之基材更輕。因此，模具基材10具有相對較容易操作之優點。例如，可相對較簡單地進行反覆上述陽極氧化步驟及蝕刻步驟之作業。特別於製造用以製造大面積之抗反射膜之蛾眼用模具時，模具或模具基材變大，故使用模具基材10較為有利。

根據本發明之實施形態之蛾眼用模具之製造方法，與藉

由對鋁基材之表面直接進行陽極氧化及蝕刻而製作蛾眼用模具之情形相比較，更可使孔隙之直徑或深度形成得並無不均。

本發明者對鋁基材之表面直接進行陽極氧化及蝕刻，結果有時多孔氧化鋁層之孔隙之直徑或深度產生了不均。一般認為，孔隙之直徑或深度之不均係由鋁基材之表面狀態所引起。鋁基材之表面存在複數個晶粒。圖7中，示出鋁基材之表面之光學顯微鏡像(微分干涉像)。如圖7所示，於鋁基材之表面存在複數個晶粒。複數個晶粒之直徑為數百 μm ~20 mm左右。於鋁基材之表面，每一晶粒各不相同之結晶面露出。

圖8中，示出對鋁基材之表面進行陽極氧化及蝕刻而製作之蛾眼用模具(下述比較例1之蛾眼用模具)之表面的存在鋁基材之晶界之部分的SEM像。於圖8所示之範圍內，於鋁基材之表面之中央存在晶界。如圖8所示，若比較晶界之左側與右側，則形成於晶界之左側之孔隙(圖8中作為黑色小點而觀察到)之直徑大於形成於右側之孔隙。又，於晶界之左側與右側，孔隙之深度亦不同。

一般認為其原因如下。於圖9(a)中，示意性地示出鋁基材62之剖面，於圖9(b)中，示意性地示出對鋁基材62之表面進行陽極氧化及蝕刻而製作之蛾眼用模具300之剖面。如圖9(a)所示，於鋁基材62之表面存在複數個晶粒61a~61c，每一晶粒各不相同之結晶面露出。若結晶面不同則表面之化學性質不同，故對於每一晶粒而言陽極氧化

速率及蝕刻速率不同。因此，如圖9(b)所示，一般認為於晶粒61a~61c之表面形成有直徑或深度互不相同之孔隙。即，一般認為於鋁基材62之表面存在陽極氧化速率及蝕刻速率不同之區域，故孔隙之直徑或深度產生了不均。於比較例1(圖8)中，對於每一晶粒而言陽極氧化速率及蝕刻速率不同，故如圖8所示，一般認為於晶界之左側與右側形成有直徑或深度不同之孔隙。

如模具基材10之鋁膜18般，存在於所堆積之鋁膜之表面之晶粒小於存在於鋁基材12之表面之晶粒，於鋁膜18之表面18s露出之結晶面相對較為無規。因此，孔隙之直徑或深度為無規，故孔隙之直徑或深度之不均並不明顯。

一般認為，上述孔隙之直徑或深度之不均亦可能由於鋁基材之表面之存在磨削痕或研磨痕之部分、及除此以外之部分的化學性質不同而產生。圖10中，示出已實施了拋光研磨之鋁基材之表面中的存在研磨痕之部分的SEM像。於鋁基材之表面中，可見如圖10所示之條紋狀之研磨痕。於鋁膜18之表面18s中，並無鋁基材之表面般之研磨痕或磨削痕。因此，不易產生孔隙之直徑或深度之不均。

再者，如下文示出實施例將述般，若鋁基材12之表面經實施有車刀磨削，則上述孔隙之直徑或深度之不均得到抑制，故較佳。若鋁基材12之表面狀態較差(例如存在加工痕(研磨痕、磨削痕)，或者殘留有加工中使用之研磨粒)，則於鋁基材之表面所堆積之鋁膜之表面上，形成反映鋁基材之表面狀態之凹凸。若於鋁膜之表面存在凹凸，則陽極

氧化速率及蝕刻速率對應於凹凸而不同，故容易產生孔隙之直徑或深度之不均。實施有車刀磨削之鋁基材與例如實施有拋光研磨般使用研磨粒之加工的基材相比較，表面狀態更佳，故可抑制孔隙之直徑或深度之不均。

其次，參照圖 11，對本發明之另一實施形態之蛾眼用模具之製造方法進行說明。本實施形態之蛾眼用模具之製造方法中，使用具有鋁基材 12、形成於鋁基材 12 之表面之無機材料層 16、及堆積於無機材料層 16 上之純度為 99.99 質量%以上之鋁膜 18 的模具基材 10b(圖 11(a))作為模具基材。本實施形態之蛾眼用模具之製造方法與上文參照圖 1 所述之實施形態之蛾眼用模具之製造方法的不同點在於，代替模具基材 10(圖 1(a))，使用進而具有設置於鋁基材 12 與鋁膜 18 之間之無機材料層 16 的模具基材 10b。

首先，如圖 11(a)所示，準備模具基材 10b，該模具基材 10b 具有鋁基材 12、形成於鋁基材 12 之表面之無機材料層 16、及堆積於無機材料層 16 上之純度為 99.99 質量%以上之鋁膜 18。作為無機材料層 16 之材料，例如可使用 SiO_2 或 Ta_2O_5 。無機材料層 16 例如可藉由濺鍍法形成。

其次，如圖 11(b)所示，對鋁膜 18 之表面進行陽極氧化，藉此形成具有複數個微細之凹部 14p 之多孔氧化鋁層 14。

繼而，如圖 11(c)所示，使多孔氧化鋁層 14 與蝕刻液接觸，藉此使多孔氧化鋁層 14 之複數個微細之凹部 14p 擴大。

其次，如圖 11(d)所示，使微細之凹部 14p 於深度方向成

長並且使多孔氧化鋁層14變厚，進而視需要反覆進行陽極氧化及蝕刻，藉此獲得蛾眼用模具100b(圖11(e))。

本實施形態之蛾眼用模具之製造方法中，與上文參照圖1所述之實施形態之蛾眼用模具之製造方法同樣地，可不易引起局部電池反應，因此可抑制凹坑之形成。

無機材料層16中容易形成針孔。特別於形成較薄的無機材料層16時，容易形成針孔。若鋁膜18之晶粒間空隙與針孔於厚度方向上重疊，則蝕刻液自晶粒間空隙與針孔侵入。若於鋁基材12之表面中，雜質於位於晶粒間空隙與針孔重疊之部分下之部分露出，則侵入之蝕刻液與雜質接觸，可能於雜質與鋁膜18之間、或雜質與雜質周邊之鋁之間引起局部電池反應。如上所述，一般認為於鋁基材12之表面中，雜質於存在於晶粒間空隙下之部分露出之概率十分低。一般認為雜質於晶粒間空隙與針孔重疊之部分下露出之概率更低，因此即便蝕刻液侵入，蝕刻液與雜質接觸之可能性亦較低，從而不易引起局部電池反應。

鋁基材12之表面中，位於晶粒間空隙與針孔重疊之部分下之部分於陽極氧化步驟中與電解液接觸。因此，形成有陽極氧化膜，故可防止蝕刻液與鋁基材12之接觸直至陽極氧化膜溶解為止。因此，不易引起局部電池反應。

如圖12(a)所示，於鋁膜18中存在晶粒間空隙18a及18b，於無機材料層16中存在針孔16p，若晶粒間空隙18b與針孔16p於模具基材10b之厚度方向上重疊，則鋁基材12之表面之一部分露出。若鋁基材12之表面中，位於晶粒間空隙

18b與針孔16p重疊之部分下之部分存在雜質，則於蝕刻步驟中蝕刻液與雜質接觸。因此，可能引起局部電池反應。於陽極氧化步驟中，鋁基材12露出之部分(即，存在針孔16p之部分)與電解液接觸，故受到陽極氧化，如圖12(b)所示般於該部分形成陽極氧化膜14c。因此，於蝕刻步驟中，蝕刻液不與雜質19接觸直至陽極氧化膜14c溶解於蝕刻液中為止。其結果為，不易引起局部電池反應。

模具100b可將無機材料層16用作蝕刻停止層，因此具有相對較容易進行重加工之優點。

首先，將模具100b浸漬於蝕刻液(例如氫氧化鈉水溶液，濃度為10%，液溫為20℃)中，溶解去除鋁膜18(殘存於無機材料層16與多孔氧化鋁層14之間之鋁膜18(圖11(e)))。此時，無機材料層16成為蝕刻停止層，故鋁基材12不溶解。

繼而，於無機材料層16上堆積新的鋁膜，並進行鋁膜之表面之陽極氧化，藉此可進行重加工。

例如，於對上述模具100(圖1(e))進行重加工時，藉由削掉多孔氧化鋁層14而將其去除。模具100b與模具100相比較可更容易地進行重加工。

又，模具100b具有無需更換鋁基材12而可進行數次重加工之優點。例如，藉由對鋁基材之表面進行陽極氧化及蝕刻而製作之蛾眼用模具係藉由削掉表面之多孔氧化鋁層而進行重加工，故每進行重加工時鋁基材變小。因此，進行重加工之次數有限制。

