

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5695799号
(P5695799)

(45) 発行日 平成27年4月8日(2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int.Cl.	F 1
B29C 59/02	(2006.01) B 29C 59/02 B
B29C 33/38	(2006.01) B 29C 33/38
H01L 51/50	(2006.01) H01L 51/50 33/14 A
H05B 33/02	(2006.01) H05B 33/02
H05B 33/10	(2006.01) H05B 33/10

請求項の数 27 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-512423 (P2014-512423)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月19日 (2013.3.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/057851
 (87) 国際公開番号 WO2013/161454
 (87) 国際公開日 平成25年10月31日 (2013.10.31)
 審査請求日 平成26年8月12日 (2014.8.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-101065 (P2012-101065)
 (32) 優先日 平成24年4月26日 (2012.4.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004444
 J X 日鉄日石エネルギー株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 100099793
 弁理士 川北 喜十郎
 (72) 発明者 關 隆史
 日本国東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉄日石エネルギー株式会社内
 (72) 発明者 増山 聰
 日本国東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉄日石エネルギー株式会社内
 (72) 発明者 福田 真林
 日本国東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉄日石エネルギー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】微細パターン転写用のモールドの製造方法及びそれを用いた凹凸構造を有する基板の製造方法、並びに該凹凸構造を有する基板を有する有機EL素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微細パターン転写用のモールドの製造方法であって、基材の表面に、少なくとも第1及び第2のポリマーセグメントからなるブロック共重合体とポリアルキレンオキシドとを含む溶液を塗布する工程と、

前記塗布された溶液のブロック共重合体を有機溶媒蒸気の存在下で相分離させて、表面に凹凸構造を有するブロック共重合体膜を得る溶媒相分離工程と、

前記ブロック共重合体膜の凹凸構造上にシード層を形成する工程と、

前記シード層上に電鋸により金属層を積層する工程と、

前記金属層から前記凹凸構造を有する基材を剥離する工程とを含み、

前記溶媒相分離工程において得られる前記ブロック共重合体膜が、前記第1のポリマーセグメント及び前記第2のポリマーセグメントの一方の層中で前記第1のポリマーセグメント及び前記第2のポリマーセグメントの他方がシリンドラ状に前記基材の前記表面に沿った方向に延在する構造を有することを特徴とするモールドの製造方法。

10

【請求項 2】

前記ブロック共重合体における前記第1ポリマーセグメントと前記第2ポリマーセグメントとの体積比が4:6~6:4であることを特徴とする請求項1に記載のモールドの製造方法。

【請求項 3】

前記ポリアルキレンオキシドが、該ブロック共重合体100質量部に対して5~70質

20

量部含まれることを特徴とする請求項 1 に記載のモールドの製造方法。

【請求項 4】

前記ブロック共重合体の数平均分子量が、500,000以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のモールドの製造方法。

【請求項 5】

前記溶媒相分離処理の後にエッティング処理を行わないことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のモールドの製造方法。

【請求項 6】

前記ブロック共重合体を構成する第 1 ポリマーセグメントがポリスチレンであり、第 2 ポリマーセグメントがポリメチルメタクリレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のモールドの製造方法。 10

【請求項 7】

前記有機溶媒が、クロロホルム、アセトン、ジクロロメタン、及び二硫化炭素 / アセトン混合溶媒からなる群から選ばれる一種である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のモールドの製造方法。

【請求項 8】

前記ブロック共重合体を有機溶媒蒸気の存在下で相分離させる時間が、6 ~ 168 時間であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の記載のいずれか一項に記載のモールドの製造方法。

【請求項 9】

前記溶媒層分離工程において得られる前記ブロック共重合体膜において、シリンダ状に前記基材の前記表面に沿った方向に延在する第 1 または第 2 のポリマーセグメントが一段または二段に形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のモールドの製造方法。 20

【請求項 10】

前記凹凸の深さ分布の平均値が 30 ~ 150 nm の範囲であること、及び、凹凸深さの標準偏差が 10 ~ 50 nm であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のモールドの製造方法。

【請求項 11】

前記基材の表面に、少なくとも第 1 及び第 2 のポリマーセグメントからなるブロック共重合体とポリアルキレンオキシドとを含む溶液を塗布する前に、プライマー層を形成することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のモールドの製造方法。 30

【請求項 12】

前記ブロック共重合体の分子量分布 (Mw / Mn) が 1.5 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のモールドの製造方法。

【請求項 13】

第 1 ポリマーセグメントと第 2 ポリマーセグメントの溶解度パラメーターの差が、0.1 ~ 1.0 (cal / cm³)^{1/2} であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のモールドの製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 に記載のモールドの製造方法で得られたモールドを、凹凸形成材料が塗布された基板上に押し付けて前記凹凸形成材料を硬化させ、モールドを取り外すことにより基板上に凹凸構造を有する回折格子を形成する回折格子の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 に記載のモールドの製造方法で得られたモールドを、凹凸形成材料が塗布された基板上に押し付けて前記凹凸形成材料を硬化させ、モールドを取り外すことにより基板上に凹凸構造を有する構造体を作製し、該構造体をゾルゲル材料が塗布された基板上に押しつけてゾルゲル材料を硬化させ、該構造体を取り外すことによりゾルゲル材料からなる凹凸構造を有する回折格子を形成する回折格子の製造方法。

【請求項 16】

50

20

30

40

50

請求項 1 4 または 1 5 に記載の前記回折格子の製造方法により製造された回折格子の凹凸構造上に、透明電極、有機層及び金属電極を、順次積層して有機 E L 素子を製造する有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 に記載の製造方法によって製造された微細パターン転写用のモールド。

【請求項 1 8】

請求項 1 4 または 1 5 に記載の製造方法により製造され、表面に凹凸構造を有する回折格子。

【請求項 1 9】

前記凹凸構造の凹凸の平均ピッチが 1 0 0 ~ 1 5 0 0 nm であることを特徴とする請求項 1 8 に記載の回折格子。 10

【請求項 2 0】

前記凹凸構造の断面形状が波形であり、該凹凸構造の平面形状が、原子間力顕微鏡を用いて解析して得られる凹凸解析画像に 2 次元高速フーリエ変換処理を施してフーリエ変換像を得た場合において、前記フーリエ変換像が、波数の絶対値が $0 \mu m^{-1}$ である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ、円環状の模様が波数の絶対値が $1 0 \mu m^{-1}$ 以下となる領域に存在することを特徴とする請求項 1 8 または 1 9 に記載の回折格子。

【請求項 2 1】

前記凹凸構造の断面形状の尖度が - 1 . 2 以上であることを特徴とする請求項 1 8 ~ 2 20 0 のいずれか一項に記載の回折格子。

【請求項 2 2】

前記凹凸構造の断面形状の尖度が - 1 . 2 ~ 1 . 2 であることを特徴とする請求項 2 1 に記載の回折格子。

【請求項 2 3】

請求項 1 6 に記載の製造方法により製造された有機 E L 素子。

【請求項 2 4】

請求項 1 に記載のモールドの製造方法で得られたモールドを、凹凸形成材料が塗布された基板上に押し付けて前記凹凸形成材料を硬化させ、モールドを取り外すことにより凹凸構造を有する基板を形成する凹凸構造を有する基板の製造方法。 30

【請求項 2 5】

請求項 1 に記載のモールドの製造方法で得られたモールドを、凹凸形成材料が塗布された基板上に押し付けて前記凹凸形成材料を硬化させ、モールドを取り外すことにより基板上に凹凸構造を有する構造体を作製し、該構造体をゾルゲル材料が塗布された基板上に押しつけてゾルゲル材料を硬化させ、該構造体を取り外すことによりゾルゲル材料からなる凹凸構造を有する基板を形成する凹凸構造を有する基板の製造方法。

【請求項 2 6】

請求項 2 4 または 2 5 に記載の製造方法により製造される表面に凹凸構造を有する基板。 40

【請求項 2 7】

前記凹凸構造の凹凸の平均ピッチが 1 0 0 ~ 1 5 0 0 nm であることを特徴とする請求項 2 6 に記載の凹凸構造を有する基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

ナノインプリント等に使用される微細パターン転写用のモールドの製造方法、それを用いた凹凸構造を有する基板の製造方法、及び該凹凸構造を有する基板を有する有機 E L 素子の製造方法並びに、それらを用いて得られる微細パターン転写用のモールド、凹凸構造を有する基板及び有機 E L 素子に関する。 50

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路のような微細パターンを形成する方法としてリソグラフィ法が知られている。リソグラフィ法で形成されるパターンの解像度は、光源の波長や光学系の開口数に依存しており、近年の微細化デバイスの需要に応えるために、より短波長の光源が要望されている。しかしながら、短波長光源は高価であり、その開発は容易ではなく、そのような短波長光を透過する光学材料の開発も必要である。また、従来のリソグラフィ法で大面積のパターンを製造することは、大型の光学素子を必要とし、技術的にも経済的な面でも困難を伴う。それゆえ、大面積を有する所望のパターンを形成する新規な方法が検討されていた。

10

【0003】

従来のリソグラフィ装置を使わずに、微細パターンを形成する方法としてナノインプリント法が知られている。ナノインプリント法は、樹脂をモールド（型）と基板で挟み込むことでナノメートルオーダーのパターンを転写することができる技術であり、基本的に、i)樹脂層の塗布、ii)モールドによるプレス、iii)パターン転写及びiv)離型の四工程からなり、このような単純なプロセスでナノサイズの加工を実現できる点で優れている。しかも、使用する装置が簡易であり、大面積加工が可能であるとともに高スループットが期待できるため、半導体デバイスのみならず、記憶媒体、光学部材、バイオチップなど多くの分野で、実用化が期待されている。

【0004】

20

しかしながら、このようなナノインプリント法においても、数十nmの線幅を有するパターンを転写するためのモールドは、基本的にはリソグラフィ装置を用いてシリコン基板上にレジストのパターンを露光及び現像することが必要である。得られたレジストパターンを用いてモールドの電鋳を行うために、レジストパターン上に金属の電流シード層が形成される。しかしながら、パターン精細度が100nm以下になると、スパッタによってレジストパターン上に形成される電流シード層の被覆性が低下し、レジストパターンの上部、側壁および底部（パターン凹部の基板露出部、すなわちトレンチ）で、得られる電流シード層の膜厚が異なるものとなる。特にレジストパターン上部において、優先的に電流シード層の形成が進行し、トレンチ開口部が狭窄するという問題が発生する。このため、基板上にレジスト層を用いてホールまたはトレンチおよびリッジが形成されている場合、電流シード層はホールまたはトレンチの底部には金属が堆積しにくく、レジスト層リッジ上部においてオーバーハングを生じるという問題があった。このような電流シード層を用いて積層体を電鋳処理すると、オーバーハングによりホールまたはトレンチの上方にて電鋳膜が接合し、トレンチ内部に空隙が取り残される。この結果、電鋳により得られたモールドは、機械的強度が低く、モールドの変形およびパターン欠損などの欠陥を引き起こすという問題があった。

30

【0005】

特許文献1は、上記のような問題を解決するために、導電性表面を有する基板上に凹凸パターンを有するレジスト層を形成し、レジスト層のパターンの凹部において導電性表面を露出させる工程と；レジスト層のパターンの凹部に露出した導電性表面上に電鋳を行って、レジスト層の膜厚よりも大きい膜厚を有する電鋳膜を形成する工程と；導電性表面を有する基板およびレジスト層を除去する工程とを含むナノインプリント用モールドの製造方法を開示している。この方法は、電流シード層を用いずに、電鋳膜をレジストパターン底部の導電性表面から上方に向かって一方向的に成長させることができるので、ナノインプリント用モールドの内部に空隙が存在しないとされている。しかしながら、この方法を用いてもナノインプリント法で用いるモールドは相変わらずリソグラフィ法に頼らざるを得なかった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

50

【特許文献 1】特開 2010 - 017865 号公報

【特許文献 2】WO 2011 / 007878 A1

【特許文献 3】特開 2010 - 056256 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、本願発明者は、特許文献 2 において、所定の条件を満たすブロック共重合体及び溶媒を含有するブロック共重合体溶液を基材上に塗布し、乾燥させてブロック共重合体のミクロ相分離構造を形成することにより、微細で不規則な凹凸パターンが形成された母型（モールド）を得る方法を開示している。この方法は、リソグラフィ法を用いることなく、ブロック共重合体の自己組織化する現象を用いてナノインプリント等に使用される母型を得ることができる。得られた母型にシリコーン系ポリマーと硬化剤の混合液を滴下して硬化させて転写パターンを得た後、この転写パターンに硬化性樹脂を塗布したガラス基板を押しつけて紫外線により硬化性樹脂を硬化させることで、転写パターンが複製された回折格子が作製される。この回折格子上に透明電極、有機層及び金属電極を積層することで得られた有機 EL 素子（有機発光ダイオード）は、発光効率が十分に高く、十分に高度な外部取り出し効率を有しつつも、発光の波長依存性及び指向性が十分に低く、しかも電力効率が十分に高いことが確認されている。

