

(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
2018年12月27日(27.12.2018)



(10) 国際公開番号

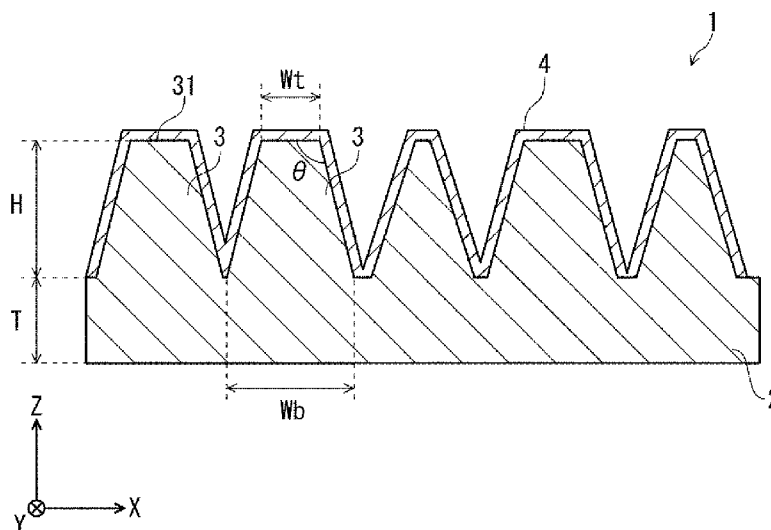
WO 2018/235707 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 1/118 (2015.01) *C03C 17/42* (2006.01)
B32B 3/30 (2006.01) *G02B 1/18* (2015.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/022671
- (22) 国際出願日: 2018年6月14日(14.06.2018)
- (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 2017-121556 2017年6月21日(21.06.2017) JP
- (71) 出願人: ミ ツ ミ 電 機 株 式 会 社 (MITSUMI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2068567 東京都多摩市鶴牧2丁目11番地2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 八 木 勇 一 (YATSUKI, Yuichi); 〒2068567 東京都多摩市鶴牧2丁目11番地
- 2 ミ ツ ミ 電 機 株 式 会 社 内 Tokyo (JP). 三 谷 勇 太 (MITANI, Yuta); 〒2068567 東京都多摩市鶴牧2丁目11番地2 ミ ツ ミ 電 機 株 式 会 社 内 Tokyo (JP). 宮 武 真 美 (MIYATAKE, Mami); 〒2068567 東京都多摩市鶴牧2丁目11番地2 ミ ツ ミ 電 機 株 式 会 社 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 朝 比 一 夫, 外 (ASAHI, Kazuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目18番9号 西新橋ノアビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: WATER-REPELLANT ANTIREFLECTION STRUCTURAL BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING WATER-REPELLANT ANTIREFLECTION STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: 撥水性反射防止構造体および撥水性反射防止構造体の製造方法

[図2]



(57) Abstract: This water-repellant antireflection structural body 1 is provided with: a base part 2; a plurality of truncated cone protrusions 3 formed on the surface of the base part 2 and having flat parts 31 on the tip sides; and a water-repellant layer 4 provided so as to cover the plurality of truncated cone protrusions 3. The occupancy ratio of the flat parts 31 of the plurality of truncated cone protrusions 3 is 6-40% with respect to the surface of the base part 2 as seen in a plan view, and the average value of the widths of the flat parts 31 on the plurality of truncated cone protrusions 3 is 12-100 nm.

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), 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))

(57) 要約: 撥水性反射防止構造体 1 は、基部 2 と、基部 2 の表面上に形成され、先端側に平坦部 31 を有する複数の錐台状凸部 3 と、複数の錐台状凸部 3 を覆うよう設けられた撥水層 4 とを備え、平面視において、基部 2 の表面に対する複数の錐台状凸部 3 の平坦部 31 の占有率は、6 ~ 40% であり、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 31 の幅の平均値は、12 ~ 100 nm である。

明 細 書

発明の名称：

撥水性反射防止構造体および撥水性反射防止構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、一般に、撥水性反射防止構造体および撥水性反射防止構造体の製造方法に関し、より具体的には、基部と、基部の表面に形成された複数の錐台状凸部と、複数の錐台状凸部を覆うように設けられた撥水層とを含む撥水性反射防止構造体および該撥水性反射防止構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、光の表面反射を少なくするとともに、表面に対する水、油、汚れ等の付着を防止するために、レンズやミラー等の光学部品の表面、自動車のフロントガラスやリアウィンドウ等の表面、携帯電話、液晶ディスプレイ等の表示装置のスクリーンの表面に、撥水性反射防止構造体を設ける技術が知られている。

[0003] 例えば、特許文献1は、基部と、基部の表面に形成された複数の円錐体状凸部と、複数の円錐体状凸部を覆うように設けられた撥水層とを含む撥水性反射防止構造体を開示している。特許文献1の基部および複数の円錐体状凸部は、透明材料から構成されている。また、複数の円錐体状凸部のそれぞれの底面の径は、光の波長以下であり、さらに、複数の円錐体状凸部は、光の波長以下のピッチで配置されている。これにより、撥水性反射防止構造体の表面において、円錐体状凸部の材料の屈折率と、円錐体状凸部間の空気の屈折率が平均化され、撥水性反射防止構造体の見かけ上の屈折率が低下し、反射率が低下する。

[0004] また、複数の円錐体状凸部間に空気が含まれることで、撥水性反射防止構造体の表面において、空気と水との界面ができる。複数の円錐体状凸部の形成による表面積の増大効果と、隣接する円錐体状凸部間における空気の閉じ込め効果とによって、円錐体状凸部の材料自体の撥水性をはるかに超える撥

水性を実現することができる。このような効果は、蓮の葉効果（L o t u s E f f e c t）として知られている。

[0005] さらに、複数の円錐体状凸部の表面に撥水性を有する撥水層を設けることで、撥水性反射防止構造体の表面エネルギーがさらに低減する（撥水性反射防止構造体の表面張力がさらに増大する）ため、撥水性反射防止構造体の撥水性がさらに向上する。

[0006] このように、従来の撥水性反射防止構造体においては、基部の表面上に微細な円錐体状凸部を複数形成し、さらに、複数の円錐体状凸部を覆うよう撥水層を設けることにより、撥水性反射防止構造体の低反射化と高撥水化を可能にしている。しかしながら、このような従来の撥水性反射防止構造体においては、複数の円錐体状凸部の先端部が細くとがっている。この場合、従来の撥水性反射防止構造体に対して任意の物体が接触した場合、複数の円錐体状凸部のそれぞれの先端部に加えられる単位面積当たりの荷重が大きくなるため、従来の撥水性反射防止構造体は、摩耗に対する耐久力が低い。

[0007] そのため、例えば、撥水性反射防止構造体の表面上に付着した水、油、汚れ等を拭き取るために布、タワシ、スポンジ等の任意の物体が撥水性反射防止構造体の表面に接触した場合、複数の円錐体状凸部の先端部が破損、折れ曲がり等してしまう。この結果、撥水性反射防止構造体に対する摩耗があった場合に、撥水性反射防止構造体の低反射性と高撥水性を維持することが困難である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-42714号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記従来の問題点を鑑みたものであり、その目的は、高い低反射性と高撥水性を維持したまま、摩耗に対する優れた耐久性を有する撥水性

反射防止構造体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] このような目的は、以下の（１）～（９）の本発明により達成される。

（１）基部と、

前記基部の表面上に形成され、先端側に平坦部を有する複数の錐台状凸部と、

前記複数の錐台状凸部を覆うよう設けられた撥水層とを備え、

平面視において、前記基部の前記表面に対する前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の占有率は、６～４０％であり、

前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の幅の平均値は、１２～１００ｎｍであることを特徴とする撥水性反射防止構造体。

[0011] （２）前記複数の錐台状凸部のそれぞれの前記平坦部と側面とのなす角度の平均値が９０～１２０°である上記（１）に記載の撥水性反射防止構造体。

[0012] （３）前記撥水性反射防止構造体は、前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の前記幅の最小値が５ｎｍ以上となるよう構成されている上記（１）または（２）に記載の撥水性反射防止構造体。

[0013] （４）前記撥水性反射防止構造体は、前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の前記幅の最大値が１５０ｎｍ以下となるよう構成されている上記（１）ないし（３）のいずれかに記載の撥水性反射防止構造体。

[0014] （５）前記撥水性反射防止構造体は、前記撥水性反射防止構造体の任意の縦断面図において、前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の前記幅の合計値が、前記基部の幅の６～４０％となるよう構成されている上記（１）ないし（４）のいずれかに記載の撥水性反射防止構造体。

[0015] （６）前記基部の前記表面上において、前記平坦部の前記幅がそれぞれ異なる前記複数の錐台状凸部がランダムに並んでいる上記（１）ないし（５）のいずれかに記載の撥水性反射防止構造体。

[0016] （７）前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の前記幅のばらつきの標準偏差

は、5～30である上記（6）に記載の撥水性反射防止構造体。

[0017] （8）前記基部および前記複数の錐台状凸部は、屈折率が1.3～2.5の無機透明材料から構成されている上記（1）ないし（7）のいずれかに記載の撥水性反射防止構造体。

[0018] （9）基板の表面上に、透明材料から構成される基部を形成する工程と、スパッタリング法により、前記基部の表面上に所定のピッチを有するパターンマスクを形成する工程と、

前記表面上に前記パターンマスクが形成された前記基部に対して、エッチング加工を施すことにより、先端側に平坦部を有する複数の錐台状凸部を前記基部の前記表面上に形成する工程と、

前記基部の前記表面上の前記複数の錐台状凸部を覆うよう撥水層を形成する工程と、を含み、

平面視において、前記基部の前記表面に対する前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の占有率は、6～40%であり、

前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の幅の平均値は、12～100nmであることを特徴とする撥水性反射防止構造体の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、基部と、基部の表面に形成された複数の錐台状凸部と、複数の錐台状凸部を覆うように設けられた撥水層とを含む撥水性反射防止構造体を得ることができる。このような撥水性反射防止構造体では、平面視において、基部の表面に対する複数の錐台状凸部の平坦部の占有率は、6～40%であり、かつ、複数の錐台状凸部の平坦部の幅の平均値は、12～100nmである。