無機材料層16之厚度較佳為500 nm以上。如下文示出實施例將述般，若無機材料層16之厚度為500 nm以上，則容易獲得鋁基材12與鋁膜18之間之絕緣性。若將鋁基材12與鋁膜18之間加以絕緣，則可不易引起局部電池反應。

較佳為鋁基材12之表面係實施有車刀磨削。若於鋁基材12之表面殘存例如研磨粒，則於存在研磨粒之部分，鋁膜18與鋁基材12之間容易導通。除了研磨粒以外，於存在凹凸之處，鋁膜18與鋁基材12之間亦容易導通。若鋁膜18與鋁基材12之間導通，則可能於鋁基材12內之雜質與鋁膜18之間引起局部電池反應。若對表面實施車刀磨削，則並無研磨粒，表面狀態相對較佳，故容易獲得鋁膜18與鋁基材12之間之絕緣性。因此，不易引起局部電池反應。

亦可代替鋁基材12而使用具有鋁以外之金屬製之基材的模具基材。作為金屬製之基材，較佳為使用閥金屬製之基材。閥金屬係受陽極氧化之金屬之總稱，除鋁以外，包括鉭(Ta)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ti)、鈪(Hf)、鋯(Zr)、鋅(Zn)、鎢(W)、鉍(Bi)、銻(Sb)。特佳為鉭(Ta)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ti)、鎢(W)。

上述所例示之模具基材10b中使用鋁基材12，故於陽極氧化步驟中，如上所述，於鋁基材12之表面中露出之部分形成有陽極氧化膜14c。藉由使用具有閥金屬製之基材作為金屬製之基材的模具基材，與使用具有鋁基材12之模具基材10b時同樣地，於陽極氧化步驟中於表面之一部分形成有陽極氧化膜。再者，模具基材10b使用鋁基材12，故

具有以下優點：即便蝕刻液與鋁基材12之表面接觸，只要雜質未露出，則不會引起局部電池反應。

例如若藉由厚且緻密地形成無機材料層而將金屬製之基材與鋁膜之間加以絕緣，則亦可使用閥金屬製之基材以外之金屬製之基材作為金屬製之基材。例如即便於使用不鏽鋼(例如JIS規格SUS)製之基材作為金屬製之基材時，只要將不鏽鋼製之基材與鋁膜之間加以絕緣，則不易引起局部電池反應。再者，鋁基材12例如較不鏽鋼製之基材更輕，故自作業性之觀點而言，較佳亦為使用具有鋁基材12之模具基材10b。又，模具基材10b之無機材料層16無需將鋁基材12與鋁膜18絕緣，從而無需為緻密之膜，因此有利。

於無機材料層16上，較佳為形成含有鋁之緩衝層。緩衝層發揮作用以使無機材料層16與鋁膜18之接著性提高。又，緩衝層保護無機材料層16不受酸之影響。

緩衝層較佳為含有鋁、及氧或氮。氧或氮之含有率可為一定，特佳為鋁之含有率於鋁膜18側較於無機材料層16側具有更高之分佈。其原因在於，熱膨脹係數等物性值之整合優異。

緩衝層內之鋁之含有率於厚度方向上之分佈可階段性地變化，亦可連續地變化。例如，於由鋁及氧形成緩衝層之情形時，以於越靠近鋁膜18之層中氧含有率越逐漸下降之方式形成複數個氧化鋁層，並於最上層上形成鋁膜18。換言之，以鋁之含有率於鋁膜18側較於無機材料層16側具有更高分佈之方式，形成複數個氧化鋁層。

以於越靠近鋁膜18之層中氧含有率越逐漸下降之方式形成複數個氧化鋁層，藉此於越靠近鋁膜18之層中越可提高熱膨脹係數，且於越靠近鋁膜18之層中越可使熱膨脹係數接近鋁膜18之熱膨脹係數。其結果為，可形成對由於反覆進行相對較低溫之陽極氧化與相對較高溫之蝕刻而產生之熱應力的耐受性較強、密接性較高的鋁膜18。

例如，於由2個氧化鋁層構成緩衝層之情形時，亦可為以下構成：無機材料層16(例如 SiO_2 層)側之氧化鋁層之氧含有率為30 at%以上且60 at%以下，鋁膜18側之氧化鋁層之氧含有率為5 at%以上且30 at%以下，且2個氧化鋁層之氧含有率滿足上述關係。

於由3個氧化鋁層構成緩衝層之情形時，例如亦可為以下構成：無機材料層16側之氧化鋁層之氧含有率為35 at%以上且60 at%以下，中間之氧化鋁層之氧含有率為20 at%以上且35 at%以下，鋁膜18側之氧化鋁層之氧含有率為5 at%以上且20 at%以下，且3個氧化鋁層之氧含有率滿足上述關係。當然，亦可由4個以上之氧化鋁層構成緩衝層。再者，氧含有率例如可藉由X射線光電子分光法(ESCA，Electron Spectroscopy For Chemical Analysis，化學分析用電子能譜法)而求出。

緩衝層例如可使用以下(1)~(3)三種方法形成。

(1)使用Ar氣體與 O_2 氣體之混合氣體、及含有氧元素之Al靶，藉由反應性濺鍍法而成膜。此時，靶中之氧含有率較佳為在1 at%以上且40 at%以下之範圍內。若靶中之氧含

有率未滿 1 at%，則並無使靶中含有氧之效果，若超過 40 at%，則無需使用 O₂ 氣體。

(2) 使用作為濺鍍氣體之純 Ar 氣體、及含有氧元素之 Al 靶，藉由反應性濺鍍法而成膜。此時，靶中之氧含有率較佳為在 5 at% 以上且 60 at% 以下之範圍內。若靶中之氧含有率未滿 5 at%，則有時無法使成膜之氧化鋁層中含有充分量之氧，若超過 60 at%，則有時成膜之氧化鋁層中所含之氧元素之含有率變得過高。若無機材料層 16 側之氧化鋁層中所含之氧元素之含有率超過 60 at%，則有時無機材料層 16(SiO₂ 層)與氧化鋁層之接著性下降。

(3) 使用純 Al 靶藉由反應性濺鍍法而成膜。此時，將用於濺鍍之混合氣體之 Ar 氣體與 O₂ 氣體之流量比設定為超過 2:0 且為 2:1 以下之程度。若 Ar 氣體與 O₂ 氣體之流量比超過 2:1，則有時成膜之氧化鋁層中所含之氧元素之含有率變得過高。

再者，亦可使用由單一之氧化鋁層構成之緩衝層。又，含有鋁及氮之緩衝層亦可與上述同樣地形成。又，緩衝層之厚度自生產性之觀點而言，較佳為 1 μm 以下。

本發明之實施形態之模具之製造方法適合用於製造輥狀之模具。例如，於上文參照圖 1 所述之蛾眼用模具之製造步驟中，使用圓筒狀之鋁基材 12 作為鋁基材 12，藉此可製作於表面具有多孔氧化鋁層 14 之輥狀之蛾眼用模具 100。

於表面具有多孔氧化鋁層之輥狀之蛾眼用模具例如亦可藉由以下方法製作：於具有可撓性之高分子膜上形成鋁

層，藉由對鋁層之表面進行陽極氧化而形成多孔氧化鋁層後，將高分子膜固定於圓筒狀之金屬管之外周面。然而，由於將高分子膜固定成輓狀，故於藉由該方法製作之輓狀之蛾眼用模具100之外周面上存在接縫。

另一方面，於上文參照圖1所述之蛾眼用模具之製造方法中，如上所述，例如於使用具有圓筒狀之鋁基材12之模具基材10時，對形成於圓筒狀之鋁基材12之表面之鋁膜18的表面18s進行陽極氧化而製作，故可獲得無接縫之輓狀之蛾眼用模具100。因此，藉由該方法製作之輓狀之蛾眼用模具100可形成無接縫之蛾眼構造。於上文參照圖11所述之蛾眼用模具之製造方法中，亦藉由使用例如具有圓筒狀之鋁基材12之模具基材10b作為模具基材10b，而獲得無接縫之輓狀之蛾眼用模具100b。

多孔氧化鋁層14之微細之構造例如孔隙14p之深度、孔隙14p之直徑、鄰接孔隙間距離(孔隙之中心間距離)、孔隙14p之排列之規則性之程度係根據電解液之種類、濃度、溫度、或施加電壓之大小、施加時間等而變化，因此只要視需要而調整即可。為形成抗反射性能優異之抗反射膜，較佳為孔隙14p之自表面之法線方向觀察時之二維大小(孔隙之直徑)為10 nm以上且500 nm以下，鄰接孔隙間隔(孔隙14p之中心間距離)亦為10 nm以上且500 nm以下，孔隙14p之深度為100 nm以上且500 nm以下，且孔隙14p之分佈並無規則性。

蝕刻時間如以下將說明般，較佳為未滿30分鐘。如上所

述，若蝕刻液與存在於鋁基材12之表面之雜質接觸，則可能引起局部電池反應。如參照圖5所說明般，若於鋁基材12之表面中，於存在晶粒間空隙18b之部分形成有陽極氧化膜14b(圖5(b))，則可防止蝕刻液與鋁基材12之接觸。若長時間進行蝕刻步驟，則陽極氧化膜14b溶解，位於陽極氧化膜14b下之鋁基材12之表面露出，因此蝕刻液與鋁基材12之表面接觸。若於鋁基材12之表面露出雜質，則可能引起局部電池反應。以下，示出研究蝕刻時間而得之實驗結果。