10

【0008】

しかしながら、この方法では、ブロック共重合体のミクロ相分離構造を形成した後に凹凸パターンを得るために、エッチング処理によりブロック共重合体を構成する一方のポリマーを除去する工程が必要となる。この除去工程により基材表面には、一方のポリマーが除去されて基材が露出した部分と他方のポリマーが残留して凸部を形成しているが、残留した凸部は基材との接触面積が小さいために、基材表面から剥がれ易くなる。また、エッチング処理に伴い、基材や凸部表面には異物が付着する場合があり、母型または母型から転写工程を経て製造された回折格子が汚染される可能性がある。これらのことが回折格子の量産工程に生じると、回折格子やそれを用いて製造される有機 EL 素子の量産プロセスにおけるスループットを低下させる恐れがある。それゆえ、上記のような本発明者の先行特許出願（特許文献 2）において成し得た回折格子の製造方法をさらに一步進めて、有機 EL 素子等のような製品の量産に一層適した製造方法を提供することが望まれていた。

20

【0009】

特許文献 3 は、比較的低分子量のブロック共重合を含む高分子層を相分離させて柱状ミクロドメイン構造やラメラ型ミクロドメイン構造を形成することを開示しているが、パターン化のために一方のポリマーをエッチングなどにより除去している。

30

【0010】

そこで、本発明の目的は、有機 EL 素子などの汎用製品に使用される回折格子のような凹凸構造を有する基板の量産化に好適である微細パターン転写用のモールドの製造方法、及び得られたモールドを用いて凹凸構造を有する基板を製造する方法並びにそのような凹凸構造を有する基板を用いて有機 EL 素子の製造方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、それらの製造方法を用いて微細パターン転写用のモールド、凹凸構造を有する基板及び有機 EL 素子を高いスループットで製造することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明に従えば、微細パターン転写用のモールドの製造方法であって、基材の表面に、少なくとも第 1 及び第 2 のポリマーセグメントからなるブロック共重合体とポリアルキレンオキシドとを含む溶液を塗布する工程と、

前記塗布された溶液のブロック共重合体を有機溶媒蒸気の存在下で相分離させて、表面に凹凸構造を有するブロック共重合体膜を得る溶媒相分離工程と、

前記ブロック共重合体膜の凹凸構造上にシード層を形成する工程と、

前記シード層上に電鋳により金属層を積層する工程と、

50

前記金属層から前記凹凸構造を有する基材を剥離する工程とを含み、
 前記溶媒相分離工程において得られる前記ブロック共重合体膜が、前記第1のポリマー¹⁰
 セグメント及び前記第2のポリマーセグメントの一方の層中で前記第1のポリマーセグメ
 ント及び前記第2のポリマーセグメントの他方がシリンダ状に前記基材の前記表面に沿つ
 た方向に延在する構造を有することを特徴とするモールドの製造方法が提供される。

【0012】

本発明のモールドの製造方法において、前記ブロック共重合体における前記第1ポリマ¹⁰
 -セグメントと前記第2ポリマーセグメントとの体積比が4:6~6:4であることが水平シリンダ構造を創成する上で望ましい。また、ポリアルキレンオキシドが、該ブロック
 共重合体100質量部に対して5~70質量部含まれることが、凹凸構造の十分な高さ(溝深さ)
 を得る上で好ましい。また、前記ブロック共重合体の数平均分子量が、500,000以上であることが好ましい。本発明の製造方法において溶媒相分離工程により波形の凹凸構造が得られるため、前記溶媒相分離処理の後にエッチング処理の必要はない。

【0013】

本発明のモールドの製造方法において、前記ブロック共重合体を構成する第1ポリマ²⁰
 セグメントがポリスチレンであり、第2ポリマーセグメントがポリメチルメタクリレート
 あり得、また、前記有機溶媒が、クロロホルム、アセトン、ジクロロメタン、及び二硫化炭素/アセトン混合溶媒からなる群から選ばれる一種であり得る。また、前記ブロック
 共重合体を有機溶媒蒸気の存在下で相分離させる時間が、6~168時間にし得る。

【0014】

本発明のモールドの製造方法において、前記溶媒層分離工程において得られる前記ブ²⁰
 ロック共重合体膜において、シリンダ状に前記基材の前記表面に沿った方向に延在する第1
 または第2のポリマーセグメントが一段または二段に形成されていても、表面に凹凸構造
 は現れる。凹凸の深さ分布の平均値が20~200nmの範囲であること、好ましくは30~150nmの範囲
 であること、及び、凹凸深さの標準偏差が10~100nmの範囲、好ましくは15~75nmであることが、回折格子などの凹凸構造を有する基板のモ³⁰
 ルドとして望ましい。

【0015】

本発明のモールドの製造方法において、前記基材の表面に、少なくとも第1及び第2の³⁰
 ポリマーセグメントからなるブロック共重合体とポリアルキレンオキシドとを含む溶液を
 塗布する前に、プライマー層を形成することが好ましい。また、前記ブロック共重合体の
 分子量分布(M_w/M_n)が1.5以下であることが好ましく、第1ポリマーセグメント
 と第2ポリマーセグメントの溶解度パラメーターの差が、0.1~1.0(cal/cm³)^{1/2}であることが好ましい。

【0016】

本発明の第2の態様に従えば、前記モールドの製造方法で得られたモールドを、凹凸形成材料が塗布された基板上に押し付けて前記凹凸形成材料を硬化させ、モールドを取り外すことにより基板上に凹凸構造を有する回折格子を形成する回折格子の製造方法が提供される。

【0017】

本発明の第3の態様に従えば、前記モールドの製造方法で得られたモールドを、凹凸形成材料が塗布された基板上に押し付けて前記凹凸形成材料を硬化させ、モールドを取り外すことにより基板上に凹凸構造を有する構造体を作製し、該構造体をゾルゲル材料が塗布された基板上に押しつけてゾルゲル材料を硬化させ、該構造体を取り外すことによりゾルゲル材料からなる凹凸構造を有する回折格子を形成する回折格子の製造方法が提供される。

【0018】

本発明の第4の態様に従えば、前記回折格子の製造方法により製造された回折格子の凹凸構造上に、透明電極、有機層及び金属電極を、順次積層して有機EL素子を製造する有機EL素子の製造方法が提供される。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明の第5の態様に従えば、前記モールドの製造方法によって製造された微細パターン転写用のモールドが提供される。

【0020】

本発明の第6の態様に従えば、前記回折格子の製造方法により製造され、表面に凹凸構造を有する回折格子が提供される。この回折格子は、前記凹凸構造の凹凸の平均ピッチが100～1500nmであることが望ましく、200～1200nmであることがより望ましい。また、前記凹凸構造の断面形状が波形であり、該凹凸構造の平面形状が、原子間力顕微鏡を用いて解析して得られる凹凸解析画像に2次元高速フーリエ変換処理を施してフーリエ変換像を得た場合において、前記フーリエ変換像が、波数の絶対値が0μm⁻¹である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ、円環状の模様が波数の絶対値が10μm⁻¹以下となる領域に存在することが望ましい。また、この回折格子の前記凹凸構造の断面形状の尖度が-1.2以上、さらには、-1.2～1.2であることが望ましい。

10

【0021】

本発明の第7の態様に従えば、前記有機EL素子の製造方法により製造された有機EL素子が提供される。

【0022】

本発明の第8の態様に従えば、前記モールドの製造方法で得られたモールドを、凹凸形成材料が塗布された基板上に押し付けて前記凹凸形成材料を硬化させ、モールドを取り外すことにより凹凸構造を有する基板を形成する凹凸構造を有する基板の製造方法が提供される。

20

【0023】

本発明の第9の態様に従えば、前記モールドの製造方法で得られたモールドを、凹凸形成材料が塗布された基板上に押し付けて前記凹凸形成材料を硬化させ、モールドを取り外すことにより基板上に凹凸構造を有する構造体を作製し、該構造体をゾルゲル材料が塗布された基板上に押しつけてゾルゲル材料を硬化させ、該構造体を取り外すことによりゾルゲル材料からなる凹凸構造を有する基板を形成する凹凸構造を有する基板の製造方法が提供される。

【0024】

30

本発明の第10の態様に従えば、前記基板の製造方法により製造される、表面に凹凸構造を有する基板が提供される。この凹凸構造を有する基板は、前記凹凸の平均ピッチが100～1500nmであることが望ましく、200～1200nmであることがより望ましい。

【発明の効果】

【0025】

本発明のモールドの製造方法によれば、ブロック共重合体を含む溶液を有機溶媒により相分離することによりブロック共重合体が自己組織化して表面が滑らかな波形の凹凸構造であり且つ断面構造が水平シリンダ構造を有するブロック共重合体膜が得られる。それゆえ、凹凸構造を形成するために必要とされていたエッティング工程が不要となり、製造プロセスを簡略化することができると共に、製造プロセスを通じてモールドに汚れや異物が付着する可能性を低減することができる。得られたモールドの金属層の面性状は、滑らかな凹凸が略一様に分布することとなり、ブロック共重合体及び基材をモールドから剥離する際に樹脂がモールド側へ残留することが抑制されて、モールドの剥離性が高くなる。これによりパターン欠陥が生じることが防止される。また、ブロック共重合体の分子量が50万以上と高くなても、確実に所望の凹凸パターンを有するモールドを形成することができる。それゆえ、本発明により得られたモールドを用いれば、可視領域の光を波長依存性なく且つ低い指向性で回折する回折格子などの凹凸構造を有する基板を比較的低コストで且つ高いスループットで製造することができる。

40

【図面の簡単な説明】

50

【0026】

【図1】本発明のモールドの製造方法の各工程を概念的に示す図である。

【図2】本発明のモールドの製造方法により得られたモールドを用いて回折格子を製造する各工程を概念的に示す図である。

【図3】本発明のモールドの製造方法の各工程を示すフローチャートである。

【図4】回折格子の製造方法に用いるモールドとしてのフィルム状基板を製造するためのロールプロセス装置の概念図である。

【図5】フィルム状基板をモールドとして用いてゾルゲル材料からなる凹凸基板を製造する工程を示すフローチャートである。

【図6】フィルム状基板をモールドとして用いてゾルゲル材料に転写するロールプロセスを説明するための概念図である。 10

【図7】本発明の回折格子の製造方法により得られた回折格子を用いた有機ELの積層構造を示す概念図である。

【図8A】実施例1で得られた溶媒アニール後の薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した写真であり、二段の水平シリンドラ構造を示す。

【図8B】図8Aの写真の拡大写真である。

【図8C】実施例1で得られた溶媒アニール後の薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した写真であり、一段の水平シリンドラ構造を示す。

【図8D】図8Cの写真の拡大写真である。

【図9A】実施例1で得られた薄膜の凹凸構造の表面の原子間力顕微鏡による凹凸解析画像を示す写真である。 20

【図9B】図9Aに示した薄膜の凹凸構造の表面近傍の断面の原子間力顕微鏡による凹凸解析画像を示す写真である。

【図9C】図9A及び図9Bの凹凸解析画像に基づいて得られたフーリエ変換像を示す写真である。

【図10A】比較例1で得られた薄膜の凹凸構造の表面の原子間力顕微鏡による凹凸解析画像を示す写真である。

【図10B】図10Aに示した薄膜の凹凸構造の表面近傍の断面の原子間力顕微鏡による凹凸解析画像を示す写真である。

【図10C】図10A及び図10Bの凹凸解析画像に基づいて得られたフーリエ変換像を示す写真である。 30

【図11】実施例7において製造した有機EL素子の輝度に対する電流効率の変化を表すグラフである。

【図12】実施例7において製造した有機EL素子の輝度に対する電力効率の変化を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0028】

最初に、有機EL素子等に用いられる回折格子基板などの凹凸構造を有する基板を製造するために好適なモールドの製造方法について説明する。モールドの製造方法は、図3のフローチャートに示すように、主に、ブロック共重合体溶液の調製工程、ブロック共重合体溶液の塗布工程、乾燥工程、溶媒アニール工程、シード層形成工程、電鋳工程及び剥離工程を含む。以下、モールドの製造方法の各工程及び後続の工程について、図1及び図2の概念図も併せて参照しながら説明する。なお、以下の説明では、凹凸構造を有する基板として回折格子基板を例に挙げて説明するが、後述するように本発明の凹凸構造を有する基板は回折格子基板などの光学基板に限らず、種々の用途を有する基板に適用可能である。

【0029】

<ブロック共重合体溶液の調製工程>

40

50

本発明に用いるブロック共重合体は、少なくとも、第1のホモポリマーからなる第1のポリマーセグメントと、第1のホモポリマーとは異なる第2のホモポリマーからなる第2のポリマーセグメントとを有する。第2のホモポリマーは、第1のホモポリマーの溶解度パラメーターよりも $0.1 \sim 1.0$ (cal/cm^3) $^{1/2}$ 高い溶解度パラメーターを有することが望ましい。第1及び第2のホモポリマー溶解度パラメーターの差が 0.1 (cal/cm^3) $^{1/2}$ 未満では、ブロック共重合体の規則的なミクロ相分離構造を形成し難たく、前記差が 1.0 (cal/cm^3) $^{1/2}$ を超える場合はブロック共重合体の均一な溶液を調製することが難しくなる。

【0030】

第1のホモポリマー及び第2のホモポリマーとして用いることができるホモポリマーの原料となるモノマーとしては、例えば、スチレン、メチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、オクチルスチレン、メトキシスチレン、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、アクリロニトリル、アクリルアミド、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ジメチルシロキサン、乳酸、ビニルピリジン、ヒドロキシスチレン、スチレンスルホネート、イソブレン、ブタジエン、カプロラクトン、イソプロピルアクリルアミド、塩化ビニル、エチレンテレフタレート、テトラフルオロエチレン、ビニルアルコールが挙げられる。これらの中でも、相分離形成が生じやすいことと、エッティングで凹凸を形成しやすいという観点から、スチレン、メチルメタクリレート、エチレンオキシド、ブタジエン、イソブレン、ビニルピリジン、乳酸を用いることが好ましい。

