

(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
2017年3月23日(23.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/047713 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/306 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C03C 15/00 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 33/22 (2010.01) H05B 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077324
- (22) 国際出願日: 2016年9月15日(15.09.2016)
- (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 2015-182144 2015年9月15日(15.09.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 橋本 圭祐(HASHIMOTO, Keisuke); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 染谷 安信(SOMEYA, Yasunobu); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 岸岡高広(KISHIOKA, Takahiro); 〒9392753 富山県富山

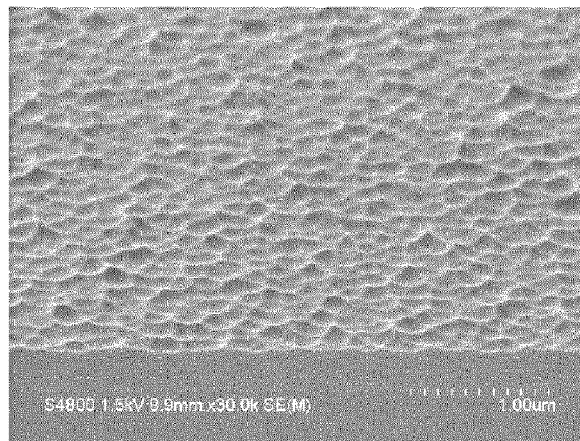
市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 坂本 力丸(SAKAMOTO, Rikimaru); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR ROUGHENING SURFACE USING WET TREATMENT

(54) 発明の名称: 湿式処理による表面粗化方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for roughening a substrate surface. [Solution] This surface roughening method includes: a first step for applying a composition (a3) that contains inorganic particles (a1) and an organic resin (a2) to the surface of a substrate, and then performing drying and curing to form an organic resin layer (A) on the substrate; and a second step for etching the substrate on which the organic resin layer (A) was formed using a solution that contains hydrogen fluoride, hydrogen peroxide, or an acid, whereby the surface of the substrate is roughened. In a particularly preferred embodiment: the etching is performed using a solution that contains hydrogen fluoride and ammonium fluoride, or hydrogen peroxide and ammonium; the organic resin layer (A) contains inorganic particles (a1) in a proportion of 5-50 parts by mass in relation to 100 parts by mass of the organic resin (a2); and a mixture comprising a solution of the organic resin (a2) and a silica sol or a titanium oxide sol in which silica or titanium oxide is dispersed as the inorganic particles (a1) in an organic solvent is used as the composition (a3). The present method is applicable to a light-extraction layer of an LED, or to a low-reflection glass for a solar cell.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/047713 A1



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))

【課題】基板表面の粗化方法を提供する。【解決手段】本発明の表面粗化方法は、基板の表面上に無機粒子 (a 1) と有機樹脂 (a 2) を含む組成物 (a 3) を塗布し、次いで乾燥と硬化を為して有機樹脂層 (A) を該基板上に形成する第 1 工程、有機樹脂層 (A) が形成された基板をフッ化水素、過酸化水素又は酸を含む溶液でエッチングすることで該基板の表面を粗化する第 2 工程を含む方法である。特に好適な態様において、エッチングがフッ化水素とフッ化アンモニウム、又は過酸化水素とアンモニウムを含む溶液で行われ、有機樹脂層 (A) が、有機樹脂 (a 2) 100 質量部に対して無機粒子 (a 1) 5 ～ 50 質量部の割合で含有し、組成物 (a 3) が無機粒子 (a 1) としてシリカ又は酸化チタニウムが有機溶剤に分散したシリカゾル又は酸化チタニウムゾルと有機樹脂 (a 2) の溶液との混合物を用いる。本方法は LED の光取り出し層又は太陽電池の低反射ガラスに適用される。

明 細 書

発明の名称： 湿式処理による表面粗化方法

技術分野

[0001] 本発明は基板上の表面粗化方法に係わり、該表面粗化方法は、ＬＥＤ等の光取り出し層や太陽電池の低反射ガラスに対して為すことができる。

背景技術

[0002] 近年、ＬＥＤ技術が利用されている。発光効率向上のための技術として光取り出し層による光取り出し効率の向上を目指す研究が行われている。

[0003] 前記光取り出し層として、例えば、有機ＥＬ素子内部の発光層と基板の間に、光散乱層を設ける手法が提案されている（特許文献１、「微粒子分散層」参照）。光散乱層は、透明な樹脂に、前記樹脂とは屈折率の異なる微粒子を分散させたものが用いられる。発光部で発光した光は、光散乱層により散乱されて、様々な方向に進行方向を変える。多重散乱の結果、空気界面の全反射角内に入射した光が取り出されることとなる。光散乱層においては、光の進行方向をランダム化させるため、そこに含まれる微粒子のサイズ分布は広いことが好ましく、微粒子の配列はランダムであることが好ましく、また微粒子の体積分率は大きいことが好ましい。ここで微粒子のサイズ分布が狭かったり、また微粒子の体積分率が小さいと、光散乱層の散乱能が低くなり、その目的を十分に果たすことができない。しかし、微粒子のサイズ分布が広すぎると樹脂中で微粒子を理想的に配列させることが困難となり、また微粒子のサイズ分布が広い場合にその体積分率を大きくしすぎると、光散乱層の平坦性が著しく低下し、それにより薄膜構造である発光部の平坦性が損なわれて、発光素子の信頼性が大きく低下する虞がある。

[0004] また高効率な光取り出し層として、反射層と、前記反射層上に形成された、変動係数が１０％以下の微粒子および前記微粒子と屈折率の異なるマトリックスを含む３次元回折層とを備える光取り出し層が開示されている（特許文献２参照）。この態様では、３次元回折層の体積に対する前記微粒子の体

積分率が50%以上であり、そしてマトリックス中で前記微粒子が配列して短距離周期性を有する第一の領域を形成し、さらにその第一の領域がランダムな向きで隣接して集合した第二の領域を形成していることを特徴とする、

[0005] さらに、実用化が進む太陽電池においても、発光効率の向上のためハニカム構造等の凸凹構造を形成することで、反射率を低減させる技術が実施されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2006-107744号公報
特許文献2：特開2009-216862号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は基板の表面を粗化する方法を提供する。詳細には、無機物と有機物の湿式エッチング速度の差を利用し、基板上に無機物と有機物が混在する層、より具体的には基板の表面に溶液によりエッチングされる無機物とエッチングされない有機物とで表面粗化形成層を形成する。次いで無機物が存在する部分を溶液によりエッチングすることで基板の表面が暴露され、そして基板にもエッチングを為すことにより基板表面を粗化する方法、例えば基板上に微細な凹凸を形成することができる様な粗化方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は第1観点として、基板の表面上に無機粒子(a1)と有機樹脂(a2)を含む組成物(a3)を塗布し、次いで乾燥と硬化を為すことにより有機樹脂層(A)を該基板上に形成する第1工程、有機樹脂層(A)が形成された基板をフッ化水素、過酸化水素、又は酸を含む溶液でエッチングすることにより、該基板の表面を粗化する第2工程、を含む、表面粗化方法。
- 第2観点として、エッチングがフッ化水素とアンモニウム塩、過酸化水素とアンモニア、過酸化水素と硫酸、又はリン酸と硝酸を含む溶液で行われる

、第1観点に記載の表面粗化方法、

第3観点として、エッチングがフッ化水素とフッ化アンモニウム、又は過酸化水素とアンモニアを含む溶液で行われる、第1観点に記載の表面粗化方法、

第4観点として、無機粒子(a1)が平均粒子径5～1000nmの金属酸化物粒子である第1観点乃至第3観点、のいずれか一つに記載の表面粗化方法、

第5観点として、組成物(a3)が、無機粒子(a1)としてシリカが有機溶剤に分散したシリカゾル、又は無機粒子(a1)として酸化チタニウムが有機溶剤に分散した酸化チタニウムゾルと、有機樹脂(a2)の溶液との混合物である、第1観点に記載の表面粗化方法、