對形成於鋁基材(JIS 1050之鋁基板)之表面的厚度為1 μm 之鋁膜之表面的由進行陽極氧化及蝕刻所致的多孔氧化鋁層之孔隙之直徑之時間變化進行調查。為進行比較，對形成於玻璃基板上之厚度為1 μm 之鋁膜亦調查多孔氧化鋁層之孔隙之直徑之時間變化。

陽極氧化步驟係使用草酸水溶液(濃度為0.3 wt%，液溫為5°C)施加電壓80 V而進行60秒鐘。蝕刻步驟中使用磷酸水溶液(濃度為1 mol/L，液溫為30°C)。以表1所示之時間浸漬於蝕刻液中，以SEM來研究孔徑。表1所示之孔徑係存在於鋁膜表面之複數個孔隙之直徑之平均值。又，圖13中，示出孔徑相對於表1所示之蝕刻時間之關係的圖表。於圖13中，■表示鋁基板上之多孔氧化鋁層之孔隙之孔徑，◆表示玻璃基板上之多孔氧化鋁層之孔隙之孔徑。

[表 1]

蝕刻時間(分鐘)	孔徑(nm)	
	Al膜/Al基板	Al膜/玻璃基板
0	40.4	36
10	50.3	-
15	-	50
20	67.5	-
30	84.4	75
40	116.1	90
45	-	100
50	140.2	99

由圖 13 可知，若蝕刻時間未滿 30 分鐘，則鋁基板及玻璃基板上之多孔氧化鋁層之孔隙之孔徑之差較小，若進行 30 分鐘以上之蝕刻，則孔徑之差擴大。一般認為若對鋁基板上之多孔氧化鋁層進行 30 分鐘以上之蝕刻，則形成於鋁基板之表面之陽極氧化膜(圖 5(b)中示意性地示出之陽極氧化膜 14b)受到蝕刻，蝕刻液與雜質接觸，引起局部電池反應。進而，一般認為若進行 40 分鐘以上之蝕刻，則鋁基板上之多孔氧化鋁層之孔徑急遽增大。露出之雜質增加。可知若進行 30 分鐘以上之蝕刻，則蝕刻時間越長孔徑越增大。根據上述研究，自不易引起局部電池反應之觀點而言，較佳為使蝕刻時間未滿 30 分鐘。

其次，參照圖 14，對本發明之實施形態之抗反射膜之製造方法進行說明。圖 14 係用以說明藉由輥對輥(roll to roll)方式製造抗反射膜之方法之示意性剖面圖。

首先，準備輥狀之蛾眼用模具 100。再者，例如於上文

參照圖1所述之蛾眼用模具之製造方法中，輥狀之蛾眼用模具100可藉由使用具有圓筒狀之鋁基材12作為鋁基材12之模具基材10而製作。

其次，如圖14所示，於將表面上賦予有紫外線硬化樹脂32'之被加工物42按壓於蛾眼用模具100之狀態下，對紫外線硬化樹脂32'照射紫外線(UV)，藉此使紫外線硬化樹脂32'硬化。作為紫外線硬化樹脂32'，例如可使用丙烯酸系樹脂。被加工物42例如為TAC(三乙醯纖維素)膜。被加工物42係自未圖示之捲出輥捲出，其後，對表面藉由例如狹縫塗佈等而賦予紫外線硬化樹脂32'。如圖14所示，被加工物42係藉由支持輥46及48支持。支持輥46及48具有旋轉機構，搬送被加工物42。又，輥狀之蛾眼用模具100係以與被加工物42之搬送速度對應之旋轉速度，朝圖14中箭頭所示之方向旋轉。

其後，自被加工物42分離蛾眼用模具100，藉此於被加工物42之表面形成轉印有蛾眼用模具100之凹凸構造(反轉之蛾眼構造)之硬化物層32。表面形成有硬化物層32之被加工物42係藉由未圖示之捲取輥而捲取。

其次，示出實施例及比較例，對本發明之實施形態之模具之製造方法加以更詳細說明。

(實施例1~5)

於實施例1~5中，藉由以上參照圖1所述之蛾眼用模具之製造方法，製作蛾眼用模具。又，使用蛾眼用模具製作抗反射膜，調查所獲得之抗反射膜之反射率。

首先，準備具有鋁基材、及形成於鋁基材之表面之鋁膜的模具基材。作為模具基材，於實施例1~3中，準備具有對表面實施了拋光研磨之JIS 1050之鋁基板(5 cm×5 cm，厚度為2 mm)、及於鋁基板之表面藉由EB(Electron Beam，電子束)蒸鍍法而形成之厚度為1 μm之鋁膜的模具基材。於實施例4中，準備具有對表面實施了車刀磨削之Al-Mg-Si系合金(JIS 6063，Si:0.4%，Mg:0.5%)之鋁管(直徑為150 mm，厚度為2 mm)、及於鋁管之表面藉由濺鍍法而形成之厚度為1 μm之鋁膜的模具基材。於實施例5中，準備具有表面保持軋壓生坯之狀態之Al-Mg系合金(JIS 5052，Mg:2.6%，鉻(Cr):0.2%)之鋁管(直徑為150 mm，厚度為0.3 mm)、及於鋁管之表面藉由濺鍍法而形成之厚度為1 μm之鋁膜的模具基材。

其次，使用濃度為0.3 wt%之草酸進行陽極氧化。實施例1~3中，於液溫5℃下進行55秒鐘陽極氧化。實施例4及5中，於液溫15℃下進行37秒鐘。施加電壓係設定為80 V。

繼而，使用磷酸水溶液(濃度為1 mol/L，液溫30℃)進行蝕刻。實施例1、2、3、4、及5中之蝕刻時間分別係設定為20分鐘、25分鐘、30分鐘、29分鐘、及20分鐘。

於上述條件下交替反覆進行5次的陽極氧化及蝕刻(5次陽極氧化，4次蝕刻)，製作蛾眼用模具。對所獲得之蛾眼用模具檢查有無凹坑及有無孔隙之直徑或深度之不均。關於孔隙之直徑或深度之不均，觀察表面SEM像，檢查有無由晶粒之影響所致者及由磨削痕或研磨痕之影響所致者。

使用實施例1、2及4之蛾眼用模具製作抗反射膜，測定反射率。使用Konica Minolta公司製造之分光測色儀CM2600d，對380 nm~740 nm之範圍調查反射率之波長相依性。表2中，示出測定波長為550 nm時之反射率。

[表2]

實施例	1	2	3	4	5
鋁基材	Al基板	Al基板	Al基板	Al管	Al管
表面加工方法	拋光研磨	拋光研磨	拋光研磨	車刀磨削	-
基材之材質	JIS 1050	JIS 1050	JIS 1050	JIS 6063	JIS 5052
成膜方法	EB蒸鍍	EB蒸鍍	EB蒸鍍	濺鍍	濺鍍
電解液之液溫(°C)	5	5	5	15	15
陽極氧化時間(秒)	55	55	55	37	37
蝕刻時間(分鐘)	20	25	30	29	20
凹坑	○	○	×	○	○
由晶粒之影響所致之不均	○	○	○	○	○
由研磨痕/磨削痕之影響所致之不均	×	×	×	○	×
反射率(%)	0.4	0.7	-	0.4	-

如表2所示，實施例1、2、4、及5之蛾眼用模具中未形成凹坑。另一方面，於實施例3之蛾眼用模具之表面形成有凹坑。一般認為於陽極氧化步驟中，於鋁基材之表面中，於位於鋁膜之晶粒間空隙以下之部分形成有陽極氧化膜(圖5(b)中示意性地示出之陽極氧化膜14b)，實施例3中，由於蝕刻時間較長，因此一般認為陽極氧化膜被溶解，蝕刻液與雜質接觸，由此引起局部電池反應。

於實施例4之蛾眼用模具中，並無孔隙之不均。另一方面，於實施例1~3及5之蛾眼用模具中，並無如圖8所示之

由晶粒引起的孔隙之不均，於實施例1~3之蛾眼用模具之表面，沿著研磨痕而形成有孔隙，於實施例5之蛾眼用模具之表面，沿著軋壓痕而形成有孔隙。如實施例4般使用具有實施了車刀磨削之鋁基材之模具基材的情形時，與使用具有實施了拋光研磨之鋁基材之模具基材或含有表面保持軋壓生坯之狀態之鋁基材之模具基材的情形相比較，更可抑制孔隙之不均。

圖15(a)中，示出實施例4之鋁基材之表面之SEM像，圖15(b)中示出實施例4之蛾眼用模具之表面之SEM像。如圖15(a)及圖15(b)所示，於實施例4之鋁基材之表面，存在直徑為數百nm左右之複數個晶粒，於晶粒之間存在空隙(圖15(a))，但即便進行陽極氧化及蝕刻，亦不形成凹坑，可於整個面上使孔隙形成得並無不均(圖15(b))。