【0031】

また、第1のホモポリマー及び第2のホモポリマーの組合せとしては、スチレン系ポリマー（より好ましくはポリスチレン）、ポリアルキルメタクリレート（より好ましくはポリメチルメタクリレート）、ポリエチレンオキシド、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリビニルピリジン、及びポリ乳酸からなる群から選択される2種の組合せを挙げができる。これらの組合せの中でも、スチレン系ポリマー及びポリアルキルメタクリレートの組合せ、スチレン系ポリマー及びポリエチレンオキシドの組合せ、スチレン系ポリマー及びポリイソブレンの組合せ、スチレン系ポリマー及びポリブタジエンの組合せがより好ましく、スチレン系ポリマー及びポリメチルメタクリレートの組合せ、スチレン系ポリマー及びポリイソブレンの組合せ、スチレン系ポリマー及びポリブタジエンの組合せが特に好ましい。より好ましくは、好ましいブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ）を得る観点から、ポリスチレン（PS）とポリメチルメタクリレート（PMMA）の組合せである。

【0032】

前記ブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ）は、 500000 以上であることが好ましく、 1000000 以上であることがより一層好ましく、 $1000000 \sim 5000000$ であることが特に好ましい。ブロック共重合体のドメインサイズは分子量とともに増大する。数平均分子量が 500000 未満では、ブロック共重合体のミクロ相分離構造により形成される凹凸の平均ピッチが小さくなり、得られる回折格子の凹凸の平均ピッチが不十分となる。特に、有機ELに使用される回折格子の場合は、可視領域の波長範囲に渡って照明光を回折する必要があることから、平均ピッチとして $100 \sim 150 \text{ nm}$ が望ましく、 $200 \sim 1200 \text{ nm}$ がより望ましい。この点からブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ）は、 500000 以上であることが好ましい。

【0033】

前記ブロック共重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）は 1.5 以下であることが好ましく、 $1.0 \sim 1.35$ であることがより好ましい。このような分子量分布が 1.5 を超える

10

20

30

40

50

と、ブロック共重合体の規則的なミクロ相分離構造を形成することが困難になる。

【0034】

なお、前記ブロック共重合体の数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーキュロマトグラフィ (GPC) により測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値である。

【0035】

前記ブロック共重合体における前記第1のポリマーセグメントと前記第2のポリマーセグメントとの体積比 (第1のポリマーセグメント : 第2のポリマーセグメント) は、自己組織化により後述する水平シリンダ構造を創生させるために、4 : 6 ~ 6 : 4 の範囲内であり、5 : 5 程度であることがより好ましい。体積比が前記範囲外である場合には、後述する水平シリンダ構造に起因する凹凸パターンを形成することが困難となり、球状や垂直シリンダ構造が表れる傾向がある。

【0036】

本発明に用いるブロック共重合体溶液は、前記ブロック共重合体を溶媒中に溶解して調製する。そのような溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、イソホロン、シクロヘキサン等のケトン類；ブトキシエチルエーテル、ヘキシルオキシエチルアルコール、メトキシ-2-プロパノール、ベンジルオキシエタノール等のエーテルアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリグライム、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等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル、-ブチロラクトン等のエステル類；フェノール、クロロフェノール等のフェノール類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；2硫化炭素等の含ヘテロ元素化合物；これらの混合溶媒が挙げられる。前記ブロック共重合体溶液における前記ブロック共重合体の含有率は、ブロック共重合体溶液 100 質量 % に対して、0.1 ~ 1.5 質量 % であることが好ましく、0.3 ~ 5 質量 % であることがより好ましい。

【0037】

また、前記ブロック共重合体溶液は、他のホモポリマー (その溶液中に含まれるブロック共重合体中の前記第1のホモポリマー及び前記第2のホモポリマー以外のホモポリマー：例えば、ブロック共重合体中の前記第1のホモポリマー及び前記第2のホモポリマーの組合せがポリスチレン及びポリメチルメタクリレートの組合せである場合には、ポリスチレンとポリメチルメタクリレート以外の種類のホモポリマーであればよい。) として、ポリアルキレンオキシドを含有している。

【0038】

前記ブロック共重合体溶液がポリアルキレンオキシドを含有することにより、ブロック共重合体のミクロ相分離構造により形成される凹凸の深さをより深くすることができる。このようなポリアルキレンオキシドとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドがより好ましく、ポリエチレンオキシドが特に好ましい。また、このようなポリエチレンオキシドとしては、下記式：



[式中、nは10 ~ 5000の整数 (より好ましくは50 ~ 1000の整数、更に好ましくは50 ~ 500の整数) を示す。]

で表されるものが好ましい。

【0039】

また、ポリアルキレンオキシドの数平均分子量 (M_n) は 460 ~ 220000 であることが好ましく、2200 ~ 46000 であることがより好ましい。このような数平均分

10

20

30

40

50

子量が前記下限未満では、分子量が低すぎて、室温状態で液体であり、分離して析出しやすくなり、前記上限を超えるものは合成上困難である。

【0040】

ポリアルキレンオキシドの分子量分布 (M_w / M_n) は 1.5 以下であることが好ましく、1.0 ~ 1.3 であることがより好ましい。分子量分布が前記上限を超えるとミクロ相分離の形状の均一性が保持され難くなる。なお、このような数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値である。

【0041】

また、本発明において、前記ブロック共重合体中の前記第1のホモポリマー及び前記第2のホモポリマーの組合せがポリスチレン及びポリメチルメタクリレートの組合せ（ポリスチレン - ポリメチルメタクリレート）であることが好ましく、ポリスチレン - ポリメチルメタクリレートのブロック共重合体とポリエチレンオキシドのようなポリアルキレンオキシドとを組み合わせて用いることにより、垂直方向の配向性が更に向かって、表面の凹凸の深さを更に深くすることが可能となるとともに、製造時の溶媒アニール処理時間を短縮することも可能となる。

10

【0042】

ポリアルキレンオキシドの含有量は、前記ブロック共重合体 100 質量部に対して、1 ~ 100 質量部であることが好ましく、特に 5 質量部 ~ 100 質量部であることがより好ましい。さらに好ましくは 5 ~ 70 質量部である。ポリアルキレンオキシドの含有量が 5 質量部未満ではポリアルキレンオキシドを含有させることにより得られる効果が乏しくなる。また、ポリアルキレンオキシドの含有量がブロック共重合体 100 質量部に対して 100 質量部を超えると、ブロックコポリマーの相分離により形成される凹凸パターンが崩れやすくなり、また、70 質量部を超えると、ポリアルキレンオキシドが析出することがある。

20

【0043】

また、前記ブロック共重合体溶液中のポリアルキレンオキシド及び他のホモポリマーの総含有量は、ブロック共重合体溶液中に、0.1 ~ 1.5 質量 % であることが好ましく、0.3 ~ 5 質量 % であることがより好ましい。このような総量の含有率が前記下限未満では必要な膜厚を得るために前記溶液を十分な膜厚で均一に塗布することが容易でなく、前記上限を超えると溶媒に均一に溶けた溶液を調製することが比較的困難となる。

30

【0044】

また、前記ブロック共重合体溶液は、ポリアルキレンオキシド以外の他のホモポリマー、界面活性剤、イオン性化合物、消泡剤、レベリング剤等を更に含有していてもよい。

【0045】

他のホモポリマーを含有する場合には、ポリアルキレンオキシドと同様に、前記ブロック共重合体 100 質量部に対して、1 ~ 100 質量部の割合で含有し得る。また、前記界面活性剤を用いる場合には、その含有量は、前記ブロック共重合体 100 質量部に対して、10 質量部以下であることが好ましい。さらに、前記イオン性化合物を用いる場合には、その含有量は、前記ブロック共重合体 100 質量部に対して、10 質量部以下であることが好ましい。

40

【0046】

<ブロック共重合体溶液の塗布工程 >

本発明のモールドの製造方法に従えば、図 1 (A) に示すように、上記のように調製したブロック共重合体溶液を基材 10 上に塗布して薄膜 30 を形成する。基材 10 としては特に制限はないが、例えば、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、ポリシクロオレフィン等の樹脂基板；ガラス、オクタデシルジメチルクロロシラン (ODS) 処理ガラス、オクタデシルトリクロロシラン (OTS) 処理ガラス、オルガノシリケート処理ガラス、シランカップ

50

リング剤で処理したガラス、シリコン基板等の無機基板；アルミニウム、鉄、銅等の金属基板が挙げられる。また、基材10は、配向処理等の表面処理を施したものであってよい。例えば、オルガノシリケート処理ガラスは、メチルトリメトキシシラン(MTMS)と1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン(BTMSE)のメチルイソブチルケトン(MIBK)溶液をガラスに塗布し、熱処理することで作製することができる。オクタデシルジメチルクロロシラン処理ガラス、オクタデシルトリクロロシラン処理ガラスは、それらのシランのヘプタン溶液中にガラスを漬け置きし、未反応分を後で洗い流すという方法で作製することができる。このようにガラスなどの基板表面をオクタデシルジメチルクロロシランやオルガノシリケートなどのプライマー層で表面処理してもよいし、一般的なシランカップリング剤でシランカップリング処理することにより、ブロック共重合体の基板への密着性を向上することができる。密着性が不十分な場合は電鋳化時に剥離してしまい、転写用モールド作製に支障をきたす。

【0047】

前記ブロック共重合体溶液を塗布する方法としては、特に限定されず、例えば、スピニコート法、スプレーコート法、ディップコート法、滴下法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、ダイコート法、カーテンコート法、インクジェット法を採用することができる。

【0048】

前記ブロック共重合体の薄膜30の厚みとしては、後述する乾燥後の塗膜の厚みが、10~3000nmであることが好ましく、50~500nmであることがより好ましい。

【0049】

<乾燥工程>

ブロック共重合体溶液よりなる薄膜30を基材10上に塗布した後に、基材10上の薄膜30を乾燥させる。乾燥は、大気雰囲気中で行うことができる。乾燥温度は、薄膜30から溶媒を除去できる温度であれば特に制限はないが、例えば、10~200が好ましく、20~100がより好ましい。なお、乾燥により、前記ブロック共重合体がミクロ相分離構造を形成し始めることにより薄膜30の表面に凹凸が見られることがある。

【0050】

<溶媒アニール工程>

乾燥工程後に、薄膜30を有機溶媒蒸気の雰囲気下で溶媒アニール(溶媒相分離)処理して、ブロック共重合体の相分離構造を薄膜30内に形成させる。この溶媒アニール処理によってブロック共重合体の自己組織化が進行し、図1(B)に示すようにブロック共重合体が第1ポリマーセグメント32と第2ポリマーセグメント34の部分にミクロ相分離して水平シリンダ構造となる。ここで、「水平シリンダ構造」とは、ブロック共重合体の溶液が塗布される基材の表面に沿った方向に第1のポリマーセグメントまたは第2のポリマーセグメントがシリンダ状に延在(配向)するように自己組織化することをいう。一方、「垂直シリンダ構造」とは、ブロック共重合体の溶液が塗布される基材の表面とほぼ垂直な方向に第1のポリマーセグメントまたは第2のポリマーセグメントがシリンダ状に延在(配向)するように自己組織化することをいう。これらの構造は、酸化ルテニウムや酸化オスミウムなどでポリマーを染色して断面構造を電子顕微鏡測定などにより観察することにより確認することができる。また、小角X線散乱(SAXS)測定もそれらの配向構造を同定する上で有効である。

【0051】

溶媒アニール処理は、例えば、デシケータのような密閉可能な容器内部に有機溶媒の蒸気雰囲気をもたらし、この雰囲気下に対象物である薄膜30を曝すことにより実施することができる。有機溶媒蒸気の濃度は、ブロック共重合体の相分離を促進する上で高い方が好ましく、飽和蒸気圧であることが望ましく、濃度管理も比較的容易である。例えば、有機溶媒がクロロホルムの場合、飽和蒸気量は室温(0~45)にて0.4g/1~2.5g/1であることが知られている。なお、クロロホルム等の有機溶媒アニール処理時間が長くなりすぎると、塗膜の表面にポリエチレンオキシドが析出したり、相分離し

10

20

30

40

50

た凹凸形状（パターン）が崩れる（なまる）傾向にある。溶媒アニール処理の処理時間は6時間～168時間、好ましくは12時間～48時間、さらに好ましくは12時間～36時間にすることができる。処理時間が長すぎると凹凸形状がくずれ（なまる）、短すぎると凹凸構造の溝が浅く、モールドを用いて回折格子を作製した場合、その回折効果が不十分となる。

【0052】

溶媒アニール処理に用いる有機溶媒としては、沸点が20～120の有機溶媒が好ましく、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、テトラヒドロフラン（THF）、アセトン、二硫化炭素、それらの混合溶媒などを用いることができる。このうち、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトン、アセトン／二硫化炭素の混合溶媒が好ましい。溶媒アニールの雰囲気温度は、0～45で行うのがよい。45より高くなると、薄膜に形成される凹凸構造がなまって崩れ易くなる。0より低い環境では、有機溶媒が蒸発しにくくなり、ブロックコポリマーの相分離が起こり難くなる。