第6観点として、有機樹脂層(A)が、無機粒子(a1)及び有機樹脂(a2)を、有機樹脂(a2)100質量部に対して無機粒子(a1)5～70質量部の割合で含有する、第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の表面粗化方法、

第7観点として、有機樹脂(a2)が、繰り返し単位構造を有する樹脂であって、該繰り返し単位構造は、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、グリシジル基、又はそれらの組み合わせからなる官能基を繰り返し単位構造内に有する構造からなる、第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載の表面粗化方法、

第8観点として、第2工程が、エッチングにより基板表面にアスペクト比(高さ)/(直径)で0.1～20の範囲にある孔を形成する工程である、第1観点乃至第7観点のいずれか一つに記載の表面粗化方法、

第9観点として、有機樹脂層(A)が0.001～10μmの層厚を有する層である、第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載の表面粗化方法、

第10観点として、第1工程が、有機樹脂層(A)を形成する前に、基板の表面上に有機樹脂(b2)を含む組成物(b3)を塗布し、次いで乾燥と硬化を為すことにより有機樹脂層(B)を該基板上に形成する第1'工程を

更に含む、第1観点乃至第9観点のいずれか一つに記載の表面粗化方法、

第11観点として、有機樹脂(b2)が、繰り返し単位構造を有する樹脂であって、該繰り返し単位構造は、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、グリンジル基、又はそれらの組み合わせからなる官能基を繰り返し単位構造内に有する構造である有機樹脂(a2)から選択される、第10観点に記載の表面粗化方法、

第12観点として、有機樹脂層(B)が0.001~10 μ mの層厚を有する層である、第10観点又は第11観点に記載の表面粗化方法、

第13観点として、組成物(a3)が更に架橋剤と架橋触媒を含有してする、第1観点乃至第9観点のいずれか一つに記載の表面粗化方法、

第14観点として、組成物(a3)及び組成物(b3)の何れか一方もしくは双方が、更に架橋剤と架橋触媒を含有する、第10観点乃至第12観点のいずれか1項に記載の表面粗化方法、

第15観点として、第2工程の後に、基板表面のガスエッチングを為す第3工程を更に含む、第1観点乃至第14観点のいずれか一つに記載の表面粗化方法、及び

第16観点として、第1観点乃至第15観点のいずれか1項に記載の表面粗化方法により形成された層を、LEDの光取り出し層、又は太陽電池の低反射ガラス層として使用する方法、である。

発明の効果

[0009] 有機ELディスプレイでは、ガラスや透明プラスチック等の基板上にITO電極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、電極が形成される。

またLEDでは、サファイア基板上にN型半導体、発光域、P型半導体、ITO電極、SiO₂層が形成される。

前述したように、これらの発光効率向上を目指し、光取り出し効率の向上を図った種々の光取り出し層について検討がなされている。

さらに、太陽電池においては変換効率の向上が検討されているが、その有

力な手法として、表面の太陽光反射を抑えることが挙げられている。

[0010] 本発明の表面粗化方法によれば、これらの光取り出し層として使われるガラスや透明プラスチックや SiO_2 層などの表面を粗化、例えば微細な凹凸を形成することができ、そのため該ガラス等における光の反射を低減することが可能であり、それにより発光効率を向上させることにつながる。本発明の表面粗化方法は、太陽電池の反射低減層に微細な凹凸を形成することにも適用可能である。

[0011] これまでに提案された光取り出し層に用いられる基板の光の反射を低減する方法としては、従来法として光取り出し層に用いられる基板に無機粒子等を付着させる手法があるが、基板への無機粒子等の密着性が問題となっていた。本発明はそれら手法とは異なり、基板表面を物理的にエッチングにより粗化、例えば凹凸等を形成させるものであり、従来法における基板と無機粒子等との密着性との問題は生じない。

[0012] なお基板表面の粗化にあたり、リソグラフィ技術やドライエッチング技術を用いても微細な凹凸は形成可能であるが、装置が高価であること、作成できるサイズが限られているという点に問題がある。

本発明では粗化させる基板の表面上に無機粒子（a 1）と有機樹脂（a 2）を含む組成物（a 3）を塗布し、次いで乾燥と硬化をすることにより有機樹脂層（A）を該基板上に形成する第1工程と、それに続く有機樹脂層（A）が形成された基板のエッチングを行って基板の表面を粗化する第2工程を含みてなる。本発明では、有機樹脂層（A）に含まれる無機粒子（a 1）と有機樹脂（a 2）との溶液のエッチングの速度差を利用して、有機樹脂層（A）に凹凸を形成すると同時に、詳細には、有機樹脂層（A）に含まれる無機粒子（a 1）の存在部分のみが選択的に溶液エッチングされ、そして基板表面が暴露されると、 SiO_2 などの基板も上記溶液によってエッチングされるため凹凸が形成される。ここで上記有機樹脂層（A）（特に有機樹脂（a 2））は溶液エッチングを行う上でマスクの機能を果たす。

このように本発明では、有機樹脂層（A）の形成と、それに続く溶液エッ

チングにより、容易に基板表面に微細な凹凸を形成する（粗化する）ことができる。

なお基板の粗化は無機粒子の平均粒子径や、有機樹脂層（A）に含まれる無機粒子の濃度（割合）によって変化し、必要とする基板上の粗化形状（凹凸形状）により決定することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例1で得られた表面粗化形成層が形成された SiO_2 膜被覆シリコンウエハー上の、表面粗化パターンの断面図（倍率は30,000倍、チルト有である。）。

[図2]図2は、実施例2で得られた表面粗化形成層が形成された SiO_2 膜被覆シリコンウエハー上の、表面粗化パターンの断面図（倍率は10,000倍、チルト有である。）。

[図3]図3は、実施例3で得られた表面粗化形成層が形成された SiO_2 膜被覆シリコンウエハー上の、表面粗化パターンの断面図（倍率は5,000倍、チルト有である。）。

[図4]図4は、実施例4で得られた表面粗化形成層が形成された SiO_2 膜被覆シリコンウエハー上の、表面粗化パターンの断面図（倍率は30,000倍、チルト有である。）。

[図5]図5は、実施例5で得られた表面粗化形成層が形成された SiO_2 膜被覆シリコンウエハー上の、表面粗化パターンの断面図（倍率は10,000倍、チルト有である。）。

[図6]図6は、実施例6で得られた表面粗化形成層が形成された SiO_2 膜被覆シリコンウエハー上の、表面粗化パターンの断面図（倍率は30,000倍、チルト有である。）。

[図7]図7は、実施例7で得られた表面粗化形成層が形成された SiO_2 膜被覆シリコンウエハー上の、表面粗化パターンの断面図（倍率は30,000倍、チルト有である。）。

[図8]図8は、実施例8で得られた表面粗化形成層が形成された SiO_2 膜被

覆シリコンウエハー上の、表面粗化パターンの断面図（倍率は30,000倍、チルト有である。）。

[図9]図9は、実施例9で得られた表面粗化形成層が形成されたSiO₂膜被覆シリコンウエハー上の、表面粗化パターンの断面図（倍率は30,000倍、チルト有である。）。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は、基板の表面粗化方法に関する。

本明細書において上記“粗化”とはエッチングにより、基板表面を粗くすることを指す。基板表面を化学的あるいは物理的处理により変化を生じさせることで、一例として基板表面に凹凸が形成される。

[0015] 本発明は基板の表面上に無機粒子（a1）と有機樹脂（a2）を含む組成物（a3）を塗布し、次いで乾燥と硬化をすることにより有機樹脂層（A）を該基板上に形成する第1工程、有機樹脂層（A）が形成された基板をフッ化水素、過酸化水素、又は酸を含む溶液でエッチングすることにより、該基板の表面を粗化する第2工程を含む、表面粗化方法である。

[0016] 前記第2工程において、エッチングを、好ましくは、フッ化水素とアンモニウム塩を含む溶液、過酸化水素とアンモニアを含む溶液、過酸化水素と硫酸、又はリン酸と硝酸を含む溶液で行うことができる。