圖16(a)~(c)中，分別示出實施例1、2及4之抗反射膜之表面之SEM像，圖17(a)~(c)中，分別示出實施例1、2及4之抗反射膜之剖面之SEM像。由圖16(a)~(c)可知，於實施例1、2及4之抗反射膜之整個面上，形成有底面之直徑為數百nm左右之複數個突起。又，如圖17(a)~(c)所示，實施例1、2及4之抗反射膜之表面之複數個突起之高度為數百nm左右。

比較圖16(a)~(c)可知，實施例1、2、及4之抗反射膜之表面之突起的底面之大小互不相同。又，比較圖17(a)~(c)可知，實施例1、2及4之抗反射膜之表面之突起的高度及形狀亦互不相同。一般認為實施例1、2、及4由於陽極氧

化條件及蝕刻條件互不相同，蛾眼用模具之孔隙之大小及形狀不同，因此轉印後之複數個突起之大小及形狀不同。

再者，於圖 16(b)之中央附近，觀察到突起排列成直線狀。一般認為該部分之突起係將以沿著上述研磨痕排列之方式形成之孔隙轉印而成者。

圖 18 中，分別以虛線、實線及點線示出實施例 1、2 及 4 之抗反射膜之反射率之波長相依性的圖表。如圖 18 所示，實施例 1、2、及 4 均可遍及整個測定波長範圍(380 nm~740 nm)而使反射率為 1.4% 以下。特別是實施例 1 及 4 之抗反射膜之反射率均可遍及整個測定波長範圍而為 1.0% 以下。實施例 1、2、及 4 之抗反射膜於 550 nm 左右之光之反射率分別為 0.4%、0.7%、及 0.4%，均顯示良好的抗反射特性。若比較實施例 1 與實施例 4，則實施例 1 中於 550 nm 以上之波長範圍內，測定波長越大則反射率越高，於 740 nm 時達到 1.0% 左右，相對於此，實施例 4 中於 550 nm~740 nm 之波長範圍內為 0.4~0.5% 左右，實施例 4 之抗反射膜具有更優異之抗反射特性。

(實施例 6)

實施例 6 中，藉由上文參照圖 11 所述之方法製作蛾眼用模具。

首先，準備具有 Al-Mg-Si 系合金(JIS 6063)之鋁管(直徑 150 mm，長度 500 mm)、於鋁管之表面藉由濺鍍法而形成之厚度為 100 nm 之 SiO_2 層、形成於 SiO_2 層之表面之厚度為 300 nm 之氧化鋁層、及形成於氧化鋁層之表面之厚度為 1

μm 之鋁膜的模具基材。

其次，交替進行5次的陽極氧化步驟與蝕刻步驟(5次陽極氧化，4次蝕刻)。陽極氧化步驟係使用草酸水溶液(濃度為0.3 wt%，液溫為 18°C)，施加80 V之電壓而進行50秒鐘，蝕刻步驟係使用磷酸水溶液(濃度為1 mol/L，液溫為 30°C)進行29分鐘。

檢查所獲得之蛾眼用模具之表面，結果未形成凹坑。

(實施例7)

實施例7中，代替鋁基材而使用具有金屬製之基材之模具基材，藉由上文參照圖11所述之方法而製作蛾眼用模具。

首先，準備具有金屬製之基材(10 cm見方之不鏽鋼製之基板)、於基板上藉由濺鍍法而形成之無機材料層(厚度為500 nm之 Ta_2O_5 層)、及於 Ta_2O_5 層之表面藉由濺鍍法而形成之厚度為1 μm 之鋁膜的模具基材。

其次，交替進行5次的陽極氧化步驟與蝕刻步驟(5次陽極氧化，4次蝕刻)。陽極氧化步驟係使用草酸水溶液(濃度為0.3 wt%，液溫為 18°C)，施加80 V之電壓而進行37秒鐘，蝕刻步驟係使用磷酸水溶液(濃度為1 mol/L，液溫為 30°C)進行29分鐘。

對實施例7中所用之模具基材檢查絕緣性。使用測試機檢查鋁膜之表面與不鏽鋼製之基板之背面之間有無導通，結果未導通。

於所獲得之蛾眼用模具之表面未形成凹坑。一般認為實

施例7中所用之模具基材可將鋁膜與不鏽鋼製之基板之間加以絕緣係未形成凹坑之一個原因。

再者，除了形成厚度為300 nm之 Ta_2O_5 層作為無機材料層以外，製作與實施例7之模具基材相同之模具基材並檢查有無導通，結果不鏽鋼製之基板與鋁膜之間導通。一般認為無機材料層相對較薄係一個原因。

又，代替不鏽鋼製之基板，於不鏽鋼製之管(直徑為150 mm，長度為400 mm)上形成厚度為300 nm之 Ta_2O_5 層及厚度為1 μm 之鋁膜而製作模具基材，檢查有無導通，結果不鏽鋼製之管與鋁膜之間導通。於不鏽鋼製之管之表面形成厚度為100 nm之 SiO_2 層、厚度為500 nm之 Ta_2O_5 層、及厚度為1 μm 之 Ta_2O_5 層而製作之模具基材亦均導通。不鏽鋼製之管之表面積相對較大。一般認為使用具有不鏽鋼製之管之模具基材時，形成面積相對較大之無機材料層，因此於無機材料層中形成有較多之針孔而導通。

(比較例1)

比較例1中，藉由對鋁基材之表面直接進行陽極氧化及蝕刻而製作蛾眼用模具。於比較例1中，使用與實施例1~3相同之鋁板作為鋁基材。陽極氧化條件(液溫、陽極氧化時間)亦與實施例1~3相同，蝕刻條件與實施例2相同。交替反覆進行5次的陽極氧化及蝕刻(5次陽極氧化，4次蝕刻)，製作蛾眼用模具。

比較例1之蛾眼用模具中產生了凹坑。一般認為於蝕刻步驟中，於存在於鋁基材內之雜質與雜質周邊之鋁之間引

起了局部電池反應。於比較例1之蛾眼用模具之表面，如示出圖8所說明般，孔隙之直徑或深度於晶界之左側及右側不同。又，於比較例1之蛾眼用模具之表面，沿著研磨痕而形成有孔隙。

以上，以製造蛾眼用模具之情形為例進行了說明，但本發明之實施形態之模具之製造方法亦可用於蛾眼用模具以外之於表面具有多孔氧化鋁層之模具之製造。例如，可用於形成光子晶體之模具之製造。

產業上之可利用性

本發明之模具可用作用以形成抗反射膜、光子晶體等之模具。

【圖式簡單說明】

圖1(a)~(e)係用以說明本發明之實施形態之模具之製造方法的示意圖。

圖2係表示使用含有雜質元素之鋁基材所製作之蛾眼用模具之表面之SEM像的圖。

圖3(a)及(b)係用以說明若使用含有雜質元素之鋁基材則會形成凹坑之問題之產生原因的示意圖。

圖4係表示鋁膜18之表面之SEM像之圖。

圖5(a)係模具基材10之示意圖，(b)係表示使用模具基材10進行陽極氧化後之情況之示意圖。

圖6(a)係模具基材50之示意圖，(b)係使用模具基材50反覆進行陽極氧化及蝕刻後之情況之示意圖。

圖7係表示鋁基材之表面之SEM像的圖。

圖 8 係表示比較例 1 之蛾眼用模具之表面之 SEM 像的圖。

圖 9(a) 係鋁基材 62 之示意圖，(b) 係蛾眼用模具 300 之示意圖。

圖 10 係表示鋁基材之表面之 SEM 像之圖。

圖 11(a)~(e) 係用以說明本發明之實施形態之另一模具之製造方法的示意圖。

圖 12(a) 係模具基材 10b 之示意圖，(b) 係表示使用模具基材 10b 進行陽極氧化後之情況之示意圖。

圖 13 係表示孔隙之直徑相對於蝕刻時間之變化的圖。

圖 14 係用以說明使用輥狀之蛾眼用模具形成抗反射膜之步驟的示意性剖面圖。

圖 15(a) 係表示實施例 4 之鋁膜之表面之 SEM 像的圖，(b) 係表示實施例 4 之蛾眼用模具之表面之 SEM 像的圖。

圖 16(a)~(c) 分別係實施例 1、2 及 4 之抗反射膜之表面之 SEM 像。

圖 17(a)~(c) 分別係實施例 1、2 及 4 之抗反射膜之剖面之 SEM 像。

圖 18 係表示實施例 1、2 及 4 之抗反射膜之反射率之波長相依性的圖表。

【主要元件符號說明】

10、10b、50	模具基材
12、28、62	鋁基材
14、24	多孔氧化鋁層
14b、14c	陽極氧化膜

14p、24p	孔 隙
16	無 機 材 料 層
16p	針 孔
18、58	鋁 膜
18a、18b、58a、58b	晶 粒 間 空 隙
18s	鋁 膜 之 表 面
19	雜 質
23、53	凹 坑
29	雜 質 元 素
32	硬 化 物 層
32'	紫 外 線 硬 化 樹 脂
42	被 加 工 物
46、48	支 持 輥
52	基 材
57	缺 陷
61a~61c	晶 粒
100、100b	模 具
300	蛾 眼 用 模 具
UV	紫 外 線