【0053】

本発明者は、溶媒アニール処理により、ブロックコポリマーが水平シリンドラ構造に相分離することを見出した。通常、ブロックコポリマーを構成する第1のホモポリマーと第2のホモポリマーの混合比が同等（5：5）かそれに近い場合には、熱アニール処理によってラメラ型の相分離構造が現れ、3：7程度ではシリンドラ状構造が現れ、2：8程度では球状構造が現れることが通常知られている。しかしながら、本発明に従う溶媒アニール処理を行うと、ブロックコポリマーを構成する第1のホモポリマーと第2のホモポリマーの混合比が40：60～60：40であっても水平方向にシリンドラ構造として相分離が起こることが分かった。この理由については明らかではないが、本発明者は有機溶媒が一方のホモポリマーに浸透してそのホモポリマーが膨潤する結果、第1のホモポリマーと第2のホモポリマーの見かけの体積比率が実際の第1のホモポリマーと第2のホモポリマーの混合比と異なるためであると考えている。

【0054】

この水平シリンドラ構造は、図1（B）に示すように、第2のホモポリマー34の層中に第1のホモポリマー32がシリンドラ状に基材10の表面とほぼ平行な方向に延在するように配向している。この結果、第1のホモポリマー32が存在している第2のホモポリマー34の表層部分が滑らかに隆起して波形を形成する。なお、第1のホモポリマー32がシリンドラ状に基材10の表面とほぼ平行な方向に延在するシリンドラ状配列が基材10の表面と垂直方向（高さ方向）に複数層（複数段）をなして形成されていてもよい（後述する図8A及び図8B参照）。隆起した波形構造は、そのまま回折格子など光学基板の凹凸パターンとして利用することができる。このため、熱アニールによる相分離の場合と異なり、相分離の後にエッチングにより一方のホモポリマーを除去する必要がない。なお、水平シリンドラ構造の一部に垂直シリンドラあるいは球状の構造を含んでも良い。

【0055】

溶媒アニール処理ではエッチング処理が不要となるため、モールドのパターン化プロセスを簡略化させることができる。また、エッチング処理には、通常、次のような問題点を伴うが、本発明のモールドの製造方法ではそのような問題点が生じない。すなわち、エッチング処理を行うと、残留するホモポリマーのパターンに突起部分が発生し易くなり、後述する尖度の数値が小さくなり、オーバーハング断面形状も生じやすくなる。このため、後続の電鋳処理においてめっき金属は物体の凸部や突出した角に引き寄せられやすく、凹部やへこんだ部分には引き寄せられにくくなる。また、電鋳処理前に塗布するシード層についても、そのような複雑な構造の部分には付着しにくくなる。これらのことより、エッチング処理によりパターンの欠陥が生じやすくなる。また、エッチング処理において、エッチング液の使用や一方のホモポリマーの除去によりモールド上に汚れやゴミの発生し易くなる。しかし、溶媒アニール処理を用いることにより、エッチング処理が不要であるために、上記のようなエッチングに伴う問題が解消され、確実な凹凸パターンを有し且つ異物の付着が少ないモールド及びそれから作成される回折格子などの光学基板が得られる。

それゆえ、回折格子などの光学基板を高いスループットで且つ簡易なプロセスで製造することができる。

【0056】

本発明では、溶媒アニール処理によってポリマーセグメント34により画成される表面形状が図1(B)に概念的に示すように比較的滑らかな傾斜面からなり、基材から上方に向かって波形(本願では適宜「波形構造」と称する)をなしている。このような波形構造では、オーバーハングはなく、この波形構造38に堆積された金属層は、その逆パターンに複製されるので、容易に剥離される。

【0057】

こうして得られた波形構造38を有する基材10は、後工程の転写用のマスター(モールド)として使用することができる。波形構造38を表す凹凸の平均ピッチとしては、100~1500nmの範囲であることが好ましく、200~1200nmの範囲であることがより好ましい。凹凸の平均ピッチが前記下限未満では、可視光の波長に対してピッチが小さくなりすぎるため、かかる母型を用いて得られる回折格子において必要な可視光の回折が生じにくく、前記上限を超えると、かかる母型を用いて得られる回折格子の回折角が小さくなり、回折格子としての機能を十分に発揮できなくなる。なお、凹凸の平均ピッチとは、硬化樹脂層の表面における凹凸のピッチ(隣り合う凸部同士又は隣り合う凹部同士の間隔)を測定した場合において、凹凸のピッチの平均値のことをいう。また、このような凹凸のピッチの平均値は、表面の凹凸の形状を走査型プローブ顕微鏡(例えば、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の製品名「E-sweep」等)を用いて凹凸解析画像を測定した後に、かかる凹凸解析画像中における、任意の隣り合う凸部同士又は隣り合う凹部同士の間隔を100点以上測定し、その平均を求めて算出される値を採用する。

【0058】

また、波形構造38を表す凹凸の深さ分布の平均値は20~200nmの範囲であることが好ましく、30~150nmの範囲であることがより好ましい。凹凸の深さ分布の平均値が前記下限未満では、可視光の波長に対し高さが不足するため回折が不十分となり、前記上限を超えると、得られた回折格子を有機EL素子の光取り出し口側の光学素子として利用した場合に、有機層内部の電界分布が不均一となり特定の箇所に電界が集中することによる発熱によって素子が破壊されやすくなり、また寿命が短くなり易くなる。凹凸の深さ分布の平均値(m)は、下記式(I):

【0059】

【数1】

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (I)$$

[式(I)中、Nは測定点の総数(総ピクセル数)を示し、iは1~Nまでの整数のうちのいずれかを示し、 x_i はi番目の測定点の凹凸深さのデータを示し、mは凹凸の深さ分布の平均値を示す。]

【0060】

<加熱工程>

上記溶媒アニール工程により得られた薄膜30の凹凸構造に加熱処理を施してもよい。前記溶媒アニール処理で波形の凹凸構造が既に形成されているために、この加熱処理は、形成された凹凸構造をなましたりするが、必ずしも必要ではない。何らかの原因で、前記溶媒アニール処理後の凹凸構造の表面の一部に突起が生じている場合や、凹凸構造の周期や高さを調整する目的のために有効となる場合がある。加熱温度は、例えば、第1及び第

10

20

30

40

50

2ポリマーセグメント32、34のガラス転移温度以上にすることができる、例えば、それらのホモポリマーのガラス転移温度以上で且つガラス転移温度より70高い温度以下にすることができる。加熱処理は、オーブン等を用いて大気雰囲気下で行うことができる。

【0061】

<シード層形成工程>

上記のようにして得られたマスターの波形構造38の表面に、図1(C)に示すように、後続の電鋳処理のための導電層となるシード層40を形成する。シード層40は、無電解めっき、スパッタまたは蒸着により形成することができる。シード層40の厚みとして、後続の電鋳工程における電流密度を均一にして後続の電鋳工程により堆積される金属層の厚みを一定にするために、10nm以上が好ましく、より好ましくは20nm以上である。シード層の材料として、例えば、ニッケル、銅、金、銀、白金、チタン、コバルト、錫、亜鉛、クロム、金・コバルト合金、金・ニッケル合金、ホウ素・ニッケル合金、はんだ、銅・ニッケル・クロム合金、錫ニッケル合金、ニッケル・パラジウム合金、ニッケル・コバルト・リン合金、またはそれらの合金などを用いることができる。

10

【0062】

<電鋳工程>

次に、図1(D)に示すように、シード層40上に電鋳(電界メッキ)により金属層50を堆積させる。金属層50の厚みは、例えば、シード層40の厚みを含めて全体で10~3000μmの厚さにすることができる。電鋳により堆積させる金属層50の材料として、シード層40として用いることができる上記金属種のいずれかを用いることができる。モールドとしての耐摩耗性や、剥離性などの観点からは、ニッケルが好ましく、この場合、シード層40についてもニッケルを用いることが好ましい。電鋳における電流密度は、ブリッジを抑制して均一な金属層を形成するとともに、電鋳時間の短縮の観点から、例えば、0.03~10A/cm²にし得る。なお、形成した金属層50は、後続の樹脂層の押し付け、剥離及び洗浄などの処理の容易性からすれば、適度な硬度及び厚みを有することが望ましい。電鋳により形成される金属層の硬度を向上させる目的で、金属層の表面にダイヤモンドライカーボン(DLC)処理やCrめっき加工処理を実施してもよい。あるいは、金属層をさらに熱処理してその表面硬度を高くしても良い。

20

【0063】

<剥離工程>

30

上記のようにして得られたシード層を含む金属層50を、凹凸構造を有する基材から剥離してファーザーとなるモールドを得る。剥離方法は物理的に剥がしても構わないし、第1及び第2ホモポリマー及び残留するブロック共重合体を、それらを溶解する有機溶媒、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)、クロロホルムなどを用いて溶解して除去してもよい。

【0064】

<洗浄工程>

上記のようにモールドを波形構造38を有する基材10から剥離するときに、図1(E)に示すように、ポリマーの一部60がモールドに残留する場合がある。このような場合には、それらの残留した部分60を洗浄にて除去することができる。洗浄方法としては、湿式洗浄や乾式洗浄を用いることができる。湿式洗浄としてはトルエン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤、界面活性剤、アルカリ系溶液での洗浄などにより除去することができる。有機溶剤を用いる場合には、超音波洗浄を行ってもよい。また電解洗浄を行うことにより除去しても良い。乾式洗浄としては、紫外線やプラズマを使用したアッシングにより除去することができる。湿式洗浄と乾式洗浄を組み合わせて用いてもよい。このような洗浄後に、純水や精製水でリーンスし、乾燥後にオゾン照射してもよい。こうして、図1(F)に示すような所望の凹凸構造を有するモールド70が得られる。

40

【0065】

次に、得られたモールド70を用いて、有機EL素子などに用いられる回折格子を製造する方法について図2(A)~図2(E)を参照して説明する。

50

【0066】

<モールドの離型処理工程>

モールド70を用いてその凹凸構造を樹脂に転写する際に、樹脂からの離型を向上させるためにモールド70に離型処理を行っても良い。離型処理としては、表面エネルギーを下げる処方が一般的であり、特に制限はないが、図2(A)に示すようにフッ素系の材料やシリコーン樹脂等の離型剤72をモールド70の凹凸表面70aにコーティングしたり、フッ素系のシランカップリング剤で処理する方法、ダイヤモンドライクカーボンを表面に成膜することなどが挙げられる。

【0067】

<モールドの凹凸形成材料層への転写工程>

10

得られたモールド70を用いて、モールドの凹凸構造(パターン)を樹脂のような有機材料またはゾルゲル材料のような無機材料からなる凹凸形成材料層に転写することで凹凸構造が転写された基板(または母型)を製造する。なお、転写に際してモールド70の形状を、転写に適した形状に変形させてもよい。例えば、ロール転写を行う場合には、モールド70を円柱体の外周に巻き付けてロール状のモールドにすることができる(ロール状のモールドを使った転写プロセスは後述する)。

【0068】

最初に、転写される凹凸形成材料層が樹脂層である場合について説明する。この転写処理の方法として、図2(B)に示すように、例えば、硬化性樹脂を支持基板90に塗布した後、モールド70の凹凸構造を樹脂層80に押し付けつつ樹脂層80を硬化させる。支持基板90として、例えば、ガラス等の透明無機材料からなる基材;ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンテレナフタレート(PEN)、ポリカーボネート(PC)、シクロオレフィンポリマー(COP)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン(PS)等の樹脂からなる基材;これらの樹脂からなる基材の表面にSiN、SiO₂、SiC、SiO_xN_y、TiO₂、Al₂O₃等の無機物からなるガスバリア層を形成してなる積層基材;これらの樹脂からなる基材及びこれらの無機物からなるガスバリア層を交互に積層してなる積層基材が挙げられる。また、支持基板90の厚みは、1~500μmの範囲にし得る。モールド70としてロール状モールドを用いて転写を行う場合には、後述のように支持基板90として可撓性を有し且つ長尺のシート状基板を用いるのが好適である。なお、支持基板90は用途に応じて透明であることが望ましいが、凹凸構造が転写された樹脂層80を再度モールド(母型)として使用する場合は、支持基板90は透明である必要はない。

20

【0069】

凹凸形成材料としては、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、架橋型液晶樹脂等の各種UV硬化性樹脂のような硬化性樹脂が挙げられる。硬化性樹脂の厚みは0.5~500μmの範囲であることが好ましい。厚みが前記下限未満では、硬化樹脂層の表面に形成される凹凸の高さが不十分となり易く、前記上限を超えると、硬化時に生じる樹脂の体積変化の影響が大きくなり凹凸形状が良好に形成できなくなる可能性がある。

30

【0070】

凹凸形成材料を塗布する方法としては、例えば、スピンドルコート法、スプレーコート法、ディップコート法、滴下法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、ダイコート法、カーテンコート法、インクジェット法、スパッタ法等の各種コート方法を採用することができる。さらに、硬化性樹脂のような凹凸形成材料を硬化させる条件としては、使用する樹脂の種類により異なるが、例えば、硬化温度が室温~250の範囲であり、硬化時間が0.5分~3時間の範囲であることが好ましい。また、紫外線や電子線のようなエネルギー線を照射することで硬化させる方法でもよく、その場合には、照射量は20mJ/cm²~5J/cm²の範囲であることが好ましい。