例えばフッ化水素とアンモニウム塩を含む溶液はバッファー溶液とすることができる。

好ましい態様において、エッチングは、フッ化水素とフッ化アンモニウムを含む溶液、又は過酸化水素とアンモニアを含む溶液で行うことができる。

[0017] 前述したように本発明ではエッチングを湿式エッチングにて実施する。前述の溶液により有機樹脂層（A）中の無機粒子（a1）はエッチングされ、一方有機樹脂層（A）中の有機樹脂（a2）は溶液に対してエッチング抵抗を示す。そして、有機樹脂層（A）のエッチングが基板面に到達した段階で、引き続き酸性水溶液で基板をエッチングすることができる。上記酸性水溶液に使用される酸としてはフッ酸、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、バッファー

ドフッ酸が用いられる。

[0018] 本発明においてエッチングに用いられる溶液は水溶液であるが、さらに有機溶剤を含むことができる。

有機溶剤はアルコール系、エーテル系、ケトン系、又はエステル系である。その具体例としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、または2種以上の組合せで使用される。

[0019] エッチングに使用する溶液において、水、又は水と有機溶剤を合わせた全溶液中でのアンモニウム塩、酸又はアンモニアの濃度は0.01～97質量%であり、全溶液中での過酸化水素の濃度は0.001～40質量%、又は0.01～40質量%である。

例えば、過酸化水素とアンモニアの混合溶液の場合は、 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5 \sim 0.05 : 1 : 5$ の質量割合で混合した水溶液とすることができる。

例えば、過酸化水素と硫酸の混合溶液の場合は、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1 \sim 4 : 1$ の質量割合で混合した水溶液とすることができる。

例えば、フッ化水素（酸）とフッ化アンモニウム溶液の混合水溶液を用いる場合は、50質量％フッ酸水溶液と、40質量％のフッ化アンモニウム水溶液を混合した水溶液として用いることができる。

[0020] 本発明に用いられる無機粒子（a1）としては金属酸化物が用いられる。例えば酸化珪素（シリカ）、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化チタン等が挙げられる。特に酸化珪素（シリカ）が好ましい。平均粒子径としては5～1000nm、又は5～200nm、又は10～50nmの範囲で用いることができる。

これらの無機粒子はコロイド状態で有機樹脂（a2）に添加することが好ましく、すなわち上記無機粒子（a1）の有機溶剤に分散したゾルを、有機樹脂（a2）又は有機樹脂（a2）の溶液に添加することで、組成物（a3）が得られる。この組成物（a3）を後述するように基板の被覆に用いる。

典型的には無機粒子（a1）としてシリカが有機溶剤に分散したシリカゾル、又は酸化チタニウムが有機溶剤に分散した酸化チタニウムゾルを使用し、これらゾルと有機樹脂（a2）の溶液とを混合して、組成物（a3）が得られる。

なお本発明において微粒子の平均粒子径は、ゾル中の微粒子を電子顕微鏡で観察した値をいう。

[0021] 組成物（a3）及び、その組成物（a3）を塗布し、次いで乾燥と硬化をすることにより得られる有機樹脂層（A）は、無機粒子（a1）及び有機樹脂（a2）を、有機樹脂（a2）100質量部に対して無機粒子（a1）1～100質量部、又は5～70質量部の割合で含有する。

[0022] 有機樹脂（a2）としては、繰り返し単位構造を有する樹脂であって、該繰り返し単位構造がヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、グリシジル基、又はそれらの組み合わせをからなる極性基を官能基として有する構造であることが好ましい。これら官能基は無機粒子との相容性や、基板への塗布

性の点で好ましい。また、酸性水溶液に対して硬化膜が不溶化する点でもこれらの官能基は好ましい。

上記官能基を含む樹脂としてはアクリル系樹脂、ノボラック系樹脂等が挙げられる。

また有機樹脂（a 2）として、ポリエーテル及びポリエーテルエーテルケトン材料、エポキシ樹脂を用いることができる。

[0023] アクリル系樹脂としては、ヒドロキシ基やカルボキシル基やアミノ基やグリシジル基を有するモノマーの単独重合体や、それらとその他の樹脂を構成するモノマーとの共重合体が挙げられる。

前記モノマーとしては（メタ）アクリル酸や、（メタ）アクリル酸エステルや、ビニル化合物が挙げられる。

ヒドロキシ基やカルボキシル基やアミノ基やグリシジル基を有するモノマーとしては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、カルボキシアルキル（メタ）アクリレート、アミノアルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレン、安息香酸ビニル等のモノマーが挙げられる。

またその他の樹脂を構成するモノマーとしては上記官能基を含まないモノマーが挙げられ、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン、*tert*-ブチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

これらのアクリル系モノマーはラジカル重合やカチオン重合により、上記のアクリル系樹脂が得られる。

[0024] ポリエーテル及びポリエーテルエーテルケトン材料としては、フェノール性ヒドロキシ基含有化合物とハロゲン基含有芳香族化合物との反応で得られるポリエーテル及びポリエーテルエーテルケトンが挙げられる。

[0025] ノボラック系樹脂としては、フェノール性ヒドロキシ基含有化合物やアミ

ノ基含有芳香族化合物と、アルデヒド化合物との反応で得られるノボラック樹脂や、フェノール性ヒドロキシ基含有化合物やアミノ基含有芳香族化合物と、ヒドロキシ基やカルボキシル基やアミノ基含有アルデヒド化合物との反応で得られるノボラック樹脂が挙げられる。

[0026] フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、フェノール、クレゾール、サリチル酸、ナフトール等の1価フェノール、カテコール、レゾルシノール等の2価フェノール、ピロガロール、フロログリシノール等の3価フェノール、ビフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の多核フェノールが挙げられる。

アミノ基含有芳香族化合物は、ピロール、フェニルナフチルアミン、フェニルインドール、カルバゾール、ジフェニルアミン、3-ヒドロキシジフェニルアミン等が挙げられる。

[0027] アルデヒド類としてはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド（2-エチルヘキサナール）、ヘキシルアルデヒド、ウンデカンアルデヒド、7-メトキシ-3,7-ジメチルオクチルアルデヒド、シクロヘキサンアルデヒド、シクロヘキサンカルバルデヒド、3-メチル-2-ブチルアルデヒド、グリオキサール、マロンアルデヒド、マロンジアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒド類、アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和脂肪族アルデヒド類、フルフラール、ピリジンアルデヒド等のヘテロ環式アルデヒド類、ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒド、アントリルアルデヒド、フェナントリルアルデヒド、サリチルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、3-フェニルプロピオンアルデヒド、トリルアルデヒド、(N,N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド、アセトキシベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類等が挙げられる。

さらにこれらアルデヒド類にヒドロキシ基やカルボキシル基やアミノ基が

結合したアルデヒド類が挙げられる。

[0028] これらの中でもヒドロキシ基又はカルボキシル基含有アルデヒド化合物が好ましく、例えばヒドロキシベンズアルデヒド、カルボキシベンズアルデヒド、ヒドロキシナフトアルデヒド、カルボキシナフトアルデヒド、ヒドロキシピレンアルデヒド、カルボキシピレンアルデヒドが挙げられる。

[0029] フェノール性ヒドロキシ基含有化合物やアミノ基含有芳香族化合物とアルデヒド化合物とは、フェニル基 1 当量に対して、アルデヒド類を 0.1～1.0 当量の割合で用いることができる。