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100111089

※申請日：100.3.30

※IPC 分類：C25D 11/24 (2006.01)
B29D 11/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

模具及模具之製造方法與抗反射膜之製造方法

MOLD, METHOD FOR PRODUCING MOLD, AND METHOD FOR
PRODUCING ANTI-REFLECTION FILM

二、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種可抑制凹坑(凹陷)之形成、於表面具有多孔氧化鋁層之模具之製造方法，本發明之蛾眼用模具之製造方法係於表面具有多孔氧化鋁層(14)之模具之製造方法，且其包括以下步驟：準備模具基材(10)之步驟，該模具基材(10)具有鋁基材(12)、及堆積於鋁基材(12)之表面之純度為99.99質量%以上之鋁膜(18)；對鋁膜(18)之表面(18s)進行陽極氧化，藉此形成具有複數個微細之凹部(14p)之多孔氧化鋁層(14)之步驟；及使多孔氧化鋁層(14)與蝕刻液接觸，藉此使多孔氧化鋁層(14)之複數個微細之凹部(14p)擴大之步驟。

三、英文發明摘要：

An object of the present invention is to provide a method of fabricating a mold which has a porous alumina layer over its surface and in which formation of pits (recesses) is prevented. The motheye mold fabrication method of the present invention is a method of fabricating a mold which has a porous alumina layer (14) over its surface, the method including the steps of: providing a mold base (10) which has an aluminum base (12) and an aluminum film (18) deposited on the surface of the aluminum base (12), the aluminum film (18) having a purity of 99.99 mass% or higher; anodizing a surface (18s) of the aluminum film (18) to form a porous alumina layer (14) which has a plurality of very small recessed portions (14p); and bringing the porous alumina layer (14) into contact with an etchant to enlarge the plurality of very small recessed portions (14p) of the porous alumina layer (14).