[0020] このような構成により、本発明の撥水性反射防止構造体に対して、布、タワシ、スポンジ等の任意の物体が接触した場合、任意の物体に対する複数の錐台状凸部のそれぞれの先端側（平坦部）の接触面積が増大し、複数の錐台状凸部のそれぞれに対する単位面積当たりの荷重が減少する。そのため、複数の錐台状凸部のそれぞれが破損または折れ曲がりにくい。したがって、本

発明によれば、高い低反射性と高撥水性を維持したまま、摩耗に対する優れた耐久性を有する撥水性反射防止構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明に係る撥水性反射防止構造体の外観を示す斜視図である。

[図2]図2は、図1に示す撥水性反射防止構造体の任意の位置の縦断面図である。

[図3]図3は、本発明に係る撥水性反射防止構造体の製造方法を示すフローチャートである。

[図4]図4は、図3に示す撥水性反射防止構造体の製造方法の各工程を説明するための図である。図4（a）は、基板を用意する工程を示している。図4（b）は、基板の一方の表面上に無機透明材料から構成される基部を形成する工程を示している。図4（c）は、加熱スパッタリング法により、基部の表面上に島状のパターンマスクを形成する工程を示している。図4（d）は、表面上にパターンマスクが形成された基部に対してエッチング加工を施し、基部の表面上に複数の錐台状凸部を形成する工程を示している。図4（e）は、基部の表面上の複数の錐台状凸部を覆う撥水層を形成する工程を示している。

[図5]図5は、図3に示す撥水性反射防止構造体の製造方法における基部の一方の表面を示す電子顕微鏡写真である。図5（a）は、基部の表面上に形成されたパターンマスクの電子顕微鏡写真である。図5（b）は、基部の表面上に形成された複数の錐台状凸部の電子顕微鏡写真である。図5（c）は、基部の表面上に形成された複数の錐台状凸部のTEM（透過型電子顕微鏡）写真である。

[図6]図6は、各実施例、比較例および参考例における波長380～780nmの光の反射率の変化を示すグラフである。

[図7]図7は、各実施例における、摩耗による水滴の接触角の変化を示すグラフである。

[図8]図8は、比較例および参考例における、摩耗による水滴の接触角の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の撥水性反射防止構造体および撥水性反射防止構造体の製造方法を、添付図面に示す好適な実施形態に基づいて、説明する。なお、以下で参照する各図は、本発明の説明のために用意された模式的な図であり、例えば、図面に示された各構成要素の寸法（長さ、幅、厚さ等）は、必ずしも実際の寸法を反映したものではない。

[0023] [撥水性反射防止構造体]

最初に図1および図2を参照して、本発明の撥水性反射防止構造体について説明する。図1は、本発明に係る撥水性反射防止構造体の外観を示す斜視図である。図2は、図1に示す撥水性反射防止構造体の任意の位置の縦断面図である。

[0024] 図1および図2に示す本発明の撥水性反射防止構造体1は、基部2と、基部2の一方の表面上に形成され、先端側に平坦部31を有する複数の錐台状凸部（錐台状ピラー）3と、複数の錐台状凸部3を覆うよう設けられた撥水層4とを備えている。

[0025] 撥水性反射防止構造体1は、複数の錐台状凸部3から構成される微細凹凸構造と、複数の錐台状凸部3を覆うように形成された撥水層4により、高い低反射性と高い撥水性を実現している。

[0026] また、複数の錐台状凸部3の先端側には平坦部31が形成されている。このような構成により、基部上に先端側が鋭利に尖った錐体状凸部が複数形成されている従来の撥水性反射防止構造体と比較して、撥水性反射防止構造体1に対して布、タワシ、スポンジ等の任意の物体が接触した場合、任意の物体に対する複数の錐台状凸部3のそれぞれの先端側（平坦部31）の接触面積が増大し、複数の錐台状凸部3のそれぞれに対する単位面積当たりの荷重が減少する。そのため、本発明の撥水性反射防止構造体1においては、複数の錐台状凸部3のそれぞれが破損または折れ曲がりにくい。したがって、撥

水性反射防止構造体 1 の高い低反射性と高撥水性を維持したまま、撥水性反射防止構造体 1 の摩耗に対する耐久性を向上させることができる。

[0027] 図 2 に示すように、基部 2 と複数の錐台状凸部 3 とは一体的に形成されている。また、基部 2 および複数の錐台状凸部 3 は、同じ種類の無機透明材料で構成されている。基部 2 および複数の錐台状凸部 3 を構成する無機透明材料としては、空気の屈折率を 1 とし、空気の光透過率を 100% としたとき、1.3~2.5 の屈折率と、70% 以上の可視光線透過率を有する無機透明材料が用いられる。

[0028] このような無機透明材料としては、酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化チタン (TiO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、窒化ケイ素 (Si_3N_4) 等が挙げられ、これらの中でも、耐熱性およびコストの観点から酸化ケイ素または窒化ケイ素を用いて、基部 2 および複数の錐台状凸部 3 を構成することが好ましい。

[0029] 基部 2 は、上述の無機透明材料から構成された板状部材である。基部 2 の厚さ T は、特に限定されないが、例えば、100~500 nm 程度である。基部 2 の厚さ T が上記下限値未満であると、撥水性反射防止構造体 1 の強度が不足する場合があります、基部 2 の厚さ T が上記上限値を上回ると、撥水性反射防止構造体 1 全体の厚さおよび重量が必要以上に増加してしまう場合がある。

[0030] 基部 2 の一方の表面側には複数の錐台状凸部 3 が一体的に形成されており、基部 2 の他方の表面側は略平坦になっている。複数の錐台状凸部 3 のそれぞれは、基端部が基部 2 の一方の表面と一体的に形成されており、先端側に平坦部 31 を有する錐台状形状を有している。ここでいう錐台状形状とは、図 2 に示されているような縦断面図で見たときに、基端側から先端側に向かって幅が漸減し、その先端側に平坦部 31 が形成されている形状を意味する。そのため、各錐台状凸部 3 の基端部の幅 W_b は、先端側の平坦部 31 の幅 W_t よりも大きくなっている。

[0031] なお、各錐台状凸部 3 の錐台状形状は、数学的に厳密な錐台状形状に限定

されず、実際の製造時における誤差バラつきを含んだ略錐台形状であってもよい。例えば、錐台状凸部 3 の錐台状凸部は、錐台の稜部を丸めた形状を有していてもよい。

[0032] また、錐台状凸部 3 の先端側に形成されている平坦部 3 1 は、厳密な平坦面だけに限られず、実質的に平坦と見なせる範囲の大きい曲率半径で湾曲していてもよいし、本発明の効果に影響を与えない範囲で微小な凹凸を有していてもよい。

[0033] なお、錐台状凸部 3 の錐台形状は、円錐台形状、または、三角錐台形状および六角錐台形状などの角錐台形状である。錐台状凸部 3 の各高さの幅は、錐台状凸部 3 の各高さの水平断面形状が円形または略円形である場合（すなわち、錐台状凸部 3 が円錐台形状を有している場合）には、その円形または略円形の直径が錐台状凸部 3 の各高さの幅である。錐台状凸部 3 の各高さの水平断面形状が多角形または略多角形である場合（すなわち、錐台状凸部 3 が角錐台形状を有している場合）には、その多角形または略多角形に外接する円の直径が錐台状凸部 3 の各高さの幅である。また、錐台状凸部 3 の各高さの水平断面形状が不定形である場合には、その断面形状における最大の差し渡し径が錐台状凸部 3 の各高さの幅である。

[0034] したがって、本明細書において、「錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t 」との文言は、錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 を平面視したときに（すなわち、錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の平面形状を見たときに）、平坦部 3 1 が円形または略円形形状を有している場合、円形または略円形形状の直径が錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t である。また、平坦部 3 1 が多角形形状を有している場合、その多角形または略多角形に外接する円の直径が錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t である。また、平坦部 3 1 が不定形状を有している場合、不定形状の最大の差し渡し径が錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t である。「錐台状凸部 3 の基端部の幅 W_b 」についても同様である。

[0035] なお、本発明の撥水性反射防止構造体 1 において、複数の錐台状凸部 3 のそれぞれは、完全に一様な錐台形状を有していない。すなわち、錐台状凸

部 3 の形状において、基端部から先端側の平坦部 3 1 までの高さ H を除き、基端部の幅 W_b (面積)、先端側の平坦部 3 1 の幅 W_t (面積)、および錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 と側面とが成す角度 θ は、ばらつきを有している。本発明の撥水性反射防止構造体 1 においては、このような形状にばらつきを有する複数の錐台状凸部 3 が基部 2 の一方の表面上にランダムに配置されている。

[0036] 各錐台状凸部 3 の高さ H は、略一定である。また、複数の錐台状凸部 3 の基端部の幅 W_b の平均値は、可視光線の波長以下、具体的には、 $50 \sim 380 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $100 \sim 250 \text{ nm}$ であることがより好ましい。複数の錐台状凸部 3 の基端部の幅 W_b の平均値が上記下限値未満であると、錐台状凸部 3 の強度が十分に得られない場合があり、複数の錐台状凸部 3 の基端部の幅 W_b の平均値が上記上限値を上回ると、複数の錐台状凸部 3 による光の拡散や回折が発生して、撥水性反射防止構造体 1 の光の反射率が上昇してしまう場合がある。また、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t の平均値は、 $12 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $15 \sim 25 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

[0037] 各錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t (面積) が小さい場合、各錐台状凸部 3 の先端側はより尖っていることになる。この場合、撥水性反射防止構造体 1 の低反射性および撥水性は向上する。また、この場合、撥水性反射防止構造体 1 に対して布、タワシ、スポンジ等の任意の物体が接触した場合、任意の物体に対する各錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の接触面積が小さくなり、複数の錐台状凸部 3 のそれぞれに対する単位面積当たりの荷重が大きくなる。そのため、撥水性反射防止構造体 1 の摩耗に対する耐久力が低下する。