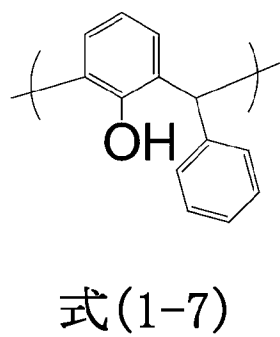
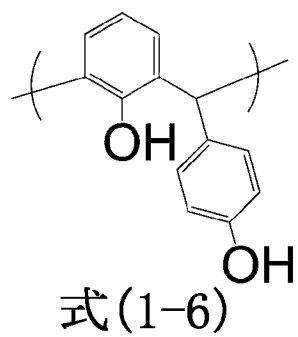
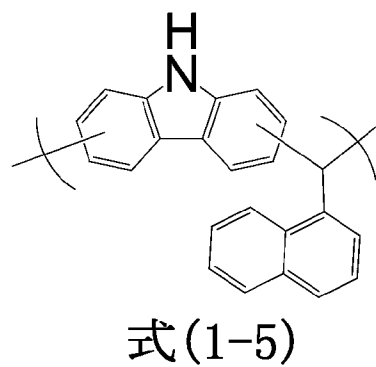
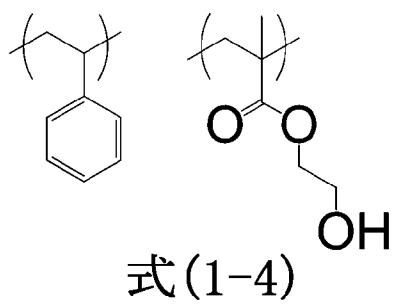
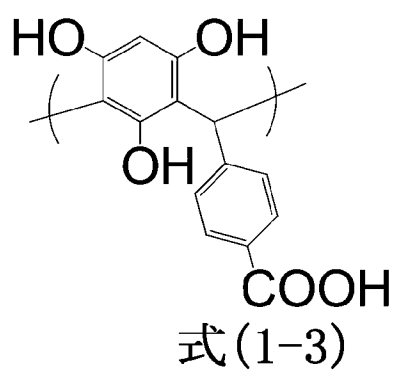
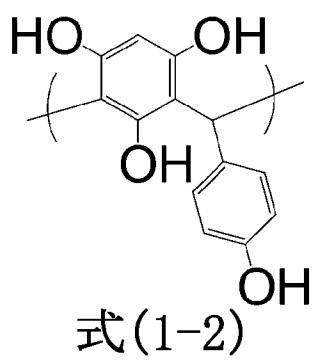
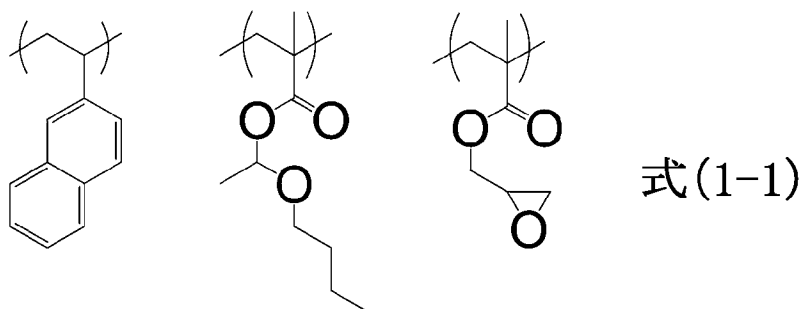
[0030] 上記縮合反応で用いられる酸触媒としては、例えば硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸類、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸一水和物等の有機スルホン酸類、ギ酸、シュウ酸等のカルボン酸類が使用される。酸触媒の使用量は、使用する酸類の種類によって種々選択される。通常、フェノール性ヒドロキシ基含有化合物やアミノ基含有芳香族化合物とアルデヒド化合物の合計の 100 質量部に対して、酸触媒の使用量は、0.001～10,000 質量部、好ましくは、0.01～1,000 質量部、より好ましくは 0.1～100 質量部である。

[0031] 上記の縮合反応は無溶剤でも行われるが、通常溶剤を用いて行われる。溶剤としては反応を阻害しないものであれば全て使用することができる。例えばブチルセロソルブ（2-ブトキシエタノール）等のエーテル類や、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。また、使用する酸触媒が例えばギ酸のような液状のものであるならば、該酸触媒に溶剤としての役割を兼ねさせることもできる。

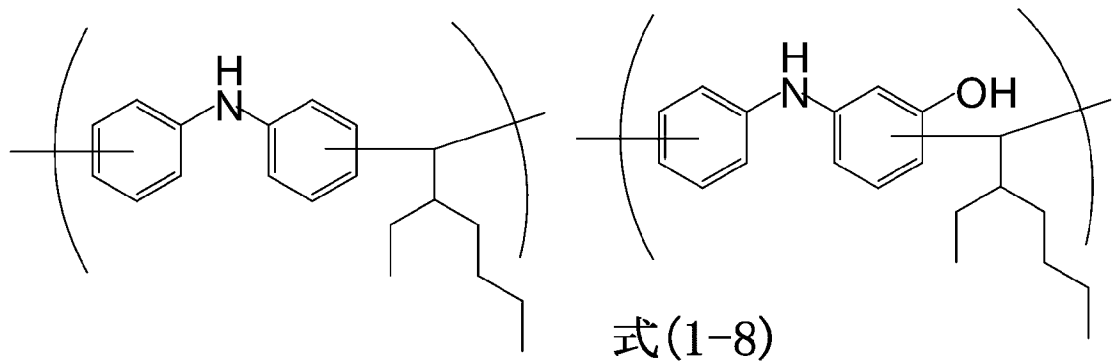
縮合時の反応温度は通常 40℃～200℃である。反応時間は反応温度によって種々選択されるが、通常 30 分～50 時間程度である。

[0032] 本発明に用いられる有機樹脂（a2）としては、以下の式（1-1）乃至式（1-8）に示す繰り返し単位構造を有する樹脂を例示することができる。

[化1]



[化2]



[0033] また、本発明では上述のアクリル系樹脂、ノボラック系樹脂以外にエポキシ樹脂を用いることができる。

エポキシ樹脂としては多官能エポキシ化合物が挙げられ、例えば、ブタンテトラカルボン酸テトラ（3，4－エポキシシクロヘキシルメチル）修飾ε－カプロラクトン（株式会社ダイセル製、商品名エポリードGT401、脂環式エポキシ）等を用いることができる。

[0034] 本発明に用いられる有機樹脂（a2）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）のポリスチレン換算による重量平均分子量（Mw）が600～1，0000，00、又は600～200，000である。

[0035] 本発明に用いられる組成物（a3）は上記有機樹脂（a2）と無機粒子（a1）と溶剤を含む。必要に応じて後述する界面活性剤等の添加剤を含むことができる。

上記組成物（a3）において、固形分は、組成物（a3）の総質量に対して0．1～70質量%、または0．1～60質量%とすることができる。固形分は組成物（a3）を構成する全成分から溶剤を除いた残りの成分を意味する。また有機樹脂（a2）は固形分の総質量に対して1～99．9質量%、または20～99．9質量%の割合とすることができる。

[0036] 前述したように本発明の表面粗化方法は、
第1工程）基板の表面上に無機粒子（a1）と有機樹脂（a2）を含む組成物（a3）を塗布し、次いで乾燥と硬化をすることにより有機樹脂層（A）を該基板上に形成する工程、及び、

第2工程)有機樹脂層(A)が形成された基板を、フッ化水素、過酸化水素、又は酸を含む溶液でエッチングすることにより、該基板の表面を粗化する工程、

を含み、更に、第2工程の後に、

第3工程)基板表面のガスエッチングを為す工程を含み得る。

すなわち本発明では、有機樹脂層(A)を基板上に形成した後、基板の上方からエッチング(湿式エッチング、又は湿式エッチングとガスエッチング)を行って、基板の表面を粗化する。

[0037] また、本発明の表面粗化方法では、第1工程が、有機樹脂層(A)を形成する前に、基板の表面上に有機樹脂(b2)を含む組成物(b3)を塗布し、次いで乾燥と硬化を為すことにより有機樹脂層(B)を該基板上に形成する第1'工程を更に含んでもよい。

本態様では、有機樹脂層(B)を基板上に形成し、該有機樹脂層(B)の上に有機樹脂層(A)を形成した後、基板をエッチング(湿式エッチング、又は湿式エッチングとガスエッチング)を行って基板の表面を粗化する。