40

【0071】

次いで、硬化後の硬化樹脂層80からモールド70を取り外す。モールド70を取り外

50

す方法としては、機械的な剥離法に限定されず、任意の知られた方法を採用することができる。なお、前述のロール状モールドを用いる場合には、硬化樹脂層 80 からモールドを剥離することを促進するために剥離ロールを使用することができる。こうして図 2 (C) に示すように、支持基板 90 上に凹凸が形成された硬化樹脂層を有する樹脂フィルム構造体 100 を得ることができる。樹脂フィルム構造体 100 はそのまま回折格子として使用し得る。あるいは、後述するように、樹脂フィルム構造体 100 をさらにモールドとして用いて樹脂のような有機材料からなる回折格子またはゾルゲル材料のような無機材料からなる構造体を作製し、それを回折格子として用いることができる。

【0072】

本発明のモールドの製造方法は、有機 E L 素子の光取り出し口側に設けられる回折格子を製造するためだけではなく、各種のデバイスに使用される微細パターンを有する光学部品の製造に用いることができる。例えば、ワイヤグリッド偏光子、反射防止フィルム、液晶ディスプレイ、タッチパネルあるいは太陽電池の光電変換面側に設置することにより太陽電池内部への光閉じ込め効果を付与するための光学素子を製造するために使用することができる。

【0073】

こうして所望のパターンを有する樹脂フィルム構造体 100 を得ることができるが、樹脂フィルム構造体 100 の反転パターンを回折格子として使用する場合には、上記のモールドの転写工程を経て得られた樹脂フィルム構造体 100 を母型として用いて、樹脂フィルム構造体 100 を作成したときと同様に、図 2 (D) に示すように別の透明支持基材 92 上に硬化性樹脂層 82 を塗布して、樹脂フィルム構造体 100 を硬化性樹脂層 82 に押し付けて硬化性樹脂層 82 を硬化させる。次いで、樹脂フィルム構造体 100 を、硬化した硬化性樹脂層 82 から剥離することにより、図 2 (E) に示すような別の樹脂フィルム構造体であるレプリカ 110 を得ることができる。さらに、レプリカ 110 を母型として上記転写工程を実施してレプリカ 110 の反転パターンのレプリカを製造してもよく、反転パターンのレプリカを母型として上記転写工程を再度繰り返して子レプリカを形成してもよい。

【0074】

ここで、モールドの樹脂層への転写工程を効率よく行う方法 (ロール・トゥ・ロール・プロセス) を、図 4 を参照しながら説明する。図 4 に示すロールプロセス装置 170 は、長尺の基板フィルム 180 に被覆された被膜上に凹凸パターンを形成することによりフィルム状基板 180a を製造する。ロールプロセス装置 170 は、基板フィルム (基材) 180 の搬送系 186 と、搬送中の基板フィルム 180 に凹凸形成材料を塗布するダイコータ 182 と、ダイコータ 182 の下流側に位置してパターンを転写する金属ロール 190 と、基板フィルム 180 を挟んで金属ロール 190 と対向して設けられ、基板フィルム 180 に UV 光を照射するための照射光源 185 とを主に備える。基板フィルム 180 の搬送系 186 は、基板フィルム 180 を繰り出すフィルム繰り出しロール 172 と、金属ロール 190 の上流及び下流側にそれぞれ配置されて基板フィルムを金属ロール 190 に付勢するニップロール 174 及び剥離ロール 176 と、パターンが転写された基板フィルム 180a を巻き取る巻き取りロール 187 と、基板フィルム 180 を搬送する複数の搬送ロール 178 とを有する。ここで、金属ロール 190 は、先に作製したモールド 70 (図 1 (F) 参照) を円柱体の外周に巻き付けてロール状モールドとして形成したものを用いることができる。

【0075】

ロールプロセス装置 170 を用い、以下のようなプロセスによって金属ロール 190 のパターンが転写されたフィルム状基板が得られる。予めフィルム繰り出しロール 172 に巻き付けられている基板フィルム 180 は、フィルム繰り出しロール 172 及びフィルム巻き取りロール 187 などの回転により下流側に繰り出される。基板フィルム 180 がダイコータ 182 を通過するときに、ダイコータ 182 により凹凸形成材料 184 が基板フィルム 180 の一面に塗布されて所定の厚みの塗膜が形成される。次いで、基板フィルム

10

20

30

40

50

180の塗膜がニップロール174にて金属ロール190の外周面に押し付けられて、金属ロール190の外周面のパターンが塗膜に転写される。それと同時にその直後に照射光源185からのUV光が塗膜に照射されて凹凸形成材料184が硬化する。UV光の波長は、凹凸形成材料184により異なるが、一般に200~450nmであり、照射量は10mJ/cm²~5J/cm²にし得る。硬化したパターンを有する凹凸形成材料付き基板フィルム180は剥離ロール176で金属ロール190から引き離された後、巻き取りロール187により巻き取られる。こうして、長尺のフィルム状基板180aが得られる。この長尺のフィルム状基板180aを適宜切断して回折格子として用いることができる。あるいは、この長尺のフィルム状基板180aをモールドとして用いて、硬化性樹脂やゾルゲル材料に凹凸パターンを再転写することができる。特に、後述するように長尺のフィルム状基板180aをモールドとして用いてゾルゲル材料に転写するのが有利となる。なお、このような長尺のフィルム状基板180aは、ロール状に巻き取られた形態で得られるため、フィルム状基板をモールドとして用いる光学基板（回折格子基板）の量産プロセスに好適であり、光学基板の量産プロセスを行う装置への搬送にも好適な形状である。また、フィルム状基板を作製して一旦ロール状に巻取ることで、保管、エージング処理ができる。

【0076】

次に、図2(C)に示すような樹脂フィルム構造体100をさらに母型として用いてゾルゲル材料からなる凹凸を有する構造体（以下、適宜、「ゾルゲル構造体」という）を作製する方法を説明する。ゾルゲル材料を用いて凹凸パターンを有する基板の形成方法は、図5に示すように、主に、ゾル溶液を調製する溶液調製工程S1、調製されたゾル溶液を基板に塗布する塗布工程S2、基板に塗布されたゾル溶液の塗膜を乾燥する乾燥工程S3、転写パターンが形成されたモールドを押し付ける転写工程S4、モールドを塗膜から剥離する剥離工程S5、及び塗膜を本焼成する本焼成工程S6を有する。以下、各工程について順に説明する。

【0077】

最初に、ゾルゲル法によりパターンを転写する塗膜を形成するために用いるゾル溶液を調製する（図5の工程S1）。例えば、基板上に、シリカをゾルゲル法で合成する場合は、金属アルコキシド（シリカ前駆体）のゾル溶液を調製する。シリカの前駆体として、テトラメトキシシラン（TMOS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシラン等のテトラアルコキシドモノマーや、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン（MTES）、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン等のトリアルコキシドモノマーや、これらモノマーを少量重合したポリマー、前記材料の一部に官能基やポリマーを導入したことを特徴とする複合材料などの金属アルコキシドが挙げられる。さらに、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレート、オキシ塩化物、塩化物や、それらの混合物などが挙げられるが、これらに限定されない。また、金属種としては、Si以外にTi、Sn、Al、Zn、Zr、Inなどや、これらの混合物などが挙げられるが、これらに限定されない。上記酸化金属の前駆体を適宜混合したものを用いることもできる。

【0078】

TEOSとMTESの混合物を用いる場合には、それらの混合比は、例えばモル比で1:1にすることができる。このゾル溶液は、加水分解及び重縮合反応を行わせることによ

つて非晶質シリカを生成する。合成条件として溶液の pH を調整するために、塩酸等の酸またはアンモニア等のアルカリを添加する。pH は 4 以下もしくは 10 以上が好ましい。また、加水分解を行うために水を加えてよい。加える水の量は、金属アルコキシド種に対してモル比で 1.5 倍以上にすることができる。ゾルゲル材料としてシリカ以外の材料を用いることができ、例えば Ti 系の材料やITO (インジウム・スズ・オキサイド) 系の材料、Al₂O₃、ZrO₂、ZnO 等を使用し得る。

【0079】

ゾル溶液の溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール (IPA)、ブタノール等のアルコール類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソホロン、シクロヘキサン等のケトン類、ブトキシエチルエーテル、ヘキシリオキシエチルアルコール、メトキシ-2-プロパノール、ベンジルオキシエタノール等のエーテルアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、乳酸エチル、-ブチロラクトン等のエステル類、フェノール、クロロフェノール等のフェノール類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒、2 硫化炭素等の含ヘテロ元素化合物、水、およびこれらの混合溶媒が挙げられる。特に、エタノールおよびイソプロピルアルコールが好ましく、またそれに水を混合したものも好ましい。

【0080】

ゾル溶液の添加物としては、粘度調整のためのポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコールや、溶液安定剤であるトリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、アセチルアセトンなどのジケトン、ケトエステル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサンなどを用いることが出来る。

【0081】

上記のように調製したゾル溶液を基板上に塗布する (図 5 の工程 S2)。量産性の観点から、複数の基板を連続的に搬送させながら所定位置でゾル溶液を基板に塗布することが好ましい。塗布方法として、バーコート法、スピンドルコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法などの任意の塗布方法を使用することができるが、比較的大面積の基板にゾル溶液を均一に塗布可能であること、ゾル溶液がゲル化する前に素早く塗布を完了させることができることからすれば、ダイコート法、バーコート法及びスピンドルコート法が好ましい。

【0082】

基板として、ガラスや石英、シリコン基板等の無機材料からなる基板やポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンテレナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、シクロオレフィンポリマー (COP)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリスチレン (PS)、ポリイミド (PI)、ポリアリレート等の樹脂基板を用い得る。基板は透明でも不透明でもよいが、この基板上にゾルゲル材料層が形成され、さらには光学基板がデバイスに組み込まれるときにさらにその上に機能層が形成されることからすれば、比較的硬質の基板が好ましい。また、この基板から得られた凹凸パターン基板を後述する有機EL 素子の製造に用いるのであれば、基板は耐熱性、UV 光等に対する耐候性を備える基板が望ましい。これらの点で、ガラスや石英、シリコン基板等の無機材料からなる基板がより好ましく、これらの無機材料からなる基板は、塗布されるゾルゲル材料が無機材料であることからすれば、基板とゾルゲル材料層との間で屈折率の差が少なく、光学基板内での意図しない屈折や反射を防止することができる点からも好ましい。基板上

10

20

30

40

50

には密着性を向上させるために、表面処理や易接着層を設けるなどをしてよいし、水分や酸素等の気体の浸入を防ぐ目的で、ガスバリア層を設けるなどしてもよい。なお、後の工程でゾルゲル材料層による所望の凹凸パターンが形成されるため基板表面（表面処理や易接着層がある場合にはそれらも含めて）は平坦でよく、この基板自体は所望の凹凸パターンを有さない。ゾル溶液が塗布された各基板はそのまま後続の乾燥工程および転写工程のためにそのまま搬送されることが好ましい。

【0083】

塗布工程後、塗布した塗膜（以下、適宜、「ゾルゲル材料層」とも言う）中の溶媒を蒸発させるために基板を大気中もしくは減圧下で保持して乾燥する（図5の工程S3）。この保持時間が短いと塗膜の粘度が低すぎて後続の転写工程にてパターン転写ができず、保持時間が長すぎると前駆体の重合反応が進みすぎて転写工程にて転写ができなくなる。光学基板を量産する場合には、この保持時間は、ゾル溶液の塗布から後続のフィルム状基板による転写工程に付されるまでの基板の搬送時間で管理することができる。この乾燥工程における基板の保持温度として、10～100の範囲で一定温度が望ましく、10～30の範囲で一定温度がより望ましい。保持温度がこの範囲より高いと、転写工程前に塗膜のゲル化反応が急速に進行するために好ましくなく、保持温度がこの範囲より低いと、転写工程前の塗膜のゲル化反応が遅く、生産性が低下し好ましくない。ゾル溶液を塗布後、溶媒の蒸発が進むとともに前駆体の重合反応も進行し、ゾル溶液の粘度などの物性も短時間で変化する。溶媒の蒸発量は、ゾル溶液調製時に使用する溶媒量（ゾル溶液の濃度）にも依存する。例えば、ゾル溶液がシリカ前駆体である場合には、ゲル化反応としてシリカ前駆体の加水分解・縮重合反応が起こり、脱アルコール反応を通じてゾル溶液中にアルコールが生成する。一方、ゾル溶液中には溶媒としてアルコールのような揮発性溶媒が使用されている。つまり、ゾル溶液中には、加水分解過程に生成したアルコールと、溶媒として存在したアルコールが含まれ、それらを乾燥工程で除去することでゾルゲル反応が進行する。それゆえ、ゲル化反応と用いる溶媒も考慮して保持時間や保持温度を調整することが望ましい。なお、乾燥工程では、基板をそのまま保持するだけでゾル溶液中の溶媒が蒸発するので、必ずしも加熱や送風などの積極的な乾燥操作を行う必要がなく、塗膜を形成した基板をそのまま所定時間だけ放置したり、後続の工程のために所定時間の間に搬送するだけでも足りる。この点で乾燥工程は必須ではない。