[0038] 一方、各錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t (面積) が大きい場合、各錐台状凸部 3 の先端側はより平坦となる。この場合、撥水性反射防止構造体 1 の低反射性および撥水性は低下する。また、この場合、撥水性反射防止構造体 1 に対して布、タワシ、スポンジ等の任意の物体が接触した場合、任意の物体に対する各錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の接触面積が大きくなり、複数の

錐台状凸部 3 のそれぞれに対する単位面積当たりの荷重が小さくなる。そのため、撥水性反射防止構造体 1 の摩耗に対する耐久力が向上する。

[0039] このように、各錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t は、撥水性反射防止構造体 1 の低反射性および撥水性、並びに、摩耗に対する耐久力に大きく影響するパラメーターである。例えば、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t の平均値が上記下限値未満であると、撥水性反射防止構造体 1 の低反射性および撥水性は優れたものとなるが、撥水性反射防止構造体 1 の摩耗に対する耐久性が不十分となってしまう。一方、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t の平均値が上記上限値を上回ると、撥水性反射防止構造体 1 の摩耗に対する耐久性は優れたものとなるが、撥水性反射防止構造体 1 の低反射性および撥水性が不十分となってしまう。

[0040] このような理由により、本発明においては、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t の平均値が上述の範囲内とされている。これにより、撥水性反射防止構造体 1 の高い低反射性と高い撥水性を維持したまま、撥水性反射防止構造体 1 の摩耗に対する耐久性を向上させることができる。

[0041] また、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t の最大値は、150 nm 以下であることが好ましく、50 nm 以下であることがより好ましい。平坦部 3 1 の幅 W_t が上記上限値を上回る場合、そのような平坦部 3 1 を有する錐台状凸部 3 の撥水性反射防止構造体 1 の低反射性および撥水性向上に対する寄与が小さくなる。一方、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t の最小値は、5 nm 以上であることが好ましく、10 nm 以上であることがより好ましい。平坦部 3 1 の幅 W_t が上記最小値を下回る場合、そのような平坦部 3 1 を有する錐台状凸部 3 の撥水性反射防止構造体 1 の摩耗に対する耐久性向上に対する寄与が小さくなる。

[0042] また、平面視において、基部 2 の一方の表面に対する複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の占有率（換言すれば、平面視において、基部 2 の一方の表面の面積に対する複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の面積の合計の割合）は、6～40%であることが好ましく、8～12%であることがより好ましい。

複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の占有率が上記下限値未満であると、撥水性反射防止構造体 1 の摩耗に対する耐久力の向上効果が得られない。一方、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の占有率が上記上限値を上回ると、撥水性反射防止構造体 1 の低反射性および撥水性が著しく低下してしまう。

[0043] また、隣接する錐台状凸部 3 の中心間の離間距離の平均値は、特に限定されないが、例えば、50～350 nm であることが好ましく、100～250 nm であることがより好ましい。また、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t のばらつきの標準偏差は、特に限定されないが、例えば、5～30 であることが好ましく、6～12 であることがより好ましく、7～10 であることがさらに好ましい。

[0044] 上述のように、各錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t (面積) は、撥水性反射防止構造体 1 の低反射性および撥水性、並びに、摩耗に対する耐久力に大きな影響を与える。また、本発明の撥水性反射防止構造体 1 において、基部 2 の一方の表面上において、先端側の平坦部 3 1 の幅 W_t (または面積) がそれぞれ異なる錐台状凸部 3 がランダムに並んでいる。このような構造により、本発明の撥水性反射防止構造体 1 において、低反射性および撥水性が比較的低く、かつ、摩耗に対する耐久力が比較的高い部分と、低反射性および撥水性が比較的高く、かつ、摩耗に対する耐久力が比較的低い部分とがランダムに混在することになる。その結果、撥水性反射防止構造体 1 全体の性能として、高い低反射性および高い撥水性と、摩耗に対する高い耐久力とを実現することができる。

[0045] また、上述のように、本発明の撥水性反射防止構造体 1 において、基部 2 の一方の表面上において、先端側の平坦部 3 1 の幅 W_t (または面積) がそれぞれ異なる錐台状凸部 3 がランダムに並んでいる。そのため、撥水性反射防止構造体 1 の任意 (いずれ) の縦断面図においても、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t の合計値は、基部 2 の一方の表面の幅の 6～40%、より具体的には、8～12% となっている。

[0046] 例えば、撥水性反射防止構造体 1 のある特定の縦断面図において、複数の

錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t の合計値が上記範囲を外れている場合には、その特定の縦断面図を取得するための切断線の方角（直線領域）において、低反射性、撥水性、および摩耗に対する耐久力が低下してしまう。

[0047] 本発明の撥水性反射防止構造体 1 においては、基部 2 の一方の表面上において、平坦部 3 1 の幅 W_t （または面積）がそれぞれ異なる錐台状凸部 3 がランダムに並んでおり、さらに、撥水性反射防止構造体 1 の任意（いずれ）の縦断面図においても、複数の錐台状凸部 3 の平坦部 3 1 の幅 W_t の合計値が上記範囲内にある。そのため、本発明の撥水性反射防止構造体 1 は、いずれの方角（直線領域）に対しても、高い低反射性および高い撥水性、および摩耗に対する高い耐久力を有している。

[0048] また、複数の錐台状凸部 3 のそれぞれの平坦部 3 1 と側面とが成す角度 θ の平均値は、特に限定されないが、例えば、 $90 \sim 120^\circ$ であることが好ましく、 $100 \sim 110^\circ$ であることがより好ましい。複数の錐台状凸部 3 のそれぞれの平坦部 3 1 と側面とが成す角度 θ の平均値が上述の範囲を外れると、撥水性反射防止構造体 1 の低反射化効果および高撥水化効果が低減してしまう場合がある。また、複数の錐台状凸部 3 のそれぞれの平坦部 3 1 と側面とが成す角度 θ のばらつきの標準偏差は、 $4 \sim 6$ であることが好ましい。

[0049] 撥水層 4 は、複数の錐台状凸部 3 を覆うよう設けられており、撥水性反射防止構造体 1 の表面エネルギーを低下させ（撥水性反射防止構造体 1 の表面張力を増大させ）、撥水性反射防止構造体 1 の撥水性を向上させる機能を有する。

[0050] 撥水層 4 は、平滑な面に塗布した場合、水滴に対する接触角が 90° 以上の撥水性材料で構成されている。このような撥水性材料としては、ケイ素を含有する化合物（シランカップリング剤）が挙げられ、特に、含フッ素シラン化合物を、撥水層 4 用の撥水性材料として用いることが好ましく、市販のシラン化合物および含フッ素シラン化合物を広く用いることができる。

[0051] 撥水層 4 の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $3 \sim 50 \text{ nm}$ であるこ

とが好ましく、5～10nmであることがより好ましい。撥水層4の厚さが上記下限値未満であると、十分な膜厚均一性を維持することができず、撥水性反射防止構造体1の撥水性の向上効果が十分に得られない場合がある。一方、撥水層4の厚さが上記上限値を超えると、錐台状凸部3に対して撥水層4の占める割合が大きくなり、複数の錐台状凸部3間の隙間が撥水層4によって埋められてしまい、撥水性反射防止構造体1の低反射化効果が阻害されてしまう場合がある。

[0052] ここまで詳述したように、本発明の撥水性反射防止構造体1においては、基部2の一方の表面に複数の錐台状凸部3が形成されており、かつ、反射防止構造体1の平面視において、基部2の一方の表面に対する複数の錐台状凸部3の平坦部31の占有率は、6～40%であり、かつ、複数の錐台状凸部3の平坦部31の幅の平均値は、12～100nmである。

[0053] このような構成により、本発明の撥水性反射防止構造体1に対して任意の物体が接触した場合の任意の物体に対する複数の錐台状凸部3のそれぞれの先端側（平坦部31）の接触面積が増大し、複数の錐台状凸部3のそれぞれに対する単位面積当たりの荷重が減少する。そのため、複数の錐台状凸部3のそれぞれが破損または折れ曲がりにくい。したがって、本発明によれば、高い低反射性と高い撥水性を維持したまま、摩耗に対する優れた耐久性を有する撥水性反射防止構造体1を提供することができる。

[0054] [応用例]

本発明の撥水性反射防止構造体1の応用例としては、基板と、基板の少なくとも一方の表面側に設けられた撥水性反射防止構造体1とを備える反射防止部品や撥水性部品を挙げることができる。

[0055] 例えば、レンズやミラー等の光学部品の表面、自動車のフロントガラスやリアウィンドウ等の表面、携帯電話、液晶ディスプレイ等の表示装置のスクリーンの表面のような反射防止機能を必要とし、かつ、水、油、汚れ等の付着の恐れがある表面上に本発明の撥水性反射防止構造体1を設けることができる。

[0056] また、基板の代わりにベースフィルムを用い、ベースフィルム上に本発明の撥水性反射防止構造体 1 を形成し、撥水性反射防止膜を得ることもできる。

[0057] [製造方法]

次に、図 3～図 5 を参照して、本発明の撥水性反射防止構造体の製造方法について詳述する。図 3 は、本発明に係る撥水性反射防止構造体の製造方法を示すフローチャートである。図 4 は、図 3 に示す撥水性反射防止構造体の製造方法の各工程を説明するための図である。図 5 は、図 3 に示す撥水性反射防止構造体の製造方法における基部の一方の表面を示す電子顕微鏡写真である。

[0058] 図 3 に示すように、本発明の撥水性反射防止構造体 1 の製造方法 S 1 0 0 は、板状の基板 1 0 上に、基部 2 を形成する工程 S 1 1 0 と、基部 2 の一方の表面上に複数の錐台状凸部 3 を形成する工程 S 1 2 0 と、複数の錐台状凸部 3 を覆うように撥水層 4 を形成する工程 S 1 3 0 とを含む。