[0038] 第1'工程を更に含む場合、有機樹脂層(B)に含まれる有機樹脂(b2)は、上記有機樹脂層(A)の有機樹脂(a2)と同様の範囲の樹脂：すなわち、繰り返し単位構造を有する樹脂であって、該繰り返し単位構造は、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、グリシジル基、又はそれらの組み合わせからなる官能基を繰り返し単位構造内に有する構造である有機樹脂(a2)から選択することができる。更に有機樹脂(b2)と有機樹脂(a2)は同じ樹脂を用いることができる。

[0039] 本発明に用いられる組成物(b3)は上記有機樹脂(b2)と溶剤を含む。必要に応じて後述する界面活性剤等の添加剤を含むことができる。

上記組成物(b3)において、固形分は、組成物(b3)の総質量に対して0.1~70質量%、または0.1~60質量%とすることができる。固形分は組成物(b3)を構成する全成分から溶剤を除いた残りの成分を意味

する。また有機樹脂（b 2）は固形分の総質量に対して1～100質量%、または1～99.9質量%、または50～99.9質量%の割合とすることができる。

本発明に用いられる有機樹脂（b 2）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）のポリスチレン換算による重量平均分子量（Mw）が600～1,000,000、又は600～200,000である。

[0040] 有機樹脂層（B）は組成物（b 3）を基板上に塗布し、次いで乾燥と硬化をすることにより得られるが、有機樹脂層（B）の上層に有機樹脂層（A）を形成する組成物（a 3）が上塗りされるため、インターミキシング（層混合）を防ぐために、組成物（b 3）は更に架橋剤と架橋触媒を含有することができる。

また、必要により有機樹脂層（A）を形成する組成物（a 3）にも、架橋剤と架橋触媒を含有することができる。

[0041] 組成物（a 3）や組成物（b 3）に用いられる架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メトキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化ベンゾグワナミン、ブトキシメチル化ベンゾグワナミン、メトキシメチル化尿素、ブトキシメチル化尿素、メトキシメチル化チオ尿素、またはメトキシメチル化チオ尿素等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。

架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、組成物（a 3）又は組成物（b 3）の全固形分の総質量に対して0.001～80質量%、好ましくは0.01～50質量%、さらに好ましくは0.05～40質量%である。

[0042] 本発明では上記架橋反応を促進するための触媒（架橋触媒）として、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウムp-ト

ルエンスルホン酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等の酸性化合物又は／及び2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他有機スルホン酸アルキルエステル等の熱酸発生剤を配合する事ができる。

架橋触媒の配合量は組成物（a 3）又は組成物（b 3）の全固形分の総質量に対して、0.0001～20質量%、好ましくは0.0005～10質量%、好ましくは0.01～3質量%である。

[0043] 本発明において、組成物（a 3）又は組成物（b 3）に使用可能な界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ（現・三菱マテリアル電子化成（株））製、商品名）、メガファックF171、F173、R-40（DIC（株）製、商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製、商品名）等

のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤の配合量は、上記組成物（a 3）又は組成物（b 3）の全固形分の総質量に対して通常2.0質量%以下、好ましくは1.0質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

[0044] 本発明において、組成物（a 3）又は組成物（b 3）に使用可能な溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトシキ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等を挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で、または2種以上の組合せで使用される。

さらに、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノン等がレベリング性の向上に対して好ましい。

[0045] 次に本発明の表面粗化方法について説明する。

まず、基板や基材の表面上に、スピナー、コーター等を用いた適当な塗布方法により、組成物（a 3）を塗布し、次いでベーク（乾燥）し硬化させ、有機樹脂層（A）を基板上に作成する（第1工程）。また、有機樹脂層（B）を含む場合、まず基板や基材の表面上に、スピナー、コーター等を用いた適当な塗布方法により、組成物（b 3）を塗布し、次いでベーク（乾燥）し硬化させ、有機樹脂層（B）を基板上に作成した（第1'工程）後、該有機樹脂層（B）の上に前述の手順により有機樹脂層（A）を作成すればよい。

本発明では有機樹脂層（A）が0.001～10 μ m、又は0.005～3.0 μ mの層厚を有する層であることが好ましい。また有機樹脂層（B）が0.001～10 μ m、又は0.005～3.0 μ mの層厚を有する層であることが好ましい。

なお上記有機樹脂層（A）は後述するエッチングにより基板の表面の粗化形成に寄与する層であることから、本明細書において「表面粗化形成層」とも称する。

[0046] 上記組成物（a 3）又は（b 3）を塗布後、ベークする条件としては80～400℃で0.5～120分間である。

[0047] 基板上に組成物（a 3）を塗布し上記条件で硬化させて有機樹脂層（A）を形成した後、有機樹脂層（A）が形成された基板を、詳細には該基板の上方から前述した溶液でエッチングすることにより、基板の表面を粗化する（第2工程）。この湿式エッチングにより、該有機樹脂層（A）において無機粒子（a 1）が存在する部分のみが垂直方向に削り取られる。エッチングが基板面に到達した段階で、引き続き溶液でエッチングすることも可能であり、それにより基板に凹凸を形成し粗面化することができる。

上記基板としては基板自体のみならず、基板上にSiO₂等を被覆した被覆基板も含み、本発明の方法により基板の表面又は被覆基板の表面を粗化することができる。

上記溶液によるエッチング（第2工程）は、エッチングにより基板表面に

アスペクト比（高さ）／（直径）で0.1～20の範囲、又は0.1～10の範囲にある孔を形成するまで行われる。通常、エッチング時間は1秒～1時間、又は5秒～10分程度である。基板としては例えばシリコン、酸化シリコン、ガラス、サファイアなどが挙げられる。

[0048] 本発明では湿式エッチングのみならず、ガスエッチング（ドライエッチング）と湿式エッチングを両方組み合わせて行ってもよい。

例えば、基板上に有機樹脂層（B）を被覆して形成し、その上に有機樹脂層（A）を被覆して形成し、まず有機樹脂層（A）を上述の溶液を用いて湿式エッチングし、その後有機樹脂層（B）をガスエッチングして基板を加工することができる。ここでガスエッチングには、テトラフルオロメタン（ CF_4 ）、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン（ CHF_3 ）、ジフルオロメタン（ CH_2F_2 ）、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、三フッ化窒素及び三フッ化塩素、塩素、トリクロロボラン及びジクロロボラン等のガスを使用することができる。

[0049] 上記の本発明の表面粗化方法により形成された層は、LEDの光取り出し層、又は太陽電池の低反射ガラス層として好適に使用できる。

実施例

[0050] 以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0051] （合成例1）

2-ビニルナフタレン30g、グリシジルメタクリレート3.5g、1-ブトキシエチルメタクリレート4.5gをシクロヘキサノン112gに溶解させた後、フラスコ内を窒素にて置換し60℃まで昇温した。昇温後、シクロヘキサノン48gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル1.9gを窒素加圧下において添加し、24時間60℃で反応させた。反応溶液を冷却後、メタノールに投入し、ポリマーを再沈殿、加熱乾燥して前記式（1-1）で表わされる繰り返し単位構造を有するポリマーを得た。得られたポリマーの

重量平均分子量 M_w は6,000（ポリスチレン換算）であった。式（1-1）において、該ポリマーを構成する全ての繰返し単位構造の総数を1.0とすると2-ビニルナフタレンから形成される繰返し単位構造（数）の占める割合は0.8、グリシジルメタクリレートから形成される繰返し単位構造（数）の占める割合は0.1、1-ブトキシエチルメタクリレートから形成される繰返し単位構造（数）の占める割合は0.1であった。