八、圖式：

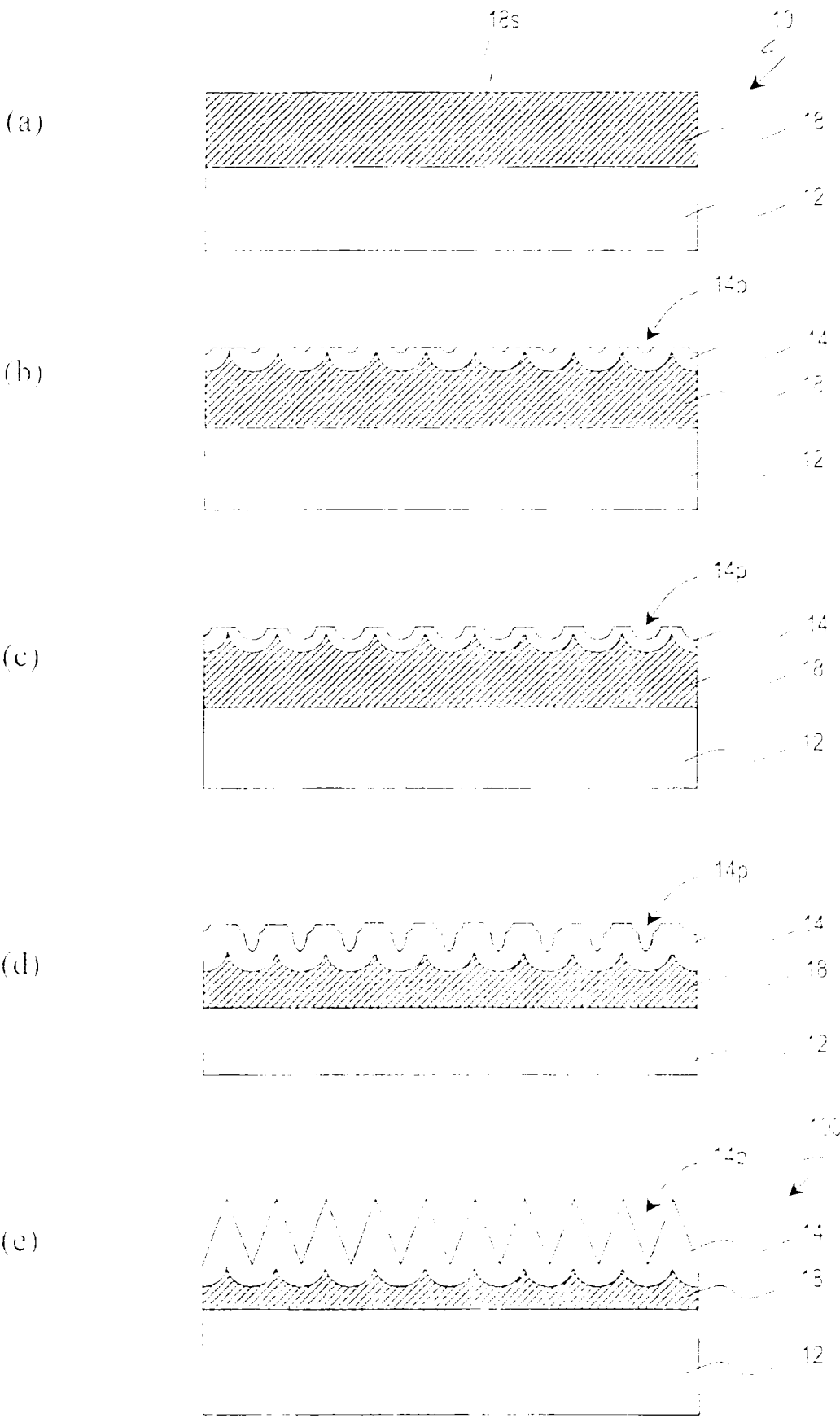


圖 1

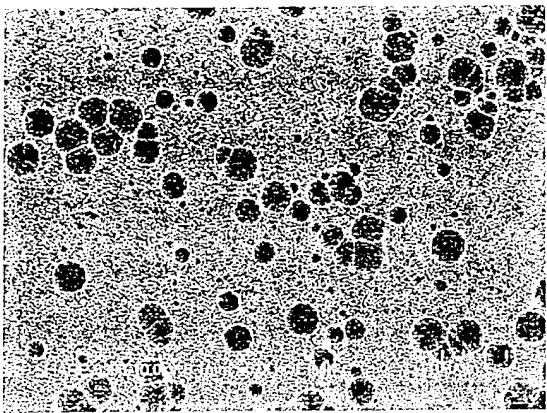


圖2

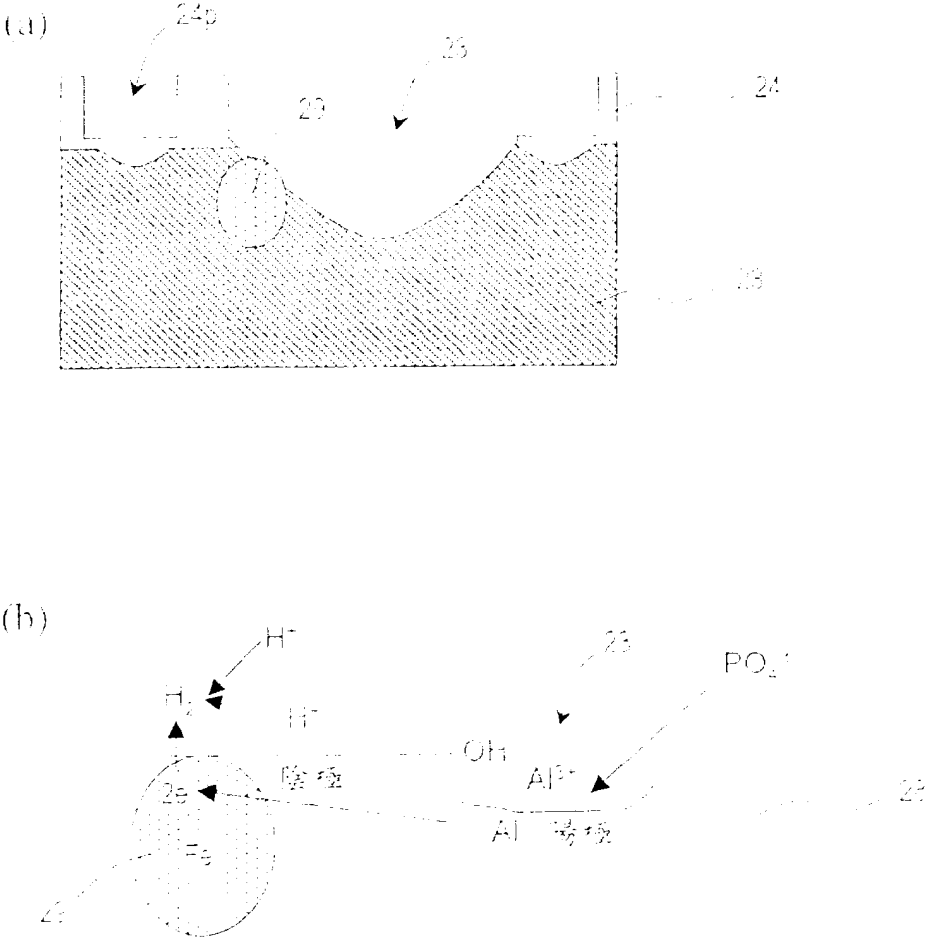


圖3

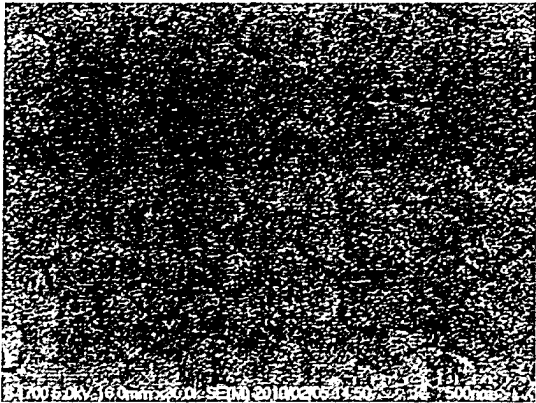


圖 4

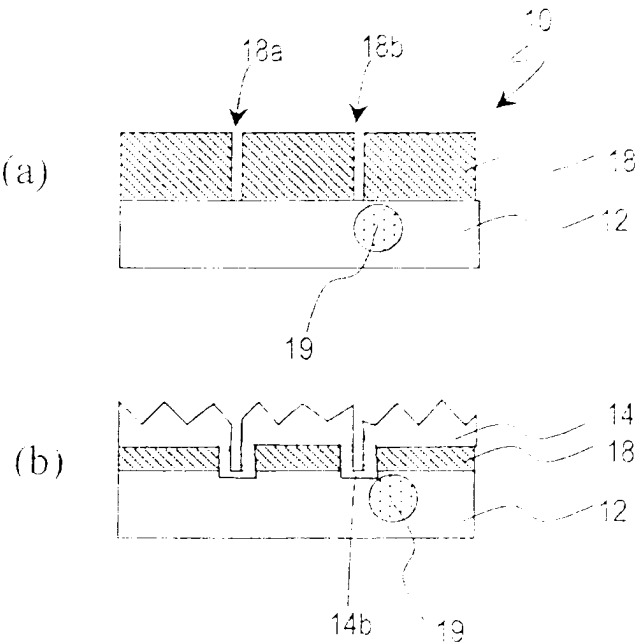


圖 5

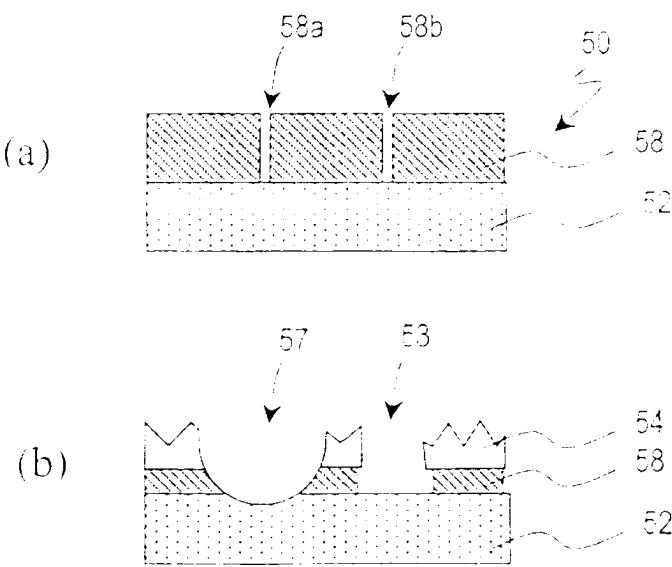


圖 6

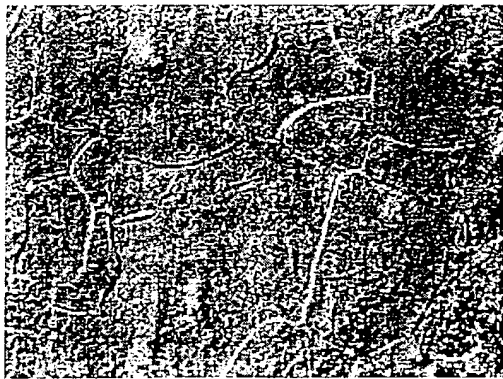


圖 7

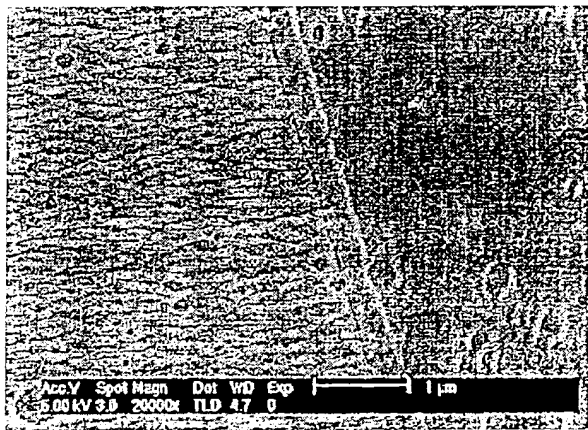


圖 8

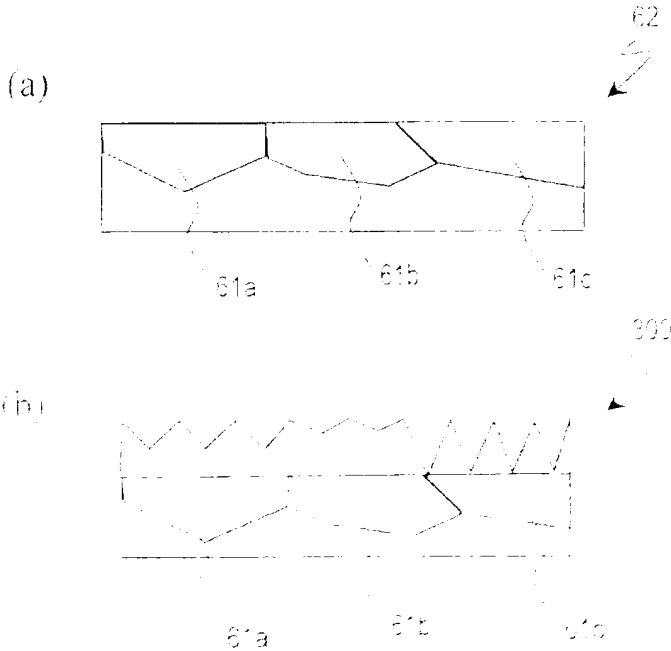


圖 9

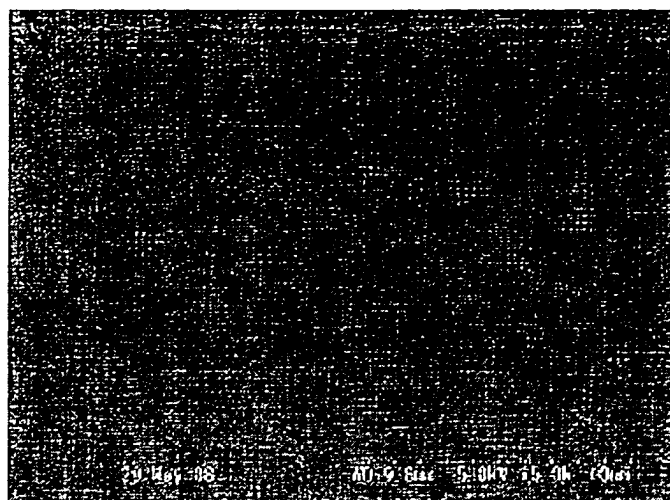


圖 10

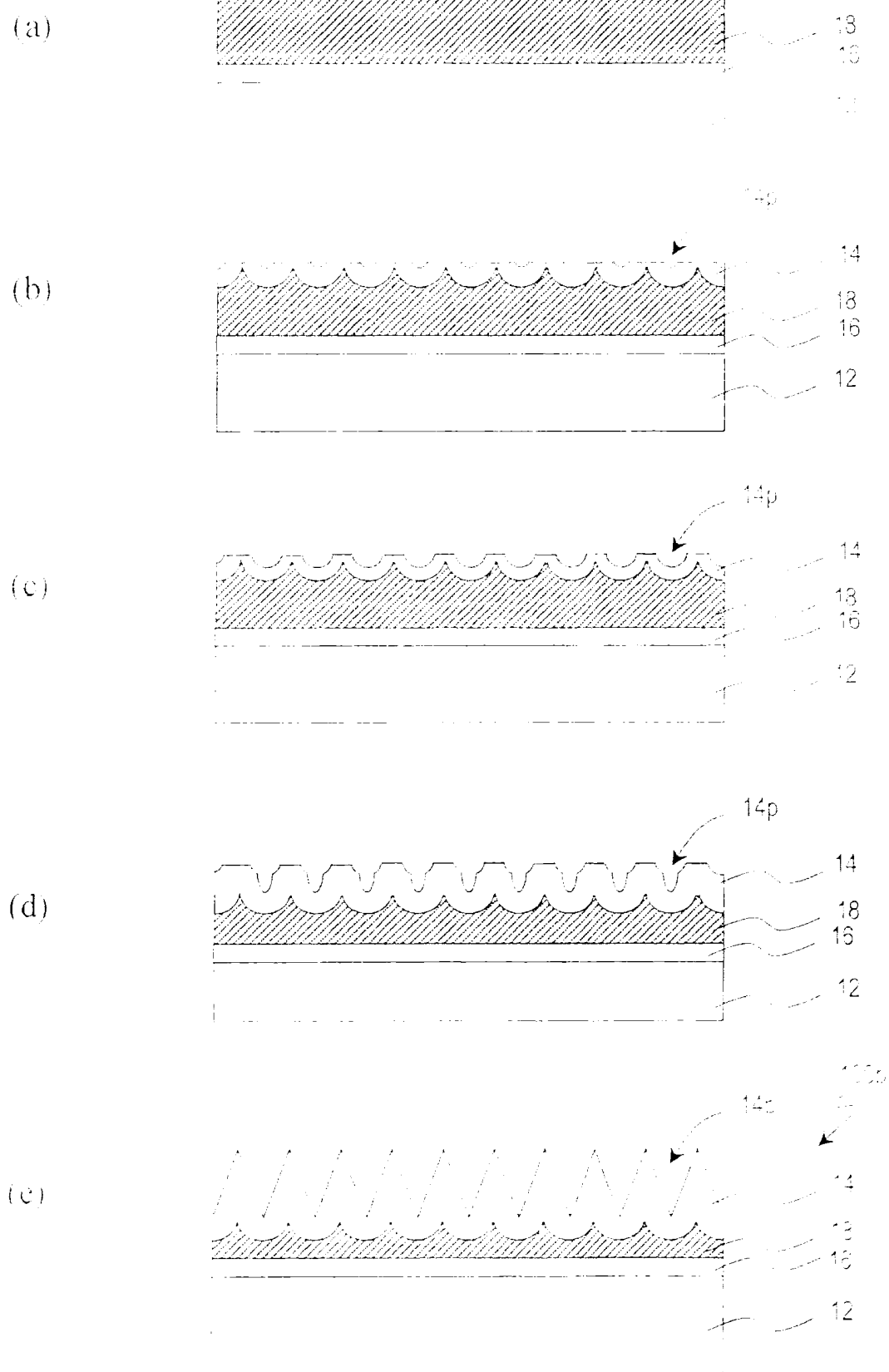


圖 11

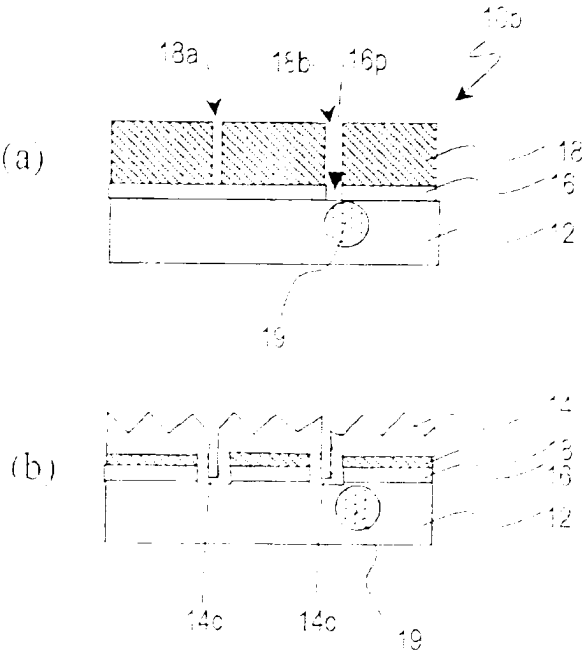


圖12

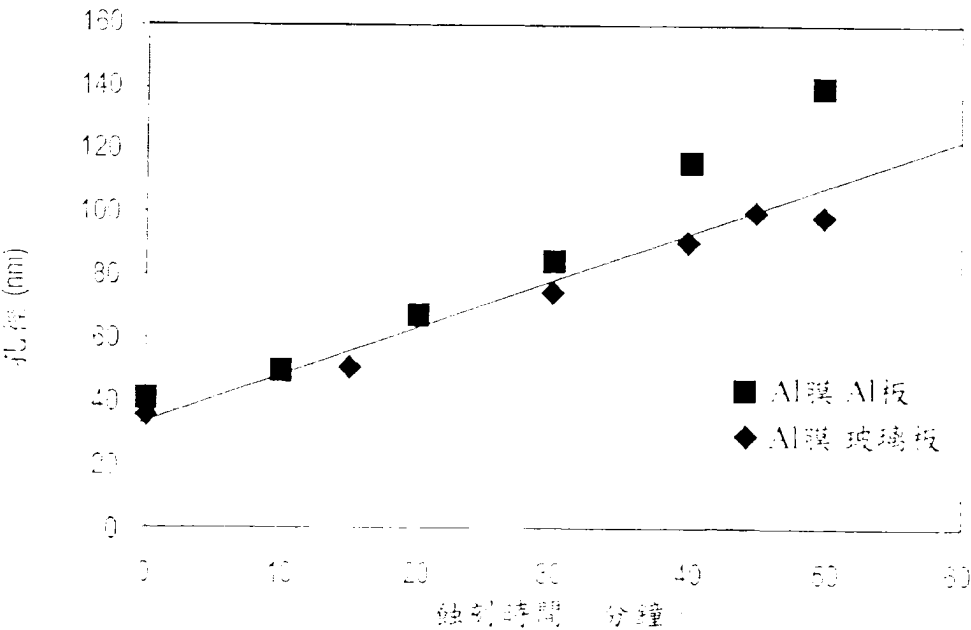


圖13

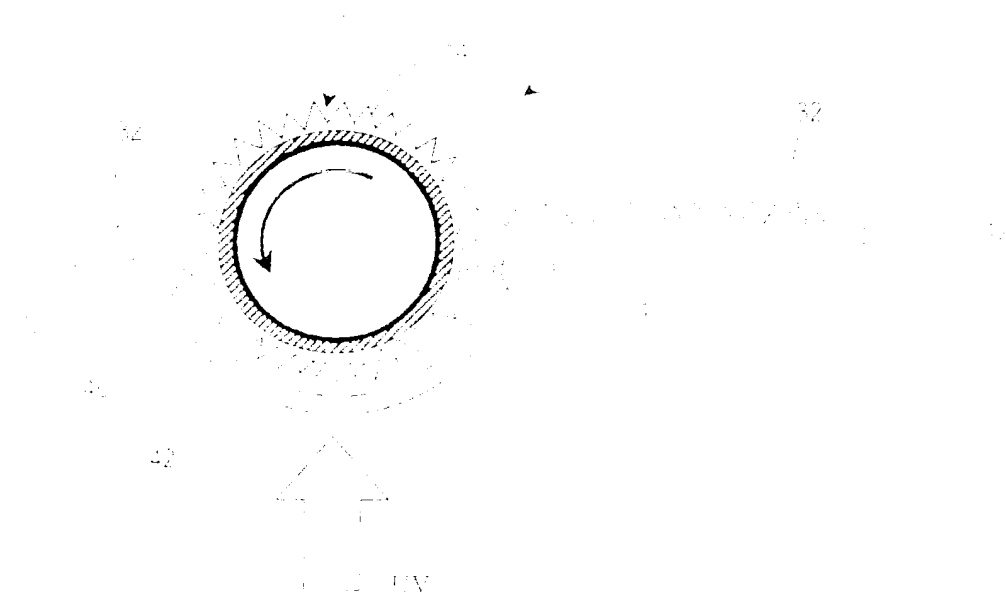