[0059] 工程 S 1 1 0 において、最初に、図 4 (a) に示すように、基板 1 0 が用意される。基板 1 0 は、ガラス材料、金属材料、耐熱性プラスチック材料等の耐熱性材料から構成され、撥水性反射防止構造体 1 を形成するためのベースとして機能する。

[0060] なお、図示の形態において、基板 1 0 の上側の表面は、平坦または略平坦であるが、本発明はこれに限られない。例えば、基板 1 0 の上側の表面は、曲面であってよい。以下、説明のため、基板 1 0 の上側の表面は、略平坦であるものとして説明するが、基板 1 0 の上側の表面が曲面であるような形態も本発明の範囲内である。

[0061] 次に、図 4 (b) に示すように、基板 1 0 の一方の表面上に、上述の無機透明材料から構成される基部 2 が形成される。基板 1 0 の一方の表面上に基部 2 を形成する方法は、特に限定されず、例えば、スパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法 (Physical Vapor Deposition)、プラズマ CVD 法、ALD (Atomic L

ayer Deposition)などの化学気相成長法 (Chemical Vapor deposition) 等が挙げられる。

[0062] 工程S110において基板10上に形成される基部2の厚さは、上述した完成後の撥水性反射防止構造体1の基部2の厚さTおよび複数の錐台状凸部3の高さHを確保するため、約160nm以上となっている。

[0063] 基板10上に基部2が形成されると、次に、図4(c)に示すように、加熱スパッタリング法により、基部2の基板10と接していない側の表面上に、所定のピッチを有する島状のパターンマスク20が形成される。

[0064] 図5(a)には、工程S110において基部2の表面上に形成されたパターンマスク20の電子顕微鏡写真が示されている。図4(c)および図5(a)に示すように、パターンマスク20は、様々なサイズを有し、ランダムに配置された複数の不連続な島状物21から構成されており、不連続な島状物21の隙間から基部2の表面が部分的に露出している。

[0065] パターンマスク20の島状物21の構成材料としては、後述する複数の錐台状凸部3を形成するためのエッチング加工において、基部2の構成材料(上述の無機透明材料)よりも遅いエッチング速度を有する材料が用いられる。このような材料としては、アルミニウム(Al)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、スズ(Sn)、インジウム(In)、亜鉛(Zn)、銀(Ag)、金(Au)およびこれらの混合物等が挙げられる。

[0066] 工程S110において、基板10の表面上に形成されるパターンマスク20のピッチの平均値、すなわち、隣接する島状物21の離間距離の平均値は、好ましくは、30~150nmであり、より好ましくは、70~120nmである。また、基板10の表面上に形成されるパターンマスク20の厚さ(島状物21の厚さの平均値)は、好ましくは、3~50nmであり、より好ましくは、10~25nmである。

[0067] 工程S110におけるスパッタリング法においては、表面上に基部2が形成された基板10が配置されたチャンバー内に、電圧を印加することによりイオン化したアルゴンガスや窒素ガス等の不活性ガスを導入し、チャンバー

内に配置され、上述の島状物 21 の構成材料から構成されているスパッタリングターゲットに衝突させ、叩き出されたターゲットの原子を基部 2 の表面に積層することにより、パターンマスク 20 が基部 2 の表面に形成される。

[0068] スパッタリング法を実行する際におけるチャンバー内の到達真空度は、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であることがより好ましい。また、チャンバー内に導入される不活性ガスの圧力は、 $0.1 \sim 3.0 \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \text{ Pa}$ であることがより好ましい。また、不活性ガスの流量は、 $5 \sim 100 \text{ sccm}$ (standard cubic centimeter per minutes) であることが好ましく、 $10 \sim 30 \text{ sccm}$ であることがより好ましい。また、基部 2 の温度は、 $100 \sim 400^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。また、スパッタリング処理の処理時間は、 $0.5 \sim 10$ 分であることが好ましく、 $1 \sim 5$ 分であることがより好ましい。

[0069] このようなスパッタリング条件でスパッタリング法を実行することにより、上述のような厚さとピッチの平均値を有するパターンマスク 20 を、基部 2 の表面上に形成することができる。

[0070] 図 3 に戻り、工程 S110 において基部 2 の表面上にパターンマスク 20 が形成されると、製造方法 S100 は、工程 S120 に移行する。工程 S120 において、図 4 (d) に示すように、表面上にパターンマスク 20 が形成された基部 2 に対して、エッチング加工が施され、基部 2 の表面上に複数の錐台状凸部 3 が形成される。

[0071] 図 5 (b) には、工程 S120 において基部 2 の表面上に形成された複数の錐台状凸部 3 の電子顕微鏡写真が示されている。また、図 5 (c) には、工程 S120 において基部 2 の表面上に形成された複数の錐台状凸部 3 の TEM (透過型電子顕微鏡) 写真が示されている。図 5 (b) および図 5 (c) に示すように、複数の錐台状凸部 3 は、その先端側に平坦部 31 を有しており、さらに、基部 2 の一方の表面上において、先端側の平坦部 31 の幅 W

t（面積）がそれぞれ異なる錐台状凸部3がランダムに並んでいる。

[0072] このような複数の錐台状凸部3を形成するために、表面上にパターンマスク20が形成された基部2に対して施されるエッチング加工としては、反応性イオンエッチングを用いることができる。

[0073] 基部2の表面上に形成されたパターンマスク20の島状物21は、基部2の構成材料よりも低いエッチング速度を有する材料から構成されているので、パターンマスク20の島状物21間から露出する基部2の露出部分は、パターンマスク20の島状物21が配置されている部分よりも早い速度でエッチングされる。このエッチング速度の差により、基部2の高さの変動が生じ、その結果、基部2上に複数の錐台状凸部3が形成される。

[0074] 基部2の表面上において、パターンマスク20の島状物21が配置されている部分が錐台状凸部3の平坦部31となり、パターンマスク20の島状物21間から露出している基部2の露出部分のエッチング量が錐台状凸部3の高さHとなる。また、パターンマスク20の島状物21は、それぞれ異なるサイズを有しているので、形成される錐台状凸部3の平坦部31はそれぞれ異なる幅W t（面積）を有することになる。

[0075] 工程S120におけるエッチング加工においては、表面上にパターンマスク20が形成された基部2が配置されたチャンバー内にエッチングガスを導入し、エッチングガスに電圧を加えることによりエッチングガスをプラズマ化し、さらに基板10（基部2）が置かれた電極に高周波電圧を印加する。

[0076] これにより、基部2の表面およびパターンマスク20とプラズマとの間に電位差が生じ、プラズマ内のイオンが基部2の表面およびパターンマスク20に向けて加速され、基部2の表面およびパターンマスク20に衝突する。この際、基部2の表面およびパターンマスク20に対してエッチング加工が実行される。

[0077] このエッチング加工において用いられるエッチングガスとしては、アルゴン（Ar）、窒素（N₂）、六フッ化硫黄（SF₆）、四フッ化炭素（CF₄）、トリフルオロメタン（CHF₃）、ヘリウム（He）、クリプトン（Kr）

、ネオン（Ne）、およびこれらと酸素（O₂）との混合ガス等を用いることができる。

[0078] また、エッチング加工において、チャンバー内の到達真空度は、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ Paであることが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ Paであることがより好ましい。また、チャンバー内に導入されるエッチングガスの圧力は、 $1 \sim 10$ Paであることが好ましく、 $1 \sim 5$ Paであることがより好ましい。また、エッチングガスの流量は、 $10 \sim 100$ sccmであることが好ましく、 $30 \sim 60$ sccmであることがより好ましい。また、基部2の温度は、 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。また、エッチング加工の加工時間は、 $10 \sim 40$ 分であることが好ましく、 $10 \sim 20$ 分であることがより好ましい。

[0079] 図3に戻り、工程S120において基部2の表面上にパターンマスク20が形成されると、製造方法S100は、工程S130に移行する。工程S130において、図4（e）に示すように、基部2の表面上の複数の錐台状凸部3を覆うように撥水層4が形成される。

[0080] 工程S130においては、最初に、真空紫外線（Vacuum Ultra Violet）洗浄によって、基部2の表面上の複数の錐台状凸部3から不純物が除去される。その後、複数の錐台状凸部3の表面に対して撥水性材料を含む撥水剤を塗布した後、熱処理を施すことにより、撥水層4が形成される。撥水性材料を含む撥水剤を塗布する方法としては、スプレー塗布、バーコーター塗布、スピンドット塗布、浸漬塗布、ロールコート塗布等の通常のコーティング作業で用いられる方法を用いることができる。

[0081] この熱処理における加熱温度は、 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。また、加熱時間は、 $30 \sim 90$ 分であることが好ましく、 $50 \sim 70$ 分であることがより好ましい。

[0082] なお、工程S130において撥水層4を形成するための方法は、上述の塗布および加熱方法に限られず、複数の錐台状凸部3間の隙間を埋めてしまうことのない方法であれば任意の既知の成膜方法を用いることができる。

[0083] 工程 S 1 1 0 ～ S 1 3 0 を経ることにより、基板 1 0 上に、基部 2 と、基部 2 の表面上に形成され、先端側に平坦部 3 1 を有する複数の錐台状凸部 3 と、複数の錐台状凸部 3 を覆うよう設けられた撥水層 4 とを含む本発明の撥水性反射防止構造体 1 が形成される。

[0084] 以上、本発明に係る撥水性反射防止構造体および撥水性反射防止構造体の製造方法を図示の実施形態に基づいて説明したが、本発明は、これに限定されるものではない。本発明の各構成は、同様の機能を発揮し得る任意のものと置換することができ、あるいは、本発明の各構成に任意の構成のものを付加することができる。

[0085] 例えば、図 1 および図 2 に示された撥水性反射防止構造体 1 の層の数や種類は、説明のための例示にすぎず、本発明は必ずしもこれに限られない。本発明の原理および意図から逸脱しない範囲において、任意の層が追加若しくは組み合わされた様態も、本発明の範囲内である。