【0084】

上記のようにして設定された経過時間後に、図4で示したロールプロセス装置170で得られたモールドとしてのフィルム状基板180aを押圧ロール（ラミネートロール）により塗膜に押し付けることでフィルム状基板の凹凸パターンを基板上の塗膜に転写する（図5の工程S4）。例えば、図6に示すように押圧ロール122とその直下に搬送されている基板140との間にフィルム状基板180aを送り込むことでフィルム状基板180aの凹凸パターンを基板140上の塗膜（ゾル溶液）142に転写することができる。すなわち、フィルム状基板180aを押圧ロール122により基板140に押し付ける際に、フィルム状基板180aと基板140を同期して搬送しながらフィルム状基板180aを基板140の塗膜142の表面に被覆する。この際、押圧ロール122をフィルム状基板180aの裏面（凹凸パターンが形成された面と反対側の面）に押しつけながら回転させることで、フィルム状基板180aと基板140が進行しながら密着する。なお、長尺のフィルム状基板180aを押圧ロール122に向かって送り込むには、長尺のフィルム状基板180aが巻き取られた巻き取りロール187（図4参照）からそのままフィルム状基板180aを繰り出して用いるのが有利である。

【0085】

上記のような長尺のフィルム状モールド180aを用いることで次のような利点がある。金属や石英などから形成された硬質のモールドは、その凹凸パターンに欠陥が見つかった場合に、その欠陥部の洗浄やリペア（欠陥補修）が可能であり、それにより、欠陥部がゾルゲル側へ転写されることによる不良を防ぐことができる。しかし、フィルム状モールド（ソフトモールド）の場合は、そのような洗浄・リペアが容易ではない。一方で、金属や

10

20

30

40

50

石英などのモールドはロール状であり、モールドが目詰まりなどで欠陥が生じた際、直ぐに転写装置を止めてモールドの交換を行わなければならない。これに対して、フィルム状モールドでは枚葉でガラス基板に対応させながら転写するので、目詰まりなどの不良がある箇所は検査段階でマークしておき、その不良箇所がガラス基板を通過するまでガラス基板側の搬送を待機させることができる。このため、全体的に見ると不良品の発生を低減でき、それによりスループットを向上させることができる。さらに、金属や石英などの硬質モールドから直接ゾルゲル側へ凹凸パターンを転写しようとすると、次に示すように種々の制限が生じ、所望の性能を十分に引き出せないことがある。例えば、ゾルゲル側の基板にガラスなどの硬質の基板を用いる場合、硬質同士のためモールドの押し圧を強めると基板が割れるなどのダメージが入り、逆に弱めると凹凸パターン転写が浅くなるなど押し圧の調整が難しい。そのため、基板に柔軟な材料を用いるか、モールドに柔軟な材料を用いることを強いられる。仮にフィルム状モールドを用いた場合でも、フィルム状モールドに対しては離型しやすく、基板側には密着性が良く、かつ凹凸のパターン転写性も良好な材料が要求されるため、材料選定が限られることになる。このため、金属モールドから一旦、フィルム状モールドを作製する工程と、これを用いてゾルゲル側へ転写するという工程の二工程に分け、それぞれの工程に適した材料を選定することで、所望の基板に、所望の材料を使用することができ、必要特性のみならず、パターン欠陥がなく離形性が良好な転写が行える。10

【0086】

また、上記のような押圧ロールを用いたロールプロセスでは、プレス式と比較して以下のようない点がある。*i*) モールドと塗膜とが接する時間が短いため、モールドや基板及び基板を設置するステージなどの熱膨張係数の差によるパターンくずれを防ぐことができる。*ii*) ロールプロセスであるため生産性が向上し、さらに長尺のフィルム状基板(フィルム状モールド)を用いることで生産性を一層向上することができる。*iii*) ゲル溶液中の溶媒の突沸によってパターン中にガスの気泡が発生したり、ガス痕が残ることを防止することができる。*iv*) 基板(塗膜)と線接触するため、転写圧力及び剥離力を小さくでき、大面積化に対応し易い。*v*) 押圧時に気泡をかみ込むことがない。さらに、本発明の製造方法では、モールドとして可撓性のあるフィルム状基板を用いているので、比較的硬質な基板の上に形成されたゾルゲル材料層にモールドの凹凸パターンを転写するときに、モールドのパターンを基板全面に渡ってゾルゲル材料層に均一に押圧することができる。これにより、ゾルゲル材料層に忠実にモールドの凹凸パターンが転写され、転写漏れや欠陥の発生を抑制することができる。20

【0087】

この転写工程において、塗膜を加熱しながらフィルム状基板を塗膜に押し付けてもよい。塗膜を加熱する方法として、例えば、加熱を押圧ロールを通じて行ってもよく、或いは、塗膜の加熱を直接あるいは基板側から行ってもよい。加熱を押圧ロールを通じて行う場合には、押圧ロール(転写ロール)の内部に加熱手段を設けてもよく、任意の加熱手段を使用することができる。押圧ロールの内部に加熱ヒータを備えるものが好適であるが、押圧ロールとは別体のヒータを備えていてもよい。いずれにしても塗膜を加熱しながら押圧が可能であれば、どのような押圧ロールを用いてもよい。押圧ロールは、表面に耐熱性のあるエチレン-プロピレン-ジエンゴム(E P D M)やシリコーンゴム、ニトリルゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム、クロロプロレンゴムなどの樹脂材料の被膜を有するロールが好ましい。また、押圧ロールで加えられた圧力に抗するために押圧ロールに対向して基板を挟むように支持ロールを設けてもよく、あるいは基板を支持する支持台を設置してもよい。30

【0088】

転写の際の塗膜の加熱温度は、40 ~ 150 にすることができる、押圧ロールを用いて加熱する場合には押圧ロールの加熱温度は、同様に40 ~ 150 にすることができる。このように押圧ロールを加熱することにより、モールド(フィルム状基板)により転写が行われた塗膜からモールドをすぐに剥離することができ、生産性を向上することができる。40

きる。塗膜または押圧ロールの加熱温度が40未満では、塗膜からのモールドの速やかな剥離が期待できず、150を超えると、使用する溶媒が急激に蒸発し、凹凸パターンの転写が不十分になる恐れがある。また、塗膜を加熱しながら転写することにより、後述するゾルゲル材料層の仮焼成と同様な効果が期待できる。

【0089】

塗膜（ゾルゲル材料層）にモールドとしてのフィルム状基板を押し付けた後、塗膜を仮焼成してもよい。塗膜を加熱しないで転写する場合には、仮焼成を行うことが好ましい。仮焼成することにより塗膜のゲル化を進め、パターンを固化し、剥離の際に崩れにくくする。仮焼成を行う場合には、大気中で40～150の温度で加熱することが好ましい。

【0090】

転写工程または仮焼成工程後の塗膜（ゾルゲル材料層）からフィルム状基板を剥離する（図5の工程S5）。前述のようにロールプロセスを使用するので、プレス式で用いるプレート状モールドに比べて剥離力は小さくてよく、塗膜がモールド（フィルム状基板）に残留することなく容易にモールドを塗膜から剥離することができる。特に、塗膜を加熱しながら転写するので反応が進行し易く、転写直後にモールドは塗膜から剥離し易くなる。さらに、モールドの剥離性の向上のために、剥離ロールを使用してもよい。図6に示すように剥離ロール123を押圧ロール122の下流側に設け、剥離ロール123によりフィルム状基板180aを塗膜142に付勢しながら回転支持することで、フィルム状基板180aが塗膜に付着された状態を押圧ロール122と剥離ロール123の間の距離だけ（一定時間）維持することができる。そして、剥離ロール123の下流側でフィルム状基板180aを剥離ロール123の上方に引き上げるようにフィルム状基板180aの進路を変更することでフィルム状基板180aが塗膜142から引き剥がされる。なお、フィルム状基板180aが塗膜142に付着されている期間に前述の塗膜の仮焼成や加熱を行ってもよい。なお、剥離ロール123を使用する場合には、例えば40～150に加熱しながら剥離することにより塗膜の剥離を一層容易にすることができる。

【0091】

基板140の塗膜（ゾルゲル材料層）142からフィルム状基板180aが剥離された後、塗膜142を本焼成する（図5の工程S6）。本焼成により塗膜を構成するシリカのようなゾルゲル材料層中に含まれている水酸基などが脱離して塗膜がより強固となる。本焼成は、200～1200の温度で、5分～6時間程度行うのが良い。こうして塗膜は硬化してフィルム状基板180aの凹凸パターンに対応する凹凸パターン膜を有する基板、すなわち、平坦な基板上に凹凸パターンを有するゾルゲル材料層が直接形成された基板（回折格子）が得られる。この時、ゾルゲル材料層がシリカである場合は、焼成温度、焼成時間に応じて非晶質または結晶質、または非晶質と結晶質の混合状態となる。

【0092】

図2（E）に戻って、樹脂フィルム構造体100を用いてレプリカ110（またはゾルゲル構造体）を複製する際、または得られたレプリカ110（またはゾルゲル構造体）を用いてさらに別のレプリカを複製する際には、樹脂フィルム構造体100またはレプリカ110（またはゾルゲル構造体）の凹凸パターンが形成された面に蒸着法またはスパッタ法などの気相法により膜を積層してもよい。このように膜を積層することにより、その表面に樹脂を塗布する等して転写等を行う際に、その樹脂（例えばUV硬化樹脂）との密着性を低下させることができ、母型を剥がし易くなる。また、このような蒸着膜は、例えば、アルミニウム、金、銀、白金、ニッケル等の金属、酸化アルミニウム等の金属酸化物が挙げられる。また、このような膜の厚みとしては5～500nmであることが好ましい。このような厚みが前記下限未満では均一な膜が得られにくく十分な密着性の低下効果が薄れ、前記上限を超えると母型の形状がなまり易くなる。樹脂フィルム構造体100またはレプリカ110の硬化樹脂層がUV硬化樹脂からなる場合には、樹脂硬化後に、再度、紫外光を照射するなどして、適宜ポストキュアを行ってもよい。

【0093】

また、図2（B）及び（D）に示した工程では支持基板90, 92に硬化性樹脂80,

10

20

30

40

50

82をそれぞれ塗布したが、母型であるモールド70または硬化した樹脂層80の表面に直接、硬化性樹脂を塗布し、硬化後に取り外したものを母型としてもよい。あるいは、母型の表面に樹脂を塗布する代わりに、樹脂の塗膜に母型を押し付け、かかる樹脂を硬化させて得られる硬化樹脂の凹凸膜を母型としてもよい。

【0094】

<有機EL素子の製造方法>

次に、上記のようにして得られた樹脂フィルムまたはゾルゲル構造体である回折格子を用いて有機EL素子を製造する方法について説明する。ここでは、ゾルゲル材料による凹凸パターンが表面に形成された回折格子を用いて有機EL素子を製造する方法について例示するが、樹脂フィルム構造体100からなる回折格子を用いて有機EL素子を製造する場合も同様のプロセスである。図6を用いて説明したロールプロセスを経てゾルゲル材料層142からなるパターンが形成された基板140を用意する。先ず、基板140に付着している異物などを除去するために、ブラシなどで洗浄し、アルカリ性洗浄剤および有機溶剤で有機物等を除去する。次いで、図7に示すように、基板140のゾルゲル材料層142上に、透明電極93を、ゾルゲル材料層(塗膜)142の表面に形成されている凹凸構造が維持されるようにして積層する。透明電極93の材料としては、例えば、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、金、白金、銀、銅が用いられる。これらの中でも、透明性と導電性の観点から、ITOが好ましい。透明電極93の厚みは20~500nmの範囲であることが好ましい。厚みが前記下限未満では、導電性が不十分となり易く、前記上限を超えると、透明性が不十分となり発光したEL光を十分に外部に取り出せなくなる可能性がある。透明電極93を積層する方法としては、蒸着法、スパッタ法、スピンドル法等の公知の方法を適宜採用することができる。これらの方法の中でも、密着性を上げるという観点から、スパッタ法が好ましく、その後、フォトレジストを塗布して電極用マスクパターンで露光した後、現像液でエッチングして所定のパターンの透明電極を得る。なお、スパッタ時には基板が300程度の高温に曝されることになる。得られた透明電極をブラシで洗浄し、アルカリ性洗浄剤および有機溶剤で有機物等を除去した後、UVオゾン処理することが望ましい。

【0095】

次に、透明電極93上に、図7に示す有機層94を積層する。このような有機層94は、有機EL素子の有機層に用いることが可能なものであれば特に制限されず、公知の有機層を適宜利用することができる。また、このような有機層94は、種々の有機薄膜の積層体であってもよく、例えば、図7に示すような正孔輸送層95、発光層96、及び電子輸送層97からなる積層体であってもよい。ここで、正孔輸送層95の材料としては、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPPD)や4,4'-ビス[N-(ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル(-NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン、4,4',4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0096】

また、発光層96は、透明電極93から注入された正孔と金属電極98から注入された電子とを再結合させて発光させるために設けられている。発光層96に使用できる材料としては、アントラセン、ナフタレン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、アルミニウムキノリノール錯体(A1q3)などの有機金属錯体、トリ-(p-ターフェニル-4-イル)アミン、1-アリール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体、