[0052] （合成例2）

100 mLナスフラスコにジフェニルアミン（東京化成工業株式会社製）6.7 g、3-ヒドロキシジフェニルアミン（東京化成工業株式会社製）7.3 g、2-エチルヘキサナール（東京化成工業株式会社製）10.2 g、トリフルオロメタンスルホン酸（東京化成工業株式会社）0.8 g、2-ブトキシエタノール（関東化学製）25.0 gを入れた。その後フラスコ内を窒素置換した後加熱し、150℃（リフラックス状態）で約1時間還流撹拌した。反応終了後、テトラヒドロフラン（関東化学製）で35質量%まで希釈した。希釈液をメタノール／アンモニア水溶液（メタノール／水／アンモニア＝24／24／1）（体積割合）2000 mLへ滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物をメタノール／アンモニア水溶液（メタノール／水／アンモニア＝24／24／1）（体積割合）で洗浄後、70℃で一晩減圧乾燥しノボラック樹脂を23.0 g得た。得られたポリマーは前記式（1-8）で表される繰返し単位構造を有するポリマーに相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は、10,000であった。

[0053] （組成物（a3）に相当する表面粗化材調製例1）

合成例1で得た樹脂0.6 gを、オルガノシリカゾル液（日産化学工業株式会社製〔商品名〕MIBK-ST、分散媒はメチルイソブチルケトン、シリカ濃度は30質量%、平均粒子径10～15 nm）0.02 g、シクロヘキサノン35.04 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート14.97 gに添加し溶液とした。その後、孔径0.2 μ mのポリエチレ

ン製マイクロフィルターを用いてろ過し、組成物（a 3-1）の溶液を調製した。

[0054]（組成物（a 3）に相当する表面粗化材調製例 2）

合成例 1 で得た樹脂 0.6 g を、オルガノシリカゾル液（日産化学工業株式会社製〔商品名〕M I B K-S T-L、分散媒はメチルイソブチルケトン、シリカ濃度は 30 質量%、平均粒子径 40~50 nm）0.02 g、シクロヘキサノン 24.61 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10.51 g に添加し溶液とした。その後、孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、組成物（a 3-2）の溶液を調製した。

[0055]（組成物（a 3）に相当する表面粗化材調製例 3）

合成例 1 で得た樹脂 0.6 g を、オルガノシリカゾル液（日産化学工業株式会社製〔商品名〕M I B K-S T-Z L、分散媒はメチルイソブチルケトン、シリカ濃度は 30 質量%、平均粒子径 70~100 nm）0.02 g、シクロヘキサノン 16.60 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.09 g に添加し溶液とした。その後、孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、組成物（a 3-3）の溶液を調製した。

[0056]（組成物（a 3）に相当する表面粗化材調製例 4）

合成例 1 で得た樹脂 0.3 g を、オルガノシリカゾル液（日産化学工業株式会社製〔商品名〕M I B K-S T、分散媒はメチルイソブチルケトン、シリカ濃度は 30 質量%、平均粒子径 10~15 nm）0.05 g、シクロヘキサノン 18.22 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.77 g に添加し溶液とした。その後、孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、組成物（a 3-4）の溶液を調製した。

[0057]（組成物（a 3）に相当する表面粗化材調製例 5）

合成例 1 で得た樹脂 0.6 g を、オルガノシリカゾル液（日産化学工業株

式会社製〔商品名〕M I B K - S T - L、分散媒はメチルイソブチルケトン、シリカ濃度は30質量%、平均粒子径40～50nm) 0.1g、シクロヘキサノン29.06g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート12.37gに添加し溶液とした。その後、孔径0.2μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、組成物(a3-5)の溶液を調製した。

[0058] (組成物(a3)に相当する表面粗化材調製例6)

合成例1で得た樹脂0.3gを、オルガノシリカゾル液(日産化学工業株式会社製〔商品名〕M I B K - S T - L、分散媒はメチルイソブチルケトン、シリカ濃度は30質量%、平均粒子径40～50nm) 0.1g、シクロヘキサノン25.52g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10.87gに添加し溶液とした。その後、孔径0.2μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、組成物(a3-6)の溶液を調製した。

[0059] (組成物(a3)に相当する表面粗化材調製例7)

合成例1で得た樹脂0.3gを、オルガノシリカゾル液(日産化学工業株式会社製〔商品名〕P G M - S T、分散媒はプロピレングリコールモノメチルエーテル、シリカ濃度は30質量%、平均粒子径10～15nm) 0.05g、シクロヘキサノン18.22g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.78gに添加し溶液とした。その後、孔径0.2μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、組成物(a3-7)の溶液を調製した。

[0060] (組成物(a3)に相当する表面粗化材調製例8)

有機樹脂(a2)として商品名エポリドGT401(株式会社ダイセル化学製) 0.3gを、オルガノシリカゾル液(日産化学工業株式会社製、商品名M I B K - S T、分散媒はメチルイソブチルケトン、シリカ濃度は30質量%、平均粒子径は10～15nm) 0.5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート48.78g、プロピレングリコールモノメチル

ルエーテル 0.1 g、に添加し溶液とした。その後、孔径 0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、組成物 (a 3-8) の溶液を調製した。

[0061] (組成物 (a 3) に相当する表面粗化材調製例 9)

合成例 2 で得た樹脂 0.30 g を、サンコロイド液 (日産化学工業株式会社製、商品名 HT-R 305 M7-20、酸化チタニウムゾル、分散媒はメタノール、酸化チタニウム濃度は 30 質量%、平均粒子径は 20~25 nm) 0.15 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 16.26 g、に添加し溶液とした。その後、孔径 0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、組成物 (a 3-9) の溶液を調製した。

[0062] (比較調製例 1)

合成例 1 で得た樹脂 0.6 g を、シクロヘキサノン 29.06 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 12.37 g に添加し溶液とした。その後、孔径 0.2 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、比較組成物 (a 3-10) の溶液を調製した。

[0063] <表面粗化形成層の形成>

実施例 1

表面粗化材調製例 1 で得られた組成物 (a 3-1) の溶液をスピンコーターにて TEOS 基板 (SiO₂ 膜被覆シリコンウエハー) に塗布し、240℃ 1 分間焼成し 15 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

実施例 2

表面粗化材調製例 2 で得られた組成物 (a 3-2) の溶液をスピンコーターにて TEOS 基板 (SiO₂ 膜被覆シリコンウエハー) に塗布し、240℃ 1 分間焼成し 40 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

実施例 3

表面粗化材調製例 3 で得られた組成物 (a 3-3) の溶液をスピンコーターにて TEOS 基板 (SiO₂ 膜被覆シリコンウエハー) に塗布し、240℃ 1 分間焼成し 90 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

実施例 4

表面粗化材調製例 4 で得られた組成物 (a 3-4) の溶液をスピンコーターにて TEOS 基板 (SiO₂ 膜被覆シリコンウエハー) に塗布し、240℃ 1 分間焼成し 15 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

実施例 5

表面粗化材調製例 5 で得られた組成物 (a 3-5) の溶液をスピンコーターにて TEOS 基板 (SiO₂ 膜被覆シリコンウエハー) に塗布し、240℃ 1 分間焼成し 40 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

実施例 6

表面粗化材調製例 6 で得られた組成物 (a 3-6) の溶液をスピンコーターにて TEOS 基板 (SiO₂ 膜被覆シリコンウエハー) に塗布し、240℃ 1 分間焼成し 40 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

実施例 7

表面粗化材調製例 7 で得られた組成物 (a 3-7) の溶液をスピンコーターにて TEOS 基板 (SiO₂ 膜被覆シリコンウエハー) に塗布し、240℃ 1 分間焼成し 15 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

実施例 8

表面粗化材調製例 5 で得られた組成物 (a 3-5) の溶液をスピンコーターにて TEOS 基板 (SiO₂ 膜被覆シリコンウエハー) に塗布し、240℃ 1 分間焼成し 40 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

実施例 9

表面粗化材調製例 8 で得られた組成物 (a 3-8) の溶液をスピンコーターにて TEOS 基板 (SiO₂ 膜被覆シリコンウエハー) に塗布し、240℃ 1 分間焼成し 15 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

実施例 10

表面粗化材調製例 9 で得られた組成物 (a 3-9) の溶液をスピンコーターにて TiN 基板に塗布し、300℃ 1 分間焼成し 15 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