[0086] 例えば、撥水性反射防止構造体 1 は、光による劣化を防止するための紫外線吸収層、撥水性反射防止構造体 1 に対する衝撃を吸収するための衝撃吸収層等をさらに含んでもよい。

[0087] また、図 3 に示された製造方法 S 1 0 0 の工程の数や種類は、説明のための例示にすぎず、本発明は必ずしもこれに限られない。本発明の原理および意図から逸脱しない範囲において、任意の工程が、任意の目的で追加若しくは組み合され、または、任意の工程が削除される様態も、本発明の範囲内である。

実施例

[0088] 次に、図 6 ～図 8 を参照して、本発明を実施例、比較例および参考例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、各実施例、比較例および参考例で示される「%」は「重量%」を示す。

[0089] 図 6 は、各実施例、比較例および参考例における波長 3 8 0 ～ 7 8 0 n m の光の反射率の変化を示すグラフである。図 7 は、各実施例における、摩擦による水滴の接触角の変化を示すグラフである。図 8 は、比較例および参考

例における、摩耗による水滴の接触角の変化を示すグラフである。

[0090] (実施例 1)

基板 10 として、幅 2 cm、長さ 2 cm、厚さ 0.1 cm のガラスプレートを用意し、市販の成膜装置（富士アールアンドディー社製「FHS-280」）のチャンバー内に基板 10 を配置した。この成膜装置を用いて、基板 10 の表面上に酸化ケイ素（ SiO_2 ）から形成される基部 2 を形成した。基板 10 の表面上に形成された基部 2 の厚さは、400 nm であった。

[0091] 次に、表面上に基部 2 が形成された基板 10 を市販のスパッタリング装置（富士アールアンドディー社製「FHS-280」）のチャンバー内に配置した。本実施例では、スパッタリング装置において用いられる不活性ガスとして Ar を用い、スパッタリングターゲットとしてアルミニウムターゲットを用いた。

[0092] まず、スパッタリング装置のチャンバー内の真空到達度が 5×10^{-5} Pa になるまでチャンバー内を減圧し、その後、100 W の電力を不活性ガスに投入し、プラズマ化した不活性ガスを 0.4 Pa の圧力および 30 sccm の流入量でチャンバー内に導入し、基部 2 上にアルミニウムから構成されるパターンマスク 20（多数の島状物 21）を形成した。この際の基部 2 の温度は、300℃であり、スパッタリング処理の処理時間は、2分であった。基部 2 の表面上に形成されたパターンマスク 20 の厚さは、15 nm であり、パターンマスク 20 のピッチの平均値は、100 nm であった。

[0093] 次に、表面上にパターンマスク 20 が形成された基部 2 を有する基板 10 を市販のエッチング加工装置（サムコ株式会社製「RIE-200NL」）のチャンバー内に配置した。本実施例では、エッチング加工装置において用いられるエッチングガスとして CF_4 と O_2 の混合ガスを用いた。この混合ガスにおける O_2 の混合比率は、20% であった。

[0094] まず、エッチング加工装置のチャンバー内の真空到達度が 5×10^{-5} Pa になるまでチャンバー内を減圧し、その後、100 W の電力をエッチングガスに投入し、プラズマ化したエッチングガスを 3 Pa の圧力および 50 sccm の流入量でチャンバー内に導入し、パターンマスク 20 をエッチングした。

c mの流入量でチャンバー内に導入し、さらに、基板10（基部2）が置かれた電極に13.56MHzの高周波電圧を印加することにより、基部2の表面およびパターンマスク20に対してエッチング加工を実行し、基部2の表面上に複数の錐台状凸部3を形成した。この際の基部2の温度は、40℃であり、エッチング加工の加工時間は、15分であった。

[0095] 得られた錐台状凸部3の平坦部31の幅Wtに関するパラメーターは、以下の通りであった。

[0096] 平坦部31の幅Wtの平均値：21.6nm

平坦部31の幅Wtの最大値：38.5nm

平坦部31の幅Wtの最小値：5.8nm

平坦部31の幅Wtのばらつきの標準偏差：9.3272

平面視において、基部2の一方の表面に対する複数の錐台状凸部3の平坦部31の占有率：9.4%

[0097] 次に、このようにして得られた複数の錐台状凸部3の表面に対して、真空紫外線（VUV）洗浄を10分間施すことにより、錐台状凸部3の表面から不純物を除去した。その後、複数の錐台状凸部3の表面に市販の撥水剤（ハーベス社製「DS-5210TH」）を塗布し、100℃で60分加熱処理を加えて、撥水層4を形成した。得られた撥水層4の厚さは、5～10nmであった。

[0098] （実施例2）

エッチング加工における処理時間を13分に変更した以外は、前記実施例1と同様にして実施例2の撥水性反射防止構造体1を得た。

[0099] 実施例2の撥水性反射防止構造体1における錐台状凸部3の平坦部31の幅Wtに関するパラメーターは、以下の通りであった。

[0100] 平坦部31の幅Wtの平均値：23.5nm

平坦部31の幅Wtの最大値：36.5nm

平坦部31の幅Wtの最小値：11.2nm

平坦部31の幅Wtのばらつきの標準偏差：7.5749

平面視において、基部2の一方の表面に対する複数の錐台状凸部3の平坦部31の占有率：10.2%

[0101] 特に、実施例2の撥水性反射防止構造体1においては、平坦部31の幅 W_t の最小値が10nm以上となっていた。

[0102] (比較例)

スパッタリング処理における処理時間を3分に変更し、さらに、エッチング加工における処理時間を10.5分に変更した以外は、前記実施例1と同様にして比較例の撥水性反射防止構造体を得た。

[0103] 比較例の撥水性反射防止構造体における錐台状凸部の平坦部の幅に関するパラメーターは、以下の通りであった。

[0104] 平坦部の幅の平均値：10.7nm

平坦部の幅の最大値：23.1nm

平坦部の幅の最小値：5.8nm

平坦部の幅のばらつきの標準偏差：4.4442

平面視において、基部の一方の表面に対する複数の錐台状凸部の平坦部の占有率：5.0%

[0105] (参考例)

上述した実施例1におけるスパッタリング法およびエッチング加工に変えて、撥水性反射防止構造体を作成するために従来から一般的に実行されている転写型(スタンパ)を用いた方法を用いて基部上に複数の凸部を形成した点を除き、前記実施例1と同様にして参考例の撥水性反射防止構造体を得た。

[0106] 最初に、市販の電子線描画装置を用いて、転写型(スタンパ)の表面に、本発明の錐台状凸部3と同様の全体形状(高さ、幅)を有するものの、その先端部が鋭利に尖っている錐体状凸部に対応する錐体状凹部を、六方最密配列して形成する。なお、転写型上に形成された錐体状凹部の密度は、本発明の錐台状凸部3の密度と同様である。

[0107] 次に、基板の表面上に形成された基部を加熱等により溶融化または軟化さ

せ、溶融化または軟化した基部に対してこの転写型を押し当て、基部の表面上に六方最密配列された複数の錐体状凸部を形成した。

[0108] 次に、実施例 1 と同様にして、形成された複数の錐体状凸部を覆うように撥水層を形成し、基板上に参考例の撥水性反射防止構造体を得た。

[0109] このようにして得られた比較例の撥水性反射防止構造体における錐体状凸部の先端部の幅に関するパラメーターは、以下の通りであった。

[0110] 先端部の幅の平均値：3.0 nm

先端部の幅の最大値：5.0 nm

先端部の幅の最小値：2.0 nm

先端部の幅のばらつきの標準偏差：1.2792

平面視において、基部の一方の表面に対する複数の錐体状凸部の先端部の占有率：3.0%

[0111] [評価方法]

次に、各実施例、比較例および参考例の撥水性反射防止構造体の低反射性、撥水性、および摩耗に対する耐久性の測定方法を説明する。

[0112] 1. 低反射性

基板（ガラスプレート）上に基部（酸化ケイ素 S：厚さ 400 nm）を形成した状態の未加工試料の波長 380～780 nm の光の平均反射率を測定し、各実施例、比較例および参考例の撥水性反射防止構造体の波長 380～780 nm の光の平均反射率と比較した。その後、以下の基準に従い、波長 380～780 nm の光の平均反射率がどの程度低下したかで各実施例、比較例および参考例の撥水性反射防止構造体の低反射性を評価した。

[0113] ◎：波長 380～780 nm の光の平均反射率の低下量が 3% より大きい

○：波長 380～780 nm の光の平均反射率の低下量が 1.5～3%

×：波長 380～780 nm の光の平均反射率の低下量が 1.5% より小さい

[0114] 図 6 には、測定された未加工の試料と各実施例、比較例および参考例の撥水性反射防止構造体の波長 380～780 nm の光の反射率が示されている

。

[0115] 2. 撥水性

各実施例、比較例および参考例の撥水性反射防止構造体の表面に対する $10\mu\text{l}$ の水滴の初期接触角を測定し、以下の基準に従い、各実施例、比較例および参考例の撥水性反射防止構造体の撥水性を評価した。

[0116] ◎：水 $10\mu\text{l}$ の初期接触角が 140° より大きい

○：水 $10\mu\text{l}$ の初期接触角が $125\sim 140^\circ$

×：水 $10\mu\text{l}$ の初期接触角が 125° より小さい

[0117] なお、各実施例、比較例および参考例において、未加工の試料の表面に対する $10\mu\text{l}$ の水滴の初期接触角は、 116.1° であった。

[0118] 3. 摩耗に対する耐久性

各実施例、比較例および参考例の撥水性反射防止構造体に対して、以下の条件で摩擦材を押し付けて複数回往復させて撥水性反射防止構造体を摩耗させたとき、撥水性反射防止構造体の表面に対する $10\mu\text{l}$ の水滴の接触角が 125° 未満となったときの摩耗回数（往復ストローク回数）を測定した。