圖 14

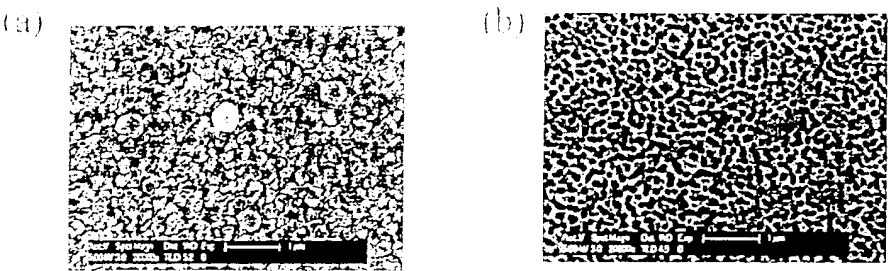


圖 15

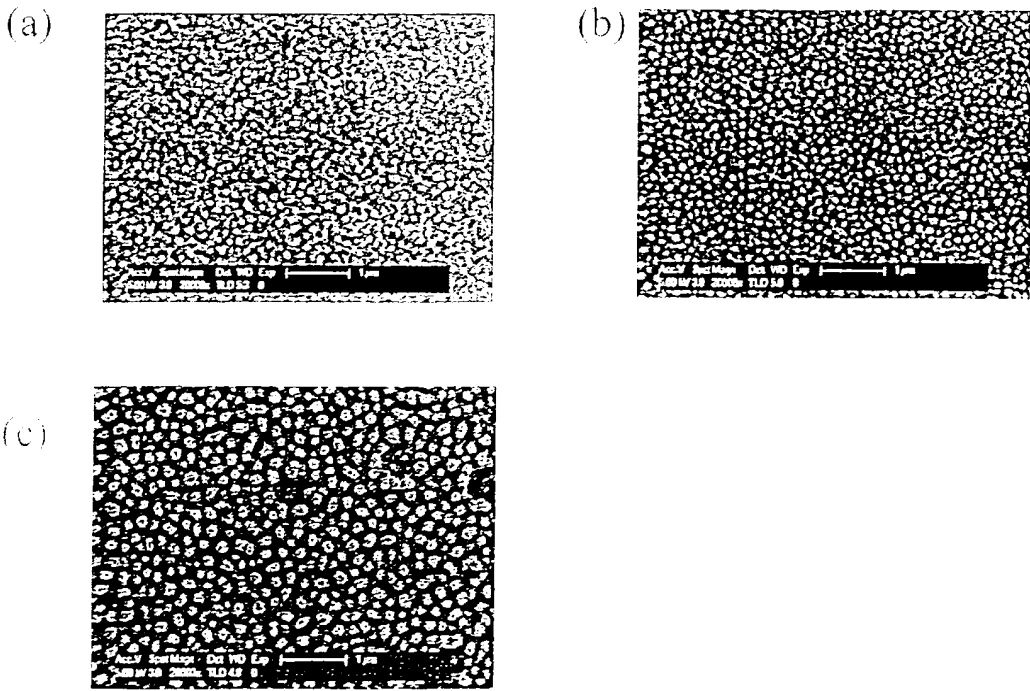


圖 16

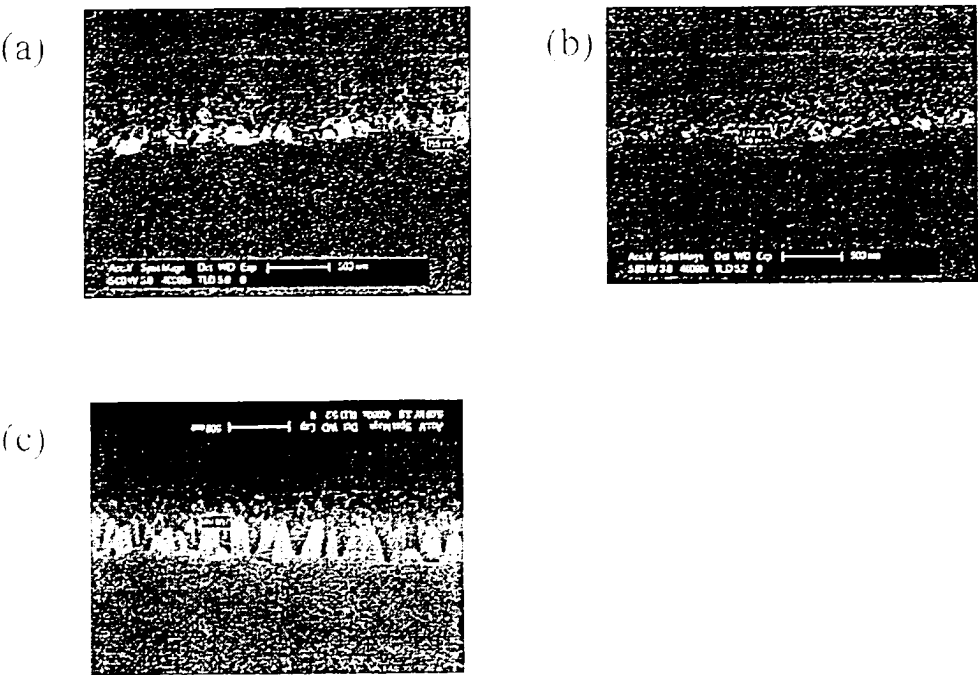


圖 17

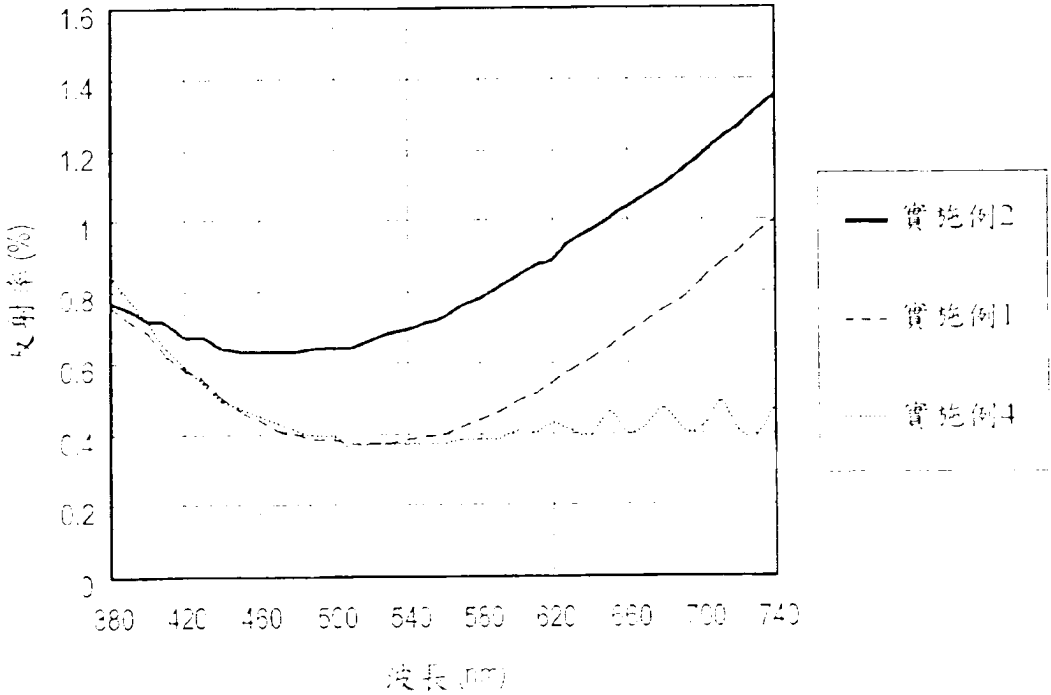


圖 18

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	模 具 基 材
12	鋁 基 材
14	多 孔 氧 化 鋁 層
14p	孔 隙
18	鋁 膜
18s	鋁 膜 之 表 面
100	模 具

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

七、申請專利範圍：

103年4月7日 修正
對照頁(本)

1. 一種模具之製造方法，其係於表面具有多孔氧化鋁層之模具之製造方法，且其包括以下步驟：

(a)準備模具基材之步驟，該模具基材具有金屬製之基材、設置於上述金屬製之基材之表面之無機材料層、及堆積於上述無機材料層上之純度為99.99質量%以上之鋁膜；

(b)於上述步驟(a)之後，對上述鋁膜之表面進行陽極氧化，藉此形成具有複數個微細之凹部之多孔氧化鋁層之步驟；及

(c)於上述步驟(b)之後，使上述多孔氧化鋁層與蝕刻液接觸，藉此使上述多孔氧化鋁層之上述複數個微細之凹部擴大之步驟。

2. 如請求項1之模具之製造方法，其中上述金屬製之基材為鋁基材。