比較例 1

比較調製例 1 で得られた比較組成物 (a 3-10) の溶液をスピンコーターにて TEOS 基板 (SiO₂ 膜被覆シリコンウエハー) に塗布し、240℃ 1 分間焼成し 40 nm の有機樹脂層 A (表面粗化形成層) を形成した。

[0064] (表面粗化評価)

実施例 1～9 から得られた有機樹脂層 A (表面粗化形成層) が形成されたウエハを商品名 LAL1400 (ステラケミファ社製、フッ化水素酸とフッ化アンモニウム溶液の混合水溶液) にてエッチングを行なった。ビーカー中に LAL1400 を溜めた後、該当ウエハを浸漬させてエッチングを実施した。エッチング時間は 15～240 秒で行った。その後、ウエハ上に残った有機物残渣を除去するため、RIE-10NR (サムコ株式会社) を用いて O₂ ガスにてアッシング除去を行った。

実施例 10 から得られた有機樹脂層 A (表面粗化形成層) が形成されたウエハをアンモニア／過酸化水素／水 = 25／100／500 にてエッチングを行なった。ビーカー中に上記溶液を溜めた後、ビーカーを湯浴に浸して 50℃ まで温めた。その後、その溶液に該当ウエハを浸漬させてエッチングを実施した。エッチング時間は 60 秒で行った。その後、ウエハ上に残った有機物残渣を除去するため、RIE-10NR (サムコ株式会社) を用いて O₂ ガスにてアッシング除去を行った。

また比較例 1 から得られた有機樹脂層 (表面粗化形成層) についても実施例 1～9 と同様にエッチングとアッシング除去を行った。

[0065] 実施例 1～9 から得られた表面粗化形成層が形成されたウエハをエッチング・アッシング除去を行い、表面を粗化したウエハーについて、その表面を走査型電子顕微鏡 (Hitachi S-4800) を用いて、表面粗化パターン形状を観察した (図 1～図 9 を参照)。

[0066]

[表1]

表 1 表面粗化形成層の形状観察

	エッチング時間	粗化パターン有無
実施例 1 から得られた表面粗化形成ウエハ	1 5 秒	有
実施例 2 から得られた表面粗化形成ウエハ	1 8 0 秒	有
実施例 3 から得られた表面粗化形成ウエハ	2 4 0 秒	有
実施例 4 から得られた表面粗化形成ウエハ	1 5 秒	有
実施例 5 から得られた表面粗化形成ウエハ	1 8 0 秒	有
実施例 6 から得られた表面粗化形成ウエハ	6 0 秒	有
実施例 7 から得られた表面粗化形成ウエハ	2 5 秒	有
実施例 8 から得られた表面粗化形成ウエハ	7 5 秒	有
実施例 9 から得られた表面粗化形成ウエハ	1 5 秒	有
実施例 1 0 から得られた表面粗化形成ウエハ	6 0 秒	有
比較例 1 から得られた表面粗化形成ウエハ	6 0 秒	無

産業上の利用可能性

[0067] 本発明は基板の表面を粗化する方法を提供する。詳細には、無機物と有機物の溶液のエッチング速度差を利用して、基板上に無機物と有機物が混在する層、より具体的には基板の表面に溶液によりエッチングされる部分とエッチングされない部分が混在する表面粗化形成層を形成する。次いで無機物が存在する部分を溶液によりエッチングすることで基板の表面を暴露し、それと同時に SiO_2 被覆基板も溶液のエッチングにより表面粗化されることで、例えば基板上に微細な凹凸を形成することができる。これらを利用して、本発明の表面粗化方法は、LED等の光取り出し層や太陽電池の低反射層の形成に適用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 基板の表面上に無機粒子（a 1）と有機樹脂（a 2）を含む組成物（a 3）を塗布し、次いで乾燥と硬化を為すことにより有機樹脂層（A）を該基板上に形成する第1工程、
有機樹脂層（A）が形成された基板をフッ化水素、過酸化水素、又は酸を含む溶液でエッチングすることにより、該基板の表面を粗化する第2工程、
を含む、表面粗化方法。
- [請求項2] エッチングがフッ化水素とアンモニウム塩、過酸化水素とアンモニア、過酸化水素と硫酸、又はリン酸と硝酸を含む溶液で行われる、請求項1に記載の表面粗化方法。
- [請求項3] エッチングがフッ化水素とフッ化アンモニウム、又は過酸化水素とアンモニアを含む溶液で行われる、請求項1に記載の表面粗化方法。
- [請求項4] 無機粒子（a 1）が平均粒子径5～1000nmの金属酸化物粒子である、請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の表面粗化方法。
- [請求項5] 組成物（a 3）が、無機粒子（a 1）としてシリカが有機溶剤に分散したシリカゾル、又は無機粒子（a 1）として酸化チタニウムが有機溶剤に分散した酸化チタニウムゾルと、有機樹脂（a 2）の溶液との混合物である、請求項1に記載の表面粗化方法。
- [請求項6] 有機樹脂層（A）が、無機粒子（a 1）及び有機樹脂（a 2）を、有機樹脂（a 2）100質量部に対して無機粒子（a 1）5～70質量部の割合で含有する、請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の表面粗化方法。
- [請求項7] 有機樹脂（a 2）が、繰り返し単位構造を有する樹脂であって、該繰り返し単位構造は、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、グリシジル基、又はそれらの組み合わせからなる官能基を有する構造からなる、請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の表面粗化方法。
- [請求項8] 第2工程が、エッチングにより基板表面にアスペクト比（高さ）／（

直径)で0.1~20の範囲にある孔を形成する工程である、請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の表面粗化方法。

[請求項9] 有機樹脂層(A)が0.001~10 μ mの層厚を有する層である、請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載の表面粗化方法。

[請求項10] 第1工程が、有機樹脂層(A)を形成する前に、基板の表面上に有機樹脂(b2)を含む組成物(b3)を塗布し、次いで乾燥と硬化をすることにより有機樹脂層(B)を該基板上に形成する第1'工程を更に含む、請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載の表面粗化方法。

[請求項11] 有機樹脂(b2)が、繰り返し単位構造を有する樹脂であって、該繰り返し単位構造は、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、グリシジル基、又はそれらの組み合わせからなる官能基を繰り返し単位構造内に有する構造である有機樹脂(a2)から選択される、請求項10に記載の表面粗化方法。

[請求項12] 有機樹脂層(B)が0.001~10 μ mの層厚を有する層である、請求項10又は請求項11に記載の表面粗化方法。

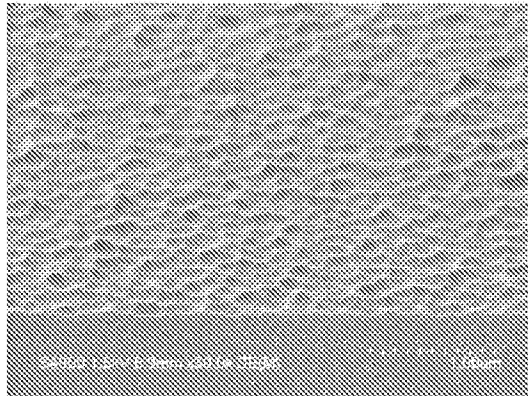
[請求項13] 組成物(a3)が更に架橋剤と架橋触媒を含有する、請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載の表面粗化方法。

[請求項14] 組成物(a3)及び組成物(b3)の何れか一方もしくは双方が、更に架橋剤と架橋触媒を含有する、請求項10乃至請求項12のいずれか1項に記載の表面粗化方法。

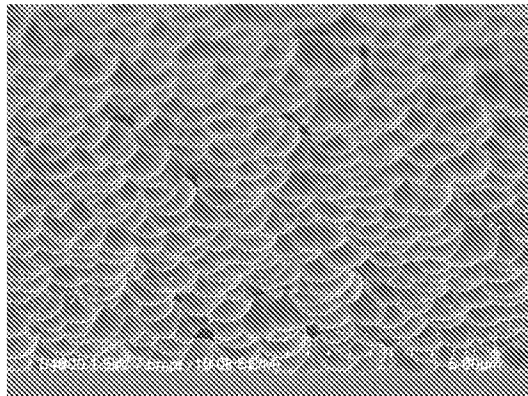
[請求項15] 第2工程の後に、基板表面のガスエッチングを為す第3工程を更に含む、請求項1乃至請求項14のいずれか1項に記載の表面粗化方法。