[0119] 摩擦材：パーム繊維のたわし

荷重： 320gf

ストローク長： 100mm

摩擦速度： 50 往復／分

[0120] 撥水性反射防止構造体の表面に対する $10\mu\text{l}$ の水滴の接触角が 125° 未満となったときの摩耗回数に基づき、以下の基準に従い、各実施例、比較例および参考例の撥水性反射防止構造体の摩耗に対する耐久性を評価した。

[0121] ◎： 1000 回を超える摩耗回数で、 $10\mu\text{l}$ の水滴の接触角が 125° 未満となった

○： $100\sim 1000$ 回の摩耗回数で、 $10\mu\text{l}$ の水滴の接触角が 125° 未満となった

×： 100 回未満の摩耗回数で、 $10\mu\text{l}$ の水滴の接触角が 125° 未満となった

[0122] [評価結果]

以上のようにして評価した各実施形態、比較例、および参考例の撥水性反射防止構造体の低反射性、撥水性、および摩耗に対する耐久性の評価結果を下表 1 に示す。

[0123]

[表1]

	平坦部(または先端部)の幅			平坦部(または先端部)の占有率(%)	低反射性 (反射率の低下率(%))	撥水性 (初期接触角(°))	摩擦に対する 耐久性
	最大値(nm)	最小値(nm)	平均値(nm)				
実施例1	38.5	5.8	21.6	9.3272	○(2.6%)	○(128.4°)	○
実施例2	36.5	11.2	23.5	7.5749	○(2.2%)	○(131.2°)	◎
比較例	23.1	5.8	10.7	4.4442	○(1.6%)	◎(151.4°)	×
参考例	5.0	2.0	3.0	1.2792	◎(3.4%)	◎(155.0°)	×

[0124] 表 1 から明らかなように、実施例 1 および実施例 2 の撥水性反射防止構造体は、高い低反射性および高い撥水性、並びに、摩耗に対する高い耐久性を備えていることがわかる。一方、平坦部の占有率が本発明の好適な範囲である 6 ~ 40 % から外れ、さらに、平坦部の幅の平均値が、本発明の好適な範囲である 12 ~ 100 nm から外れる比較例の撥水性反射防止構造体は、低反射性、撥水性、摩耗に対する耐久性のいずれかが不十分となっている。また、従来用いられる製造方法によって得られた参考例は、摩耗に対する耐久性が不十分となっている。

[0125] また、表 2、図 7 および図 8 には、各実施形態、比較例、および参考例の撥水性反射防止構造体の表面に対する 10 μ l の水滴の接触角の上述の摩耗による変化が示されている。

[0126] [表 2]

摩耗回数 (往復)	実施例 1	実施例 2	比較例	参考例
0	128.4	131.2	151.4	155.0
10	129.6	129.3	101.6	100.0
100	125.7	129.5	—	—
500	109.5	127.2	—	—
1000	107.6	127.6	—	—

[0127] このように、実施例 1 および実施例 2 においては、撥水性反射防止構造体に対して、荷重 320 gf で、パーム繊維のたわしの摩擦材を押し付けて 100 往復させて、撥水性反射防止構造体を摩耗させたとき、撥水性反射防止構造体の表面に対する 10 μ l の水滴の接触角の減少量が、3° 以下となっている。このことから、実施例 1 および実施例 2 の撥水性反射防止構造体は、摩耗に対する非常に高い耐久性を有していることがわかる。

[0128] このように、本発明の実施例 1 および実施例 2 の撥水性反射防止構造体では、平面視において、基部の表面に対する複数の錐台状凸部の平坦部の占有率は、6 ~ 40 % であり、かつ、複数の錐台状凸部の平坦部の幅の平均値は、12 ~ 100 nm となっている。これにより、高い低反射性と高い撥水性を維持したまま、摩耗に対する優れた耐久性を実現することができる。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明によれば、基部と、基部の表面に形成された複数の錐台状凸部と、複数の錐台状凸部を覆うように設けられた撥水層とを含む撥水性反射防止構造体を得ることができる。このような撥水性反射防止構造体では、平面視において、基部の表面に対する複数の錐台状凸部の平坦部の占有率は、6～40％であり、かつ、複数の錐台状凸部の平坦部の幅の平均値は、12～100 nmである。このような構成により、本発明の撥水性反射防止構造体に対して、布、タワシ、スポンジ等の任意の物体が接触した場合、任意の物体に対する複数の錐台状凸部のそれぞれの先端側（平坦部）の接触面積が増大し、複数の錐台状凸部のそれぞれに対する単位面積当たりの荷重が減少する。そのため、複数の錐台状凸部のそれぞれが破損または折れ曲がりにくい。したがって、本発明によれば、高い低反射性と高撥水性を維持したまま、摩耗に対する優れた耐久性を有する撥水性反射防止構造体を提供することができる。したがって、本発明は、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 基部と、
前記基部の表面上に形成され、先端側に平坦部を有する複数の錐台状凸部と、
前記複数の錐台状凸部を覆うよう設けられた撥水層とを備え、
平面視において、前記基部の前記表面に対する前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の占有率は、6～40％であり、
前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の幅の平均値は、12～100 nmであることを特徴とする撥水性反射防止構造体。
- [請求項2] 前記複数の錐台状凸部のそれぞれの前記平坦部と側面とのなす角度の平均値が90～120°である請求項1に記載の撥水性反射防止構造体。
- [請求項3] 前記撥水性反射防止構造体は、前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の前記幅の最小値が5 nm以上となるよう構成されている請求項1または2に記載の撥水性反射防止構造体。
- [請求項4] 前記撥水性反射防止構造体は、前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の前記幅の最大値が150 nm以下となるよう構成されている請求項1ないし3のいずれかに記載の撥水性反射防止構造体。
- [請求項5] 前記撥水性反射防止構造体は、前記撥水性反射防止構造体の任意の縦断面図において、前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の前記幅の合計値が、前記基部の幅の6～40％となるよう構成されている請求項1ないし4のいずれかに記載の撥水性反射防止構造体。
- [請求項6] 前記基部の前記表面上において、前記平坦部の前記幅がそれぞれ異なる前記複数の錐台状凸部がランダムに並んでいる請求項1ないし5のいずれかに記載の撥水性反射防止構造体。
- [請求項7] 前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の前記幅のばらつきの標準偏差は、5～30である請求項6に記載の撥水性反射防止構造体。
- [請求項8] 前記基部および前記複数の錐台状凸部は、屈折率が1.3～2.5

の無機透明材料から構成されている請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の撥水性反射防止構造体。

[請求項9]

基板の表面上に、透明材料から構成される基部を形成する工程と、
スパッタリング法により、前記基部の表面上に所定のピッチを有するパターンマスクを形成する工程と、

前記表面上に前記パターンマスクが形成された前記基部に対して、
エッチング加工を施すことにより、先端側に平坦部を有する複数の錐台状凸部を前記基部の前記表面上に形成する工程と、

前記基部の前記表面上の前記複数の錐台状凸部を覆うよう撥水層を形成する工程と、を含み、

平面視において、前記基部の前記表面に対する前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の占有率は、6～40%であり、

前記複数の錐台状凸部の前記平坦部の幅の平均値は、12～100 nmであることを特徴とする撥水性反射防止構造体の製造方法。

[図1]

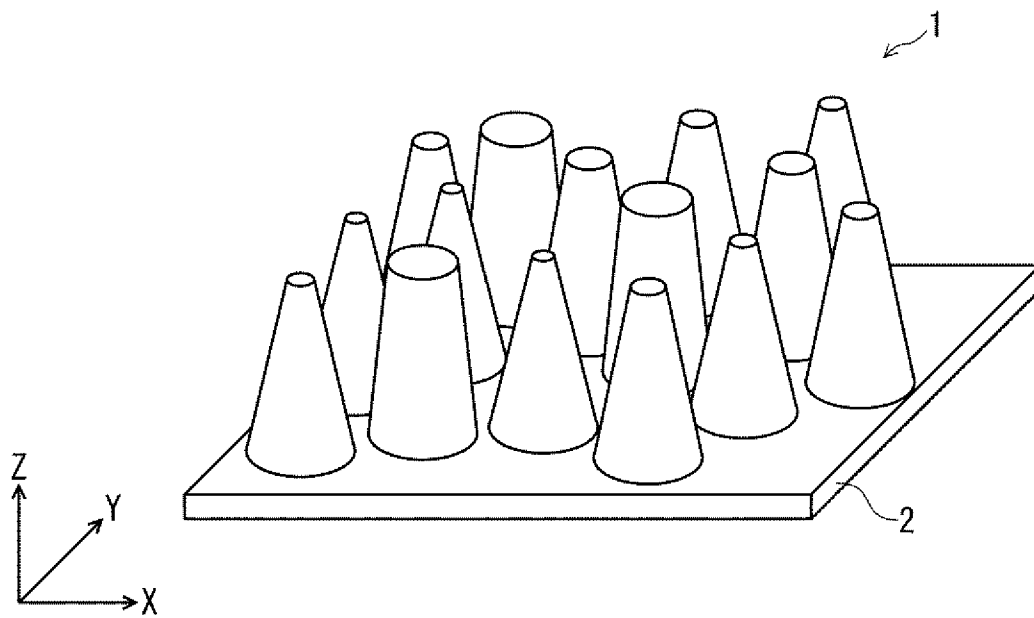


FIG. 1

[図2]