3. 如請求項1或2之模具之製造方法，其中上述步驟(b)包括以下步驟：於上述鋁膜中存在晶粒間空隙、上述無機材料層中存在針孔、且上述晶粒間空隙與上述針孔於厚度方向上重疊之情形時，對上述金屬製之基材之上述表面中的存在於上述晶粒間空隙及上述針孔下之部分進行陽極氧化，藉此於上述部分形成陽極氧化膜之步驟。
4. 如請求項1或2之模具之製造方法，其中上述無機材料層之厚度為500 nm以上。
5. 如請求項1或2之模具之製造方法，其中上述金屬製之基

材之表面係實施有車刀磨削。

6. 如請求項1或2之模具之製造方法，其中上述金屬製之基材為圓筒狀。
7. 如請求項1或2之模具之製造方法，其中上述多孔氧化鋁層具有自表面之法線方向觀察時之二維大小為50 nm以上且未滿500 nm之複數個凹部；

且上述模具之製造方法進而包括(d)於上述步驟(c)之後，進一步進行陽極氧化，藉此使上述複數個微細之凹部成長之步驟；

於上述步驟(d)之後，進一步進行上述步驟(c)及(d)。

8. 一種模具，其係藉由請求項1至7中任一項之製造方法而製作者，且

其具有於表面具有反轉之蛾眼構造之多孔氧化鋁層，該多孔氧化鋁層具有自表面之法線方向觀察時之二維大小為50 nm以上且未滿500 nm之複數個微細之凹部。

9. 一種抗反射膜之製造方法，其包括以下步驟：

準備請求項8之模具、及被加工物之步驟；及

於在上述模具與上述被加工物之表面之間賦予有紫外線硬化樹脂之狀態下，對上述紫外線硬化樹脂照射紫外線，藉此使上述紫外線硬化樹脂硬化之步驟。