[請求項16] 請求項1乃至請求項15のいずれか1項に記載の表面粗化方法により形成された層を、LEDの光取り出し層、又は太陽電池の低反射ガラス層として使用する方法。

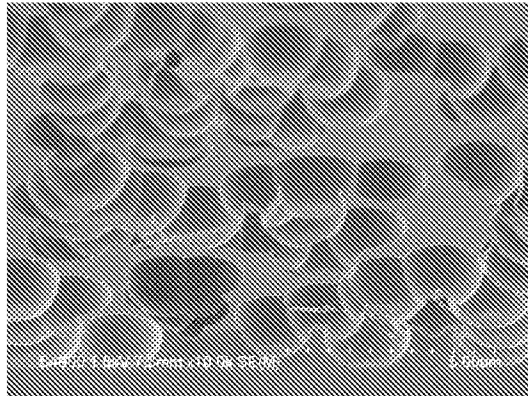
[図1]



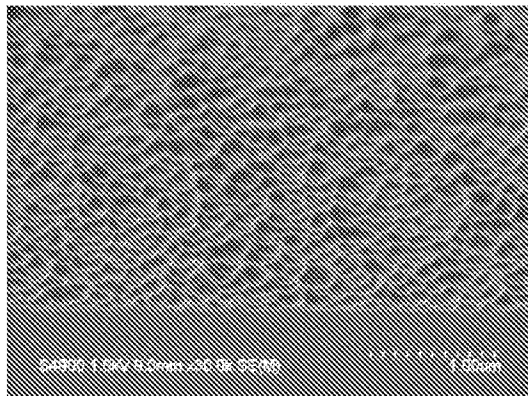
[図2]



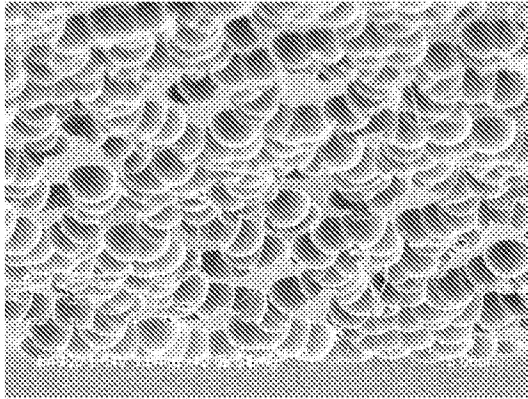
[図3]



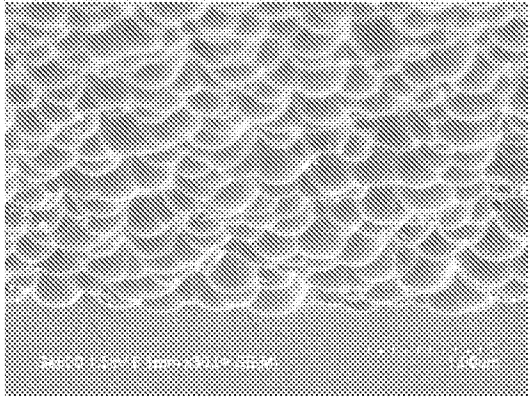
[図4]



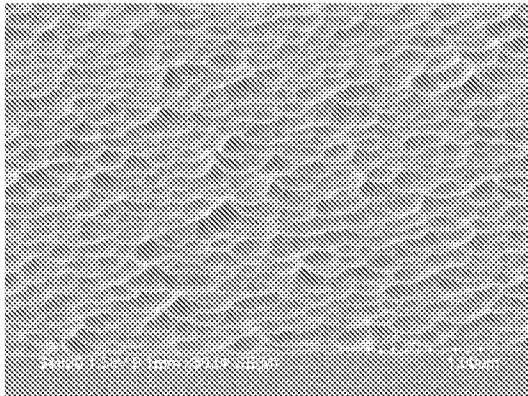
[図5]



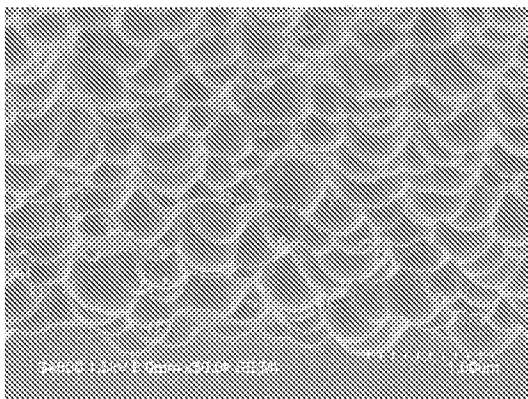
[図6]



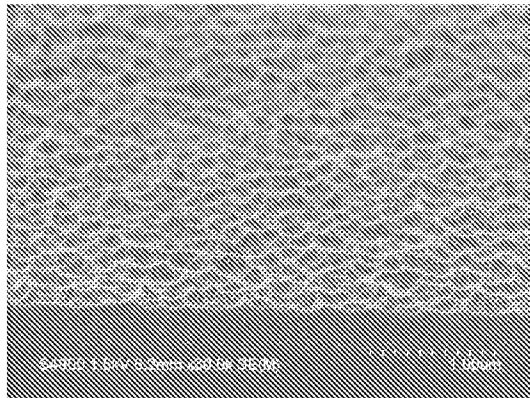
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/306(2006.01)i, C03C15/00(2006.01)i, H01L33/22(2010.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(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)

H01L21/306, C03C15/00, H01L33/22, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2010-74004 A (Fujifilm Corp.), 02 April 2010 (02.04.2010), paragraphs [0037] to [0055], [0064] to [0083], [0105]; fig. 1 to 2 & US 2011/0111173 A1 paragraphs [0097] to [0115], [0154] to [0177], [0217]; fig. 3A to 3F, 4A to 4B & WO 2010/032543 A1 & EP 2343733 A1 & TW 201013778 A	1-16
Y	JP 2011-86762 A (Fujifilm Corp.), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0028] to [0038], [0069] (Family: none)	1-16

☒ 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
21 November 2016 (21.11.16)

Date of mailing of the international search report
29 November 2016 (29.11.16)

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/JP2016/077324

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 2007-201459 A (Innoroot Co., Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), paragraph [0007] & JP 2000-507304 A & JP 2007-154205 A & US 6194365 B1 specification, column 1, lines 39 to 49 & US 6284721 B1 & WO 1998/031768 A1 & KR 10-0248113 B1 & CN 1216059 A & MY 118541 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/306(2006.01)i, C03C15/00(2006.01)i, H01L33/22(2010.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(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. H01L21/306, C03C15/00, H01L33/22, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2010-74004 A (富士フイルム株式会社) 2010.04.02, 段落 0037-0055, 0064-0083, 0105, 図 1-2 & US 2011/0111173 A1, 段落 0097-0115, 0154-0177, 0217, 図 3A-3F, 4A-4B & WO 2010/032543 A1 & EP 2343733 A1 & TW 201013778 A	1-16
Y	JP 2011-86762 A (富士フイルム株式会社) 2011.04.28, 段落 0028-0038, 0069 (ファミリーなし)	1-16

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

21.11.2016

国際調査報告の発送日

29.11.2016

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)

鈴木 聡一郎

50

5589

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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 2007-201459 A (インノロート カンパニイ リミテッド) 2007.08.09, 段落 0007 & JP 2000-507304 A & JP 2007-154205 A & US 6194365 B1, 明細書第 1 欄第 39-49 行 & US 6284721 B1 & WO 1998/031768 A1 & KR 10-0248113 B1 & CN 1216059 A & MY 118541 A	1-16