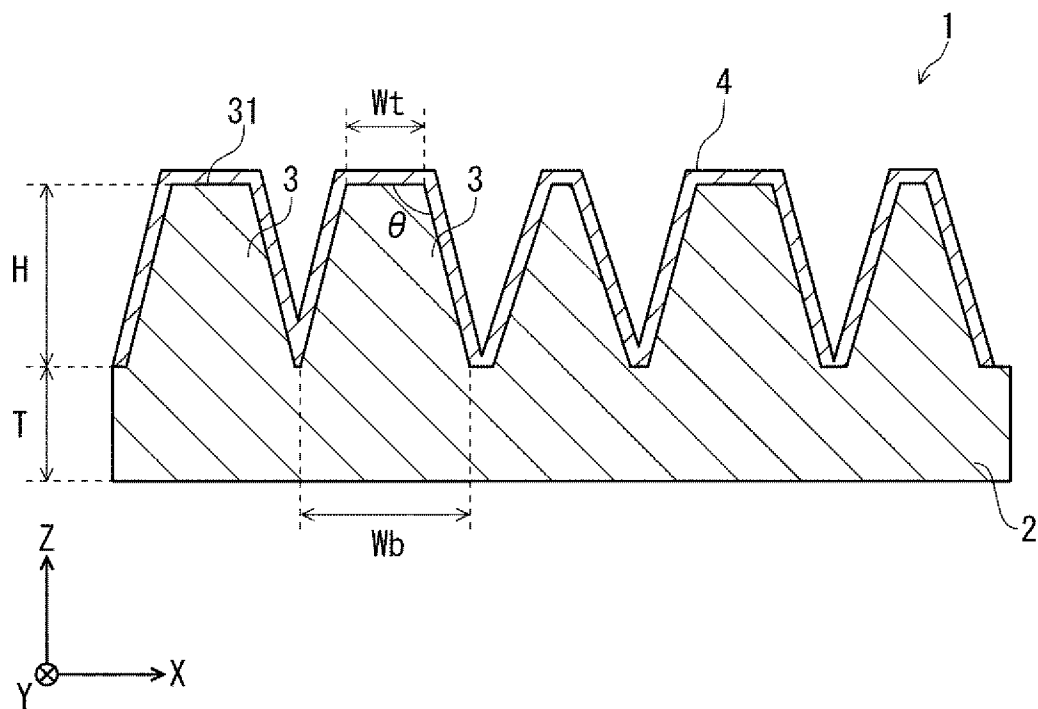


FIG. 2

[図3]

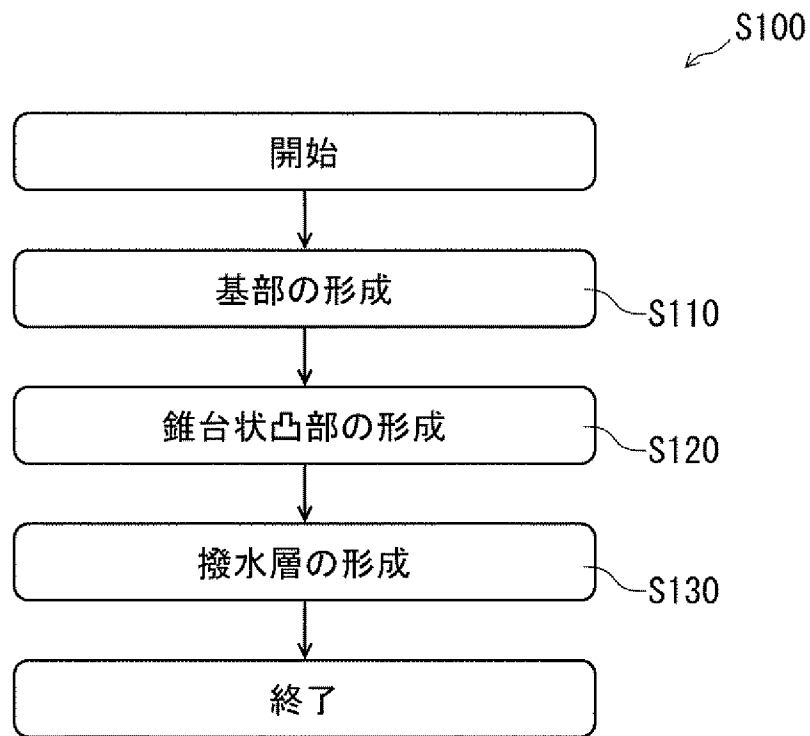


FIG. 3

[図4]

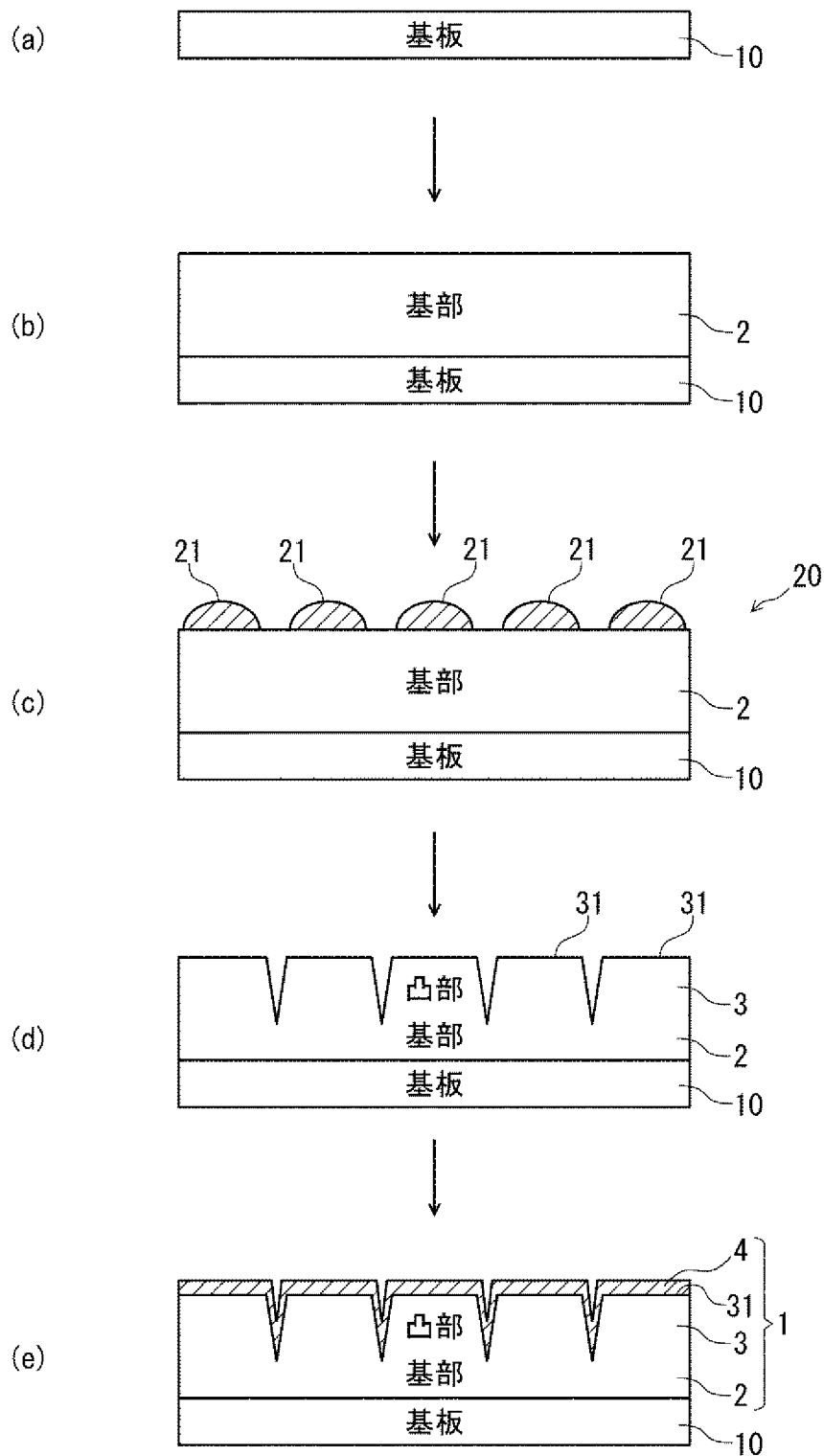


FIG. 4

[図5]

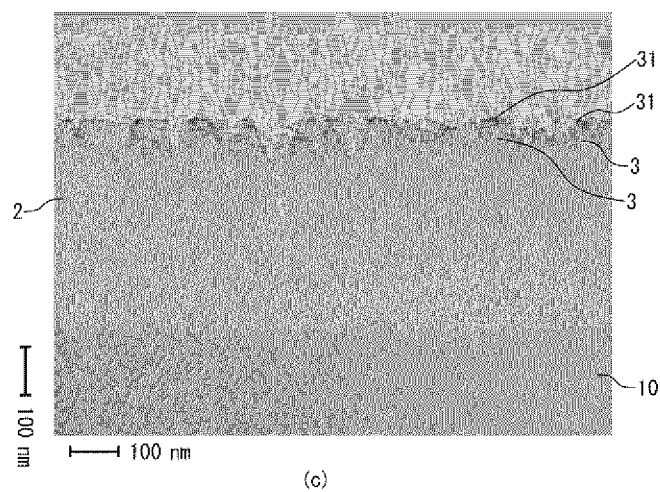
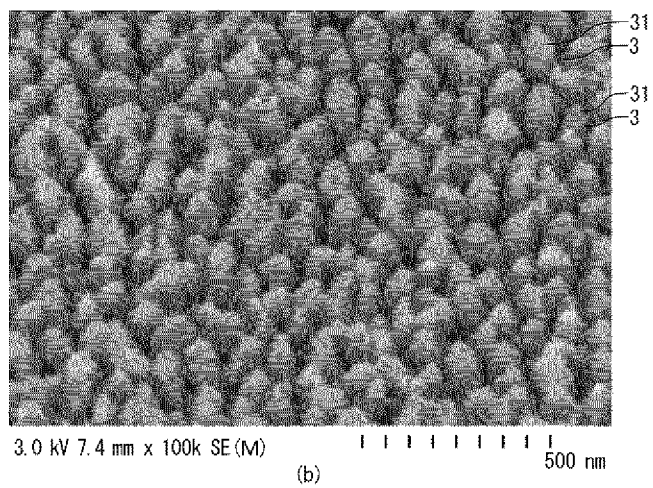
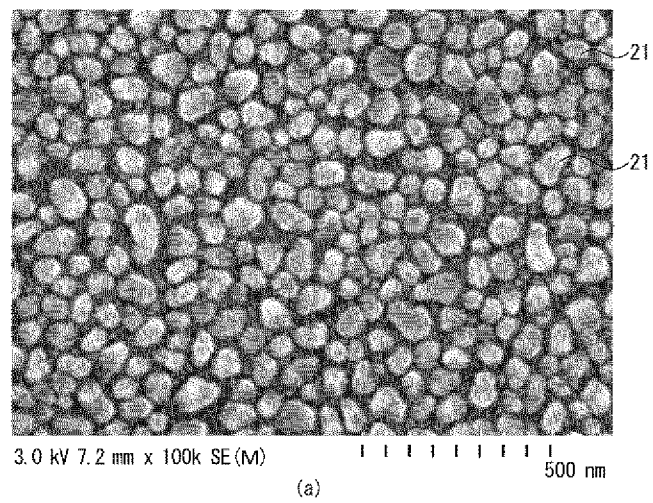