10

20

30

40

50

ピラン、キナクリドン、ルブレン、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ジスチリルアミン誘導体及び各種蛍光色素等を用いることができる。またこれらの化合物のうちから選択される発光材料を適宜混合して用いることも好ましい。また、スピ 10 ノ多重項からの発光を示す材料系、例えば燐光発光を生じる燐光発光材料、およびそれらからなる部位を分子内的一部分に有する化合物も好適に用いることができるが挙げられる。なお、前記燐光発光材料はイリジウムなどの重金属を含むことが好ましい。上述した発光材料をキャリア移動度の高いホスト材料中にゲスト材料としてドーピングして、双極子-双極子相互作用（フェルスター機構）、電子交換相互作用（デクスター機構）を利用して発光させても良い。また、電子輸送層 9 7 の材料としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルミニウムキノリノール錯体（A 1 q 3）などの有機金属錯体などが挙げられる。さらに上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。なお、正孔輸送層 9 5 もしくは電子輸送層 9 7 が発光層 9 6 の役割を兼ねていてもよい。この場合、透明電極 9 3 と金属電極 9 8 の間の有機層は 2 層となる。

【0097】

さらに、金属電極 9 8 からの電子注入を容易にするという観点から、有機層 9 4 と金属電極 9 8 の間に電子注入層としてフッ化リチウム（LiF）、Li₂O₃ 等の金属フッ化物や金属酸化物、Ca、Ba、Cs 等の活性の高いアルカリ土類金属、有機絶縁材料等からなる層を設けてもよい。また、透明電極 9 3 からの正孔注入を容易にするという観点から、有機層 9 4 と透明電極 9 3 の間に正孔注入層として、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドロゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、または導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどからなる層を設けても良い。

【0098】

また、有機層 9 4 が正孔輸送層 9 5 、発光層 9 6 、及び電子輸送層 9 7 からなる積層体である場合、正孔輸送層 9 5 、発光層 9 6 、及び電子輸送層 9 7 の厚みは、それぞれ 1 ~ 2 0 0 nm の範囲、5 ~ 1 0 0 nm の範囲、及び 5 ~ 2 0 0 nm の範囲であることが好ましい。有機層 9 4 を積層する方法としては、蒸着法、スパッタ法、スピノコート法、ダイコート法等の公知の方法を適宜採用することができる。

【0099】

有機 E L 素子形成工程においては、次いで、図 7 に示すように、有機層 9 4 上に金属電極 9 8 を積層する。金属電極 9 8 の材料としては、仕事関数の小さな物質を適宜用いることができ、特に限定されないが、例えば、アルミニウム、MgAg、MgIn、AlLi が挙げられる。また、金属電極 9 8 の厚みは 5 0 ~ 5 0 0 nm の範囲であることが好ましい。厚みが前記下限未満では、導電性が低下し易く、前記上限を超えると、電極間の短絡が発生した際に、修復が困難となる可能性がある。金属電極 9 8 は、蒸着法、スパッタ法等の公知の方法を採用して積層することができる。こうして、図 7 に示すような構造の有機 E L 素子 2 0 0 が得られる。

【0100】

前述のようにゾルゲル材料から形成された回折格子を用いて有機 E L 素子を製造する、以下に説明するように種々の点で硬化型樹脂から凹凸パターンが形成されている回折格子に比べて有利となる。ゾルゲル材料は、機械的強度に優れるため、有機 E L 素子の製造プロセスにおいて基板及び透明電極形成後に凹凸パターン面にブラシ洗浄を行っても傷、

10

20

30

40

50

異物の付着、透明電極上の突起などが発生しにくく、それらに起因する素子不良を抑制できる。それゆえ、本発明の方法により得られた有機EL素子は、凹凸パターンを有する基板の機械的強度という点で硬化型樹脂基板を用いる場合に比べて優れる。また、ゾルゲル材料から形成された基板は、耐薬品性に優れる。それゆえ、基板及び透明電極の洗浄工程に用いるアルカリ液や有機溶媒に対しても比較的耐食性があり、種々の洗浄液を使用することができる。また、前述のように基板のバターニング時にアルカリ性の現像液を用いることがある、このような現像液に対しても耐食性がある。この点でアルカリ液に対して耐性が比較的低い硬化型樹脂基板に比べて有利となる。さらに、ゾルゲル材料から形成された基板は、耐熱性に優れる。このため、有機EL素子の透明電極製造プロセスにおけるスパッタ工程の高温雰囲気にも耐えることができる。さらに、ゾルゲル材料から形成された基板は、硬化型樹脂基板に比べて、耐UV性、耐候性にも優れる。このため、透明電極形成後のUVオゾン洗浄処理に対しても耐性を有する。

【0101】

本発明の方法により製造された有機EL素子を屋外で使用した場合には、硬化型樹脂基板を用いる場合に比べて太陽光による劣化が抑制できる。さらに、上記のような硬化樹脂では発光時の発熱などで高温下に長期間置かれると劣化して黄変やガスの発生の可能性があり、樹脂基板を用いた有機EL素子の長期的な使用が難しいが、ゾルゲル材料を用いて作製された基板を備える有機EL素子では劣化が抑制される。

【実施例】

【0102】

以下、本発明を、実施例及び比較例により、具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

【0103】

最初に、実施例1及び2で用いるPolymer Source社製の11種類のブロック共重合体1~11(適宜、「BCP-1」~「BCP-11」という)を用意した。それらのブロック共重合体はいずれも、第1のポリマーセグメントとしてポリスチレン(以下、適宜「PS」と略する)を、第2のポリマーセグメントとしてポリメチルメタクリレート(以下、適宜「PMMA」と略する)を用いた。表1に、それらのブロック共重合体1~11の数平均分子量Mn、PSセグメント及びPMMAセグメントの数平均分子量Mnを、それぞれ、Mn(BCP)、Mn(PS)及びMn(PMMA)として記した。また、表1にPSセグメントとPMMAセグメントの体積比(PS:PMMA)及び分子量分布(Mw/Mn)、並びにPSセグメント及びPMMAセグメントのTgも併せて記した。ブロック共重合体における第1及び第2のポリマーセグメントの体積比(第1のポリマーセグメント:第2のポリマーセグメント)は、ポリスチレンの密度が1.05g/cm³であり、ポリメチルメタクリレートの密度が1.19g/cm³であるものとして算出した。ポリマーセグメント又はポリマーの数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィ(東ソー(株)製、型番「GPC-8020」、TSK-GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000及びSuperH4000を直列に接続したもの)を用いて測定した。ポリマーセグメントのガラス転移点(Tg)は、示差走査熱量計(Perkin-Elmer社製、製品名「DSC7」)を用いて、0~200の温度範囲について20/minの昇温速度にて昇温しつつ測定した。ポリスチレン及びポリメチルメタクリレートの溶解度パラメーターはそれぞれ9.0及び9.3である(化学便覧応用編 改定2版参照)。

【0104】

10

20

30

40

【表1】

	Mn × 1000			PS/ PMMA	Mn/Mw	Tg(°C)	
	BCP	PS	PMMA			PS	PMMA
BCP-1	1470	750	720	54/46	1.21	107	134
BCP-2	559	270	289	51/49	1.18	110	124
BCP-3	1010	510	500	54/46	1.18	107	132
BCP-4	1160	590	570	54/46	1.25	106	132
BCP-5	1600	700	900	47/53	1.25	-	-
BCP-6	1725	868	857	53/47	1.30	96	110
BCP-7	1120	700	420	65/35	1.18	107	120
BCP-8	1350	1200	150	90/10	1.30	-	-
BCP-9	1756	556	1200	34/66	1.29	-	-
BCP-10	995	315	680	34/66	1.20	-	-
BCP-11	263	133	130	54/46	1.15	110	124

【0105】

実施例1

150mgのブロック共重合体1およびポリエチレンオキシドとして37.5mgのA1drich製ポリエチレングリコール2050(平均Mn=2050)に、トルエンを、総量が15gになるように加えて溶解させた。ブロック共重合体1(以下、適宜、BCP-1と略する)の物性は表1に示す通りである。

【0106】

このブロック共重合体溶液を孔径0.5μmのメンブレンフィルターでろ過してブロック共重合体溶液を得た。信越シリコーン社製KBM-5103を1g、イオン交換水を1g、酢酸0.1ml、イソプロピルアルコールを19gの混合溶液をガラス基板上にスピニコート塗布した(回転速度500rpmで10秒間行った後、引き続いて800rpmで45秒間行った)。130で15分間処理して、シランカップリング処理ガラスを得た。得られたブロック共重合体溶液を、基材としてのシランカップリング処理ガラス上に、スピニコートにより150~170nmの膜厚で塗布した。スピニコートは、回転速度200rpmで10秒間行った後、引き続いて300rpmで30秒間行った。

【0107】

次いで、薄膜が形成された基材を、予めクロロホルムの蒸気を充満したデシケータ中に24時間、室温にて静置することで溶媒アニール処理を施した。デシケータ(容量5L)内には、クロロホルムを100g充填したスクリュー瓶が設置されており、デシケータ内の雰囲気は飽和蒸気圧のクロロホルムで満たされている。溶媒アニール処理後の薄膜の表面には、凹凸が観察されて、薄膜を構成するブロック共重合体がミクロ層分離していることが分かった。この薄膜の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)(日立社製H-7100FA)により観察した。図8A及びその拡大図である図8Bに薄膜断面の観察写真を示す。PS部分は予めRuO4染色しておいたため、図8Bに示すように、PS部分が濃く(濃い灰色)、PMMA部分が薄く(薄い灰色)映っている。この観察写真より、PS部分の円形の断面が基板表面と平行な方向に互いに離隔しつつ基板表面に垂直な方向(高さ方向

10

20

30

40

50

)に二段に配列していることが分かる。後述の原子間力顕微鏡の解析画像と併せて考察すると、P S部分がP M M A部分から水平シリンドラ構造に相分離していることが分かる。P S部分がコア(島)となり、その周りをP M M A部分が取り囲んでいる(海)状態である。その理由は定かではないが、溶媒のクロロホルムはP S及びP M M Aの両方に対して良溶媒であるものの、よりP M M Aに対して良溶媒である。そのためP M M Aのほうがより膨潤して体積比率が5:5から外れた結果になったとも考えられる。また、薄膜の表面はP M M A部分を挟んで隔離しているP S部分の存在を反映して波形形状であることが分かる。

【0108】

ブロック共重合体溶液中のブロック共重合体の濃度と薄膜の内部構造との関係を調べるために、ブロック共重合体溶液中のブロック共重合体1の濃度を0.5%に低下させて、上記と同様に基板上に薄膜を形成し、溶媒アニール処理した。この薄膜の透過型電子顕微鏡により観察した断面構造を図8C及びその拡大図である図8Dに示す。ブロック共重合体の濃度が低くなることで、水平シリンドラ構造は維持されているが、高さ方向には一段に配列していた。また、図8Dにおいても薄膜の表面はP M M A部分を挟んで隔離しているP S部分の存在を反映して波形形状であることが分かる。なお、図8A~Dにおいて、薄膜の表面に濃い黒として見える部分は、薄膜を切断するために塗布した保護膜の陰が現れており、薄膜そのものの成分ではない。

【0109】

上記溶媒アニール処理により波形化された薄膜の表面に、スパッタにより、電流シード層として20nm程度の薄いニッケル層を形成した。次いで、この薄膜付き基材をスルフアミン酸ニッケル浴中に入れ、温度50℃で、電鋳(最大電流密度0.05A/cm²)処理してニッケルを厚み250μmになるまで析出させた。こうして得られたニッケル電鋳体から薄膜付き基材を機械的に剥離した。次に、ニッケル電鋳体をテトラヒドロフラン溶媒中に2時間浸け置き、その後、アクリル系UV硬化樹脂を塗布して硬化し、剥離することを3回繰り返すことで、電鋳体の表面に一部付着していたポリマー成分を除去した。その後、日本シービーケミカル製ケミゾール2303中に浸漬し、50℃にて2時間攪拌しながら洗浄した。その後、UVオゾン処理を10分間ニッケル電鋳体に施した。

【0110】

次いで、ニッケル電鋳体をダイキン化成品販売社製HD-2101THに約1分浸し、乾燥した後、一晩静置した。翌日、ニッケル電鋳体を、ダイキン化成品販売社製HDTH中に浸漬して約1分間超音波処理洗浄を行った。こうして離型処理されたニッケルモールドを得た。

【0111】

次に、P E T基板(東洋紡製、コスモシャインA-4100)上にフッ素系UV硬化性樹脂を塗布し、ニッケルモールドを押し付けながら、紫外線を600mJ/cm²で照射することでフッ素系UV硬化性樹脂を硬化させた。樹脂が硬化後、ニッケルモールドを硬化した樹脂から剥離した。こうしてニッケルモールドの表面形状が転写された樹脂膜付きP E T基板からなる回折格子を得た。

【0112】

溶媒アニール処理されて波形化された薄膜の表面(電鋳前の段階)の凹凸形状を原子間力顕微鏡(SIIナノテクノロジー社製の環境制御ユニット付走査型プローブ顕微鏡「Nanonav IIステーション/E-sweep」)を用いて解析画像を観察した。原子間力顕微鏡の解析条件以下の通りである。

測定モード: ダイナミックフォースモード

カンチレバー: S I - D F 4 0 P 2 (材質: S i、レバー幅: 40μm、チップ先端の直径: 10nm)