FIG. 5

[図6]

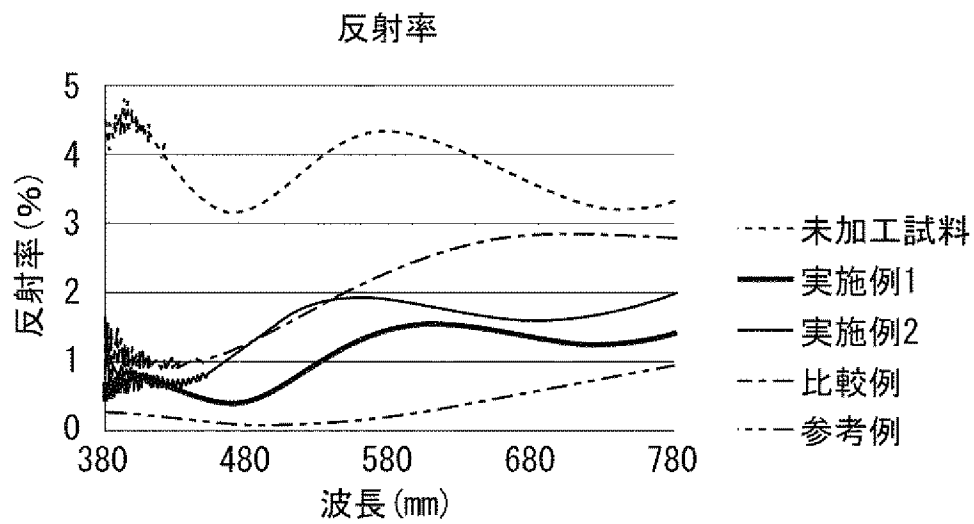


FIG. 6

[図7]

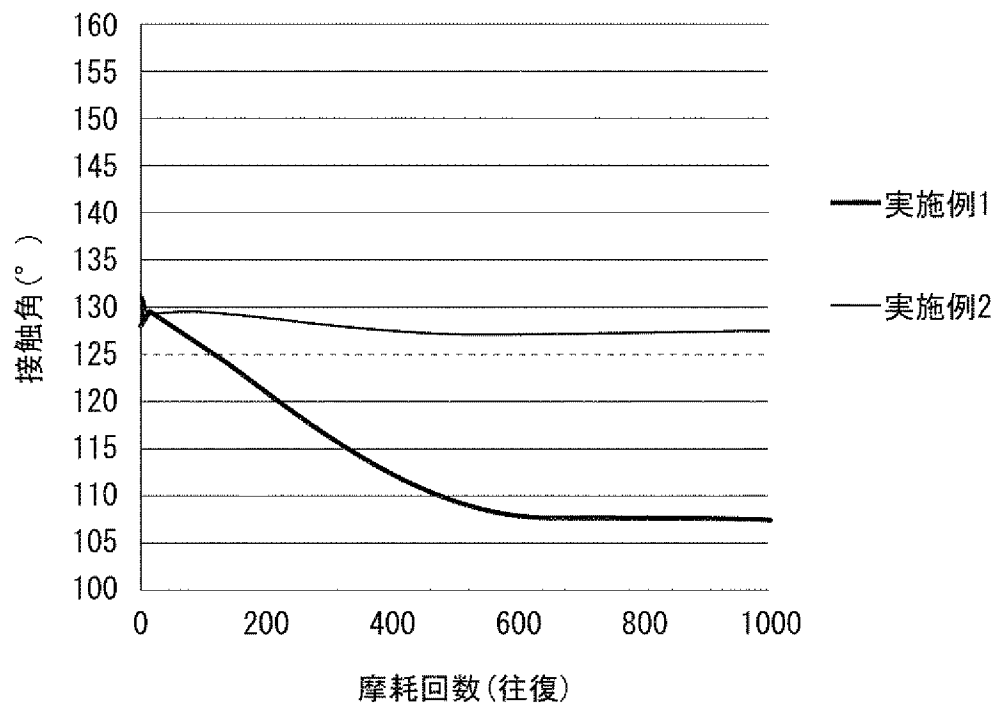


FIG. 7

[図8]

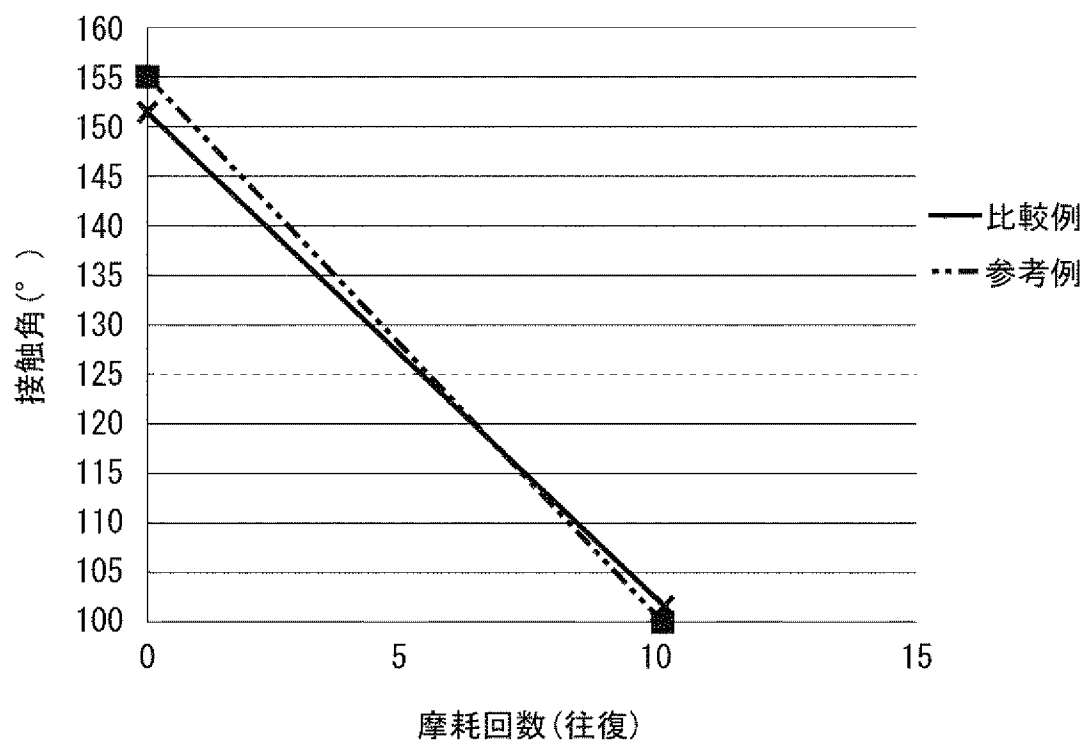


FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/022671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02B1/118 (2015.01) i, B32B3/30 (2006.01) i, C03C17/42 (2006.01) i,
G02B1/18 (2015.01) 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)

Int.Cl. G02B1/118, B32B3/30, C03C17/42, G02B1/18

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	JP 2009-75539 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 09 April 2009, paragraphs [0005]-[0008], [0016], [0035]-[0040], [0045] & EP 2031424 A1, paragraphs [0014]-[0016], [0036], [0081]-[0094], tables 1-A, 1-B & US 7940462 B2 & CN 101377554 A & KR 10-2009-0023178 A	1-9
Y	JP 2013-3383 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 07 January 2013, paragraphs [0007], [0042], fig. 7 (Family: none)	1-9
Y	JP 2014-56050 A (RICOH CO., LTD.) 27 March 2014, paragraphs [0020]-[0040] & US 2014/0071026 A1, paragraphs [0030]-[0050] & US 9036261 B2	6-7, 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

"I" 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
04 September 2018 (04.09.2018)

Date of mailing of the international search report
18 September 2018 (18.09.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/022671

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/125219 A1 (SONY CORP.) 11 August 2016, paragraphs [0054]-[0065] & CN 107209286 A	8-9
Y	KR 10-2012-0033805 A (VACOS CO., LTD.) 09 April 2012, paragraphs [0033]-[0034] & WO 2012/044054 A2	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B1/118(2015.01)i, B32B3/30(2006.01)i, C03C17/42(2006.01)i, G02B1/18(2015.01)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. G02B1/118, B32B3/30, C03C17/42, G02B1/18

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	JP 2009-75539 A（日産自動車株式会社）2009.04.09, [0005]-[0008]、 [0016]、[0035]-[0040]、[0045] & EP 2031424 A1, [0014]-[0016]、[0036]、[0081]-[0094]、Table 1-A, Table 1-B & US 7940462 B2 & CN 101377554 A & KR 10-2009-0023178 A	1-9
Y	JP 2013-3383 A（日産自動車株式会社）2013.01.07, [0007]、[0042]、 図7（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

04.09.2018

国際調査報告の発送日

18.09.2018

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）

山▲崎▼ 和子

20

6005

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-56050 A (株式会社リコー) 2014. 03. 27, [0020]-[0040] & US 2014/0071026 A1, [0030]-[0050] & US 9036261 B2	6-7, 9
Y	WO 2016/125219 A1 (ソニー株式会社) 2016. 08. 11, [0054]-[0065] & CN 107209286 A	8-9
Y	KR 10-2012-0033805 A (VACOS CO., LTD.) 2012. 04. 09, [0033]-[0034] & WO 2012/044054 A2	9