測定雰囲気: 大気中

測定温度: 25℃

【0113】

10

20

30

40

50

薄膜表面の凹凸解析画像を図9Aに示す。また、薄膜表面近傍の断面(図9A中の線に沿った断面を示す)の凹凸解析画像を図9Bに示す。図9Bの断面構造からすれば、表面に滑らかな凹凸が形成されていることが分かる。なお、縦軸のフルスケールは、160nmである(他の断面の凹凸解析画像も同様)。図9A及び9Bに示した薄膜表面の凹凸解析画像から、フーリエ変換像、凹凸の平均ピッチ、凹凸の深さ分布の平均値、凹凸深さの標準偏差、並びに凹凸の尖度についてそれぞれ以下のような方法で求めた。

【0114】

<フーリエ変換像>

回折格子の任意の3μm角(縦3μm、横3μm)の測定領域を測定して上記のようにして凹凸解析画像を求める。得られた凹凸解析画像に対し、1次傾き補正を含むフラット処理を施した後に、2次元高速フーリエ変換処理を施すことによりフーリエ変換像を得た。得られたフーリエ変換像を図9Cに示す。図9Cに示す結果からも明らかなように、フーリエ変換像は波数の絶対値が0μm⁻¹である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が10μm⁻¹以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。

【0115】

なお、フーリエ変換像の円状の模様は、フーリエ変換像において輝点が集合することにより観測される模様である。ここにいう「円状」とは、輝点が集合した模様がほぼ円形の形状に見えることを意味し、外形の一部が凸状又は凹状となっているように見えるものも含む概念である。輝点が集合した模様がほぼ円環状に見えることもあり、この場合を「円環状」として表現する。なお、「円環状」は、環の外側の円や内側の円の形状がほぼ円形の形状に見えるものも含み且つかかる環の外側の円や内側の円の外形の一部が凸状又は凹状となっているように見えるものも含む概念である。また、「円状又は円環状の模様が波数の絶対値が10μm⁻¹以下(より好ましくは1.25~10μm⁻¹、更に好ましくは1.25~5μm⁻¹)の範囲内となる領域内に存在する」とは、フーリエ変換像を構成する輝点のうちの30%以上(より好ましくは50%以上、更により好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上)の輝点が波数の絶対値が10μm⁻¹以下(より好ましくは1.25~10μm⁻¹、更に好ましくは1.25~5μm⁻¹)の範囲内となる領域内に存在することをいう。

【0116】

前記凹凸解析画像の2次元高速フーリエ変換処理は、2次元高速フーリエ変換処理ソフトウェアを備えたコンピュータを用いた電子的な画像処理によって容易に行うことができる。

【0117】

<凹凸の平均ピッチ>

回折格子の任意の3μm角(縦3μm、横3μm)の測定領域を測定して上記のようにして凹凸解析画像を求める。かかる凹凸解析画像中における、任意の隣り合う凸部同士又は隣り合う凹部同士の間隔を100点以上測定し、その平均を算出して凹凸の平均ピッチとする。この例で得られた解析画像より凹凸パターンの平均ピッチは73.5nmであった。

【0118】

<凹凸の深さ分布の平均値>

薄膜の任意の3μm角(縦3μm、横3μm)の測定領域を測定して凹凸解析画像を求める。その際に測定領域内の16384点(縦128点×横128点)以上の測定点における凹凸高さのデータをナノメートルスケールでそれぞれ求める。この実施例で用いたE-sweepでは、3μm角の測定領域内において65536点(縦256点×横256点)の測定(256×256ピクセルの解像度での測定)を行った。このようにして測定される凹凸高さ(nm)に関して、先ず、全測定点のうち、基板の表面からの高さが最も高い測定点Pを求める。そして、かかる測定点Pを含み且つ基板の表面と平行な面を基準面(水平面)として、その基準面からの深さの値(測定点Pにおける基板からの高さの値

10

20

30

40

50

から各測定点における基板からの高さを差し引いた差分)を凹凸深さのデータとして求める。なお、このような凹凸深さデータは、E-sweep中のソフトにより自動的に計算して求めることが可能であり、このような自動的に計算して求められた値を凹凸深さのデータとして利用できる。このようにして、各測定点における凹凸深さのデータを求めた後、凹凸の深さ分布の平均値(m)は、前述の式(I)を用いて計算することにより求めることができる。この例で得られた回折格子の凹凸の深さ分布の平均値(m)は、20.6 nmであった。

【0119】

<凹凸深さの標準偏差>

上述の凹凸の深さ分布の平均値(m)の測定方法と同様にして3μm角の測定領域内の16384点(縦128点×横128点)以上の測定点において凹凸深さのデータを求める。この例では、65536点(縦256点×横256点)での測定点を採用した。その後、各測定点の凹凸深さのデータに基づいて凹凸の深さ分布の平均値(m)と凹凸深さの標準偏差()を計算する。なお、凹凸の深さ分布の平均値(m)は、上述のように、上記式(I)を計算して求めることができる。一方、凹凸深さの標準偏差()は、下記式(II) :

【0120】

【数2】

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - m)^2} \quad (II)$$

[式 (II) 中、N は測定点の総数(総ピクセル数)を示し、 x_i は i 番目の測定点の凹凸深さのデータを示し、m は凹凸の深さ分布の平均値を示す。]

を計算して求めることができ、上記薄膜の凹凸深さの標準偏差()は18.2 nmであった。

【0121】

<凹凸の尖度>

上述と同様にして3μm角の測定領域内の16384点(縦128点×横128点)以上の測定点において凹凸深さのデータを求める。この例では、65536点(縦256点×横256点)での測定点を採用した。各測定点の凹凸深さのデータに基づいて凹凸の深さ分布の平均値(m)と凹凸深さの標準偏差()を前述と同様にして計算する。このようにして求められた凹凸の深さ分布の平均値(m)及び凹凸深さの標準偏差()の値に基づいて、尖度(k)は、下記式(III) :

【0122】

【数3】

$$k = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - m)^4}{\sigma^4} - 3 \quad (III)$$

[式(III) 中、N は測定点の総数(総ピクセル数)を示し、 x_i は i 番目の測定点の

10

20

30

40

50

凹凸深さのデータを示し、 m は凹凸の深さ分布の平均値を示し、 s は凹凸深さの標準偏差の値を示す。】

を計算することにより求めることができる。

【0123】

本発明の回折格子においては、薄膜の表面に形成されている凹凸の尖度が -1.2 以上であることが好ましく、-1.2 ~ 1.2 であることがより好ましく、-1.2 ~ 1 であることが更に好ましく、-1.1 ~ 0.0 であることが特に好ましいことが本出願人のこれまでの実験より分かっている（例えば、本出願人らの WO 2011 / 007878 A1 参照）。このような尖度が前記下限未満では、有機 E L 素子に利用した場合にリーク電流の発生を十分に抑制することが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、薄膜の断面形状にほとんど凹凸がなくなつて、まばらに突起若しくは窪みがある状態になるため、凹凸構造の特長である光取り出し効率を十分に向上することができない（回折効果を十分に得ることができない）。また、その突起の部分に電界が集中し易くなり、リーク電流が発生してしまう傾向にある。尖度（ k ）が -1.2 以上である場合は、その波形の凹凸の高さやピッチ、表面形状が規則的・不規則的にかかわらず、その構造の断面形状に極端な尖点がなく、凹凸がなめらかな波形であり、これを有機 E L 素子の製造に用いて、その凹凸の表面に有機層を蒸着させると、有機層の一部の厚みが極端に薄くなることを十分に防止でき、有機層を十分に均一な膜厚で積層できると考えられる。その結果、電極間距離を十分に均一なものとすることができます、電界が集中することを十分に抑制できる。また、有機 E L 素子において、凹凸構造の波形の傾斜部における電位分布の勾配が緩やかになるため、リーク電流の発生をより十分に抑制することができるものと考えられる。実施例 1 で得られた回折格子の凹凸の尖度は -0.67 であった。

10

20

【0124】

実施例 2

この実施例では、ブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ）とブロック共重合体を構成する P S 部分と P M M A 部分の比率を変化させることで溶媒アニール処理後の薄膜の凹凸構造がどのように変化するかについて観測した。ブロック共重合体として、表 1 に示すような物性のブロック共重合体 1 (B C P - 1) ~ 1 1 (B C P - 1 1) を用い、ポリエチレンオキシドの添加量をブロック共重合体 1 0 0 質量部に対して 3 0 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ブロック共重合体溶液をシランカップリング処理ガラス基材に塗布し、乾燥し、次いで溶媒アニール処理を行った。溶媒アニール処理した後の薄膜の表面の凹凸形状を、実施例 1 と同様の解析条件で原子間力顕微鏡により解析画像を観察した。用いたブロック共重合体 1 (B C P - 1) ~ 1 1 (B C P - 1 1) の物性は表 1 に示す通りであり、各ブロック共重合体を用いて得られた薄膜の観察結果を以下に示す。

30

【0125】

ブロック共重合体 1 (B C P - 1) :

ブロック共重合体 1 は実施例 1 と同様であるが、ブロック共重合体溶液中のポリエチレンオキシドの含有量が実施例 1 よりも高い。溶媒アニール処理により得られた薄膜断面近傍の凹凸解析画像（不図示）からすれば、凹凸の形状は実施例 1 に比べてより明瞭になつてていることが分かった。ポリエチレンオキシドの含有量の相違によるものであると考えられるが、ポリエチレンオキシドの含有量の凹凸高さに対する影響については、実施例 5 にて詳述する。凹凸解析画像に基づいて E - s w e e p により算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は 78.1 nm であり、凹凸の平均ピッチは 305 nm であり、凹凸深さの標準偏差は 24.7 nm であった。フーリエ変換像は波数の絶対値が 0 μm^{-1} である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が 10 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は -0.63 であった。

40

【0126】

ブロック共重合体 2 (B C P - 2) :

ブロック共重合体 2 の数平均分子量（ M_n ）は 500,000 を超えているものの、ブ

50

ロック共重合体 2 を構成する P S 部分と P M M A 部分の数平均分子量 (M n) は実施例 1 に比べてかなり低く、それぞれ 2 7 0 , 0 0 0 及び 2 8 9 , 0 0 0 であり、また、 P S 部分と P M M A 部分の比率 P S : P M M A は 5 1 : 4 9 である。溶媒アニール処理により得られた薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像 (不図示) からすれば、凹凸の高さはブロック共重合体 1 の場合に比べてかなり低いことが分かった。凹凸解析画像に基づいて E - s w e e p により算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は 2 2 . 5 n m であり、凹凸の平均ピッチは 1 6 2 n m であり、凹凸深さの標準偏差は 1 0 . 1 n m であった。フーリエ変換像は波数の絶対値が 0 μm^{-1} である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が 1 0 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は - 1 . 0 1 であった。

10

【 0 1 2 7 】

ロック共重合体 3 (B C P - 3) :

ロック共重合体 3 の数平均分子量 (M n) は 1 , 0 1 0 , 0 0 0 であり、ロック共重合体 3 を構成する P S 部分と P M M A 部分の数平均分子量 (M n) は、それぞれ 5 1 0 , 0 0 0 及び 5 0 0 , 0 0 0 であり、また、 P S 部分と P M M A 部分の比率 P S : P M M A は実施例 1 と同じ 5 4 : 4 6 である。溶媒アニール処理により得られた薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像 (不図示) からすれば、表面の凹凸は実施例 1 と同様に滑らかであることが分かった。凹凸解析画像に基づいて E - s w e e p により算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は 4 7 . 1 n m であり、凹凸の平均ピッチは 2 5 8 n m であり、凹凸深さの標準偏差は 1 8 . 0 n m であった。フーリエ変換像は波数の絶対値が 0 μm^{-1} である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が 1 0 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は - 0 . 9 5 であった。

20

【 0 1 2 8 】

ロック共重合体 4 (B C P - 4) :

ロック共重合体 4 の数平均分子量 (M n) は 1 , 1 6 0 , 0 0 0 であり、ロック共重合体 4 を構成する P S 部分と P M M A 部分の数平均分子量 (M n) は、それぞれ 5 9 0 , 0 0 0 及び 5 7 0 , 0 0 0 であり、また、 P S 部分と P M M A 部分の比率 P S : P M M A は実施例 1 と同じ 5 4 : 4 6 である。溶媒アニール処理により得られた薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像 (不図示) からすれば、表面の凹凸は一部突出した部分があるものの概ね滑らかであることが分かった。凹凸解析画像に基づいて E - s w e e p により算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は 8 0 . 1 n m であり、凹凸の平均ピッチは 2 7 8 n m であり、凹凸深さの標準偏差は 3 1 . 2 n m であった。フーリエ変換像は波数の絶対値が 0 μm^{-1} である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が 1 0 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は - 1 . 0 6 であった。

30

【 0 1 2 9 】

ロック共重合体 5 (B C P - 5) :

ロック共重合体 5 の数平均分子量 (M n) は 1 , 6 0 0 , 0 0 0 であり、ロック共重合体 5 を構成する P S 部分と P M M A 部分の数平均分子量 (M n) は、それぞれ 7 0 0 , 0 0 0 及び 9 0 0 , 0 0 0 であり、また、 P S 部分と P M M A 部分の比率 P S : P M M A は 4 7 : 5 3 である。溶媒アニール処理により得られた薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像 (不図示) からすれば、表面の凹凸は滑らかであることが分かった。凹凸解析画像に基づいて E - s w e e p により算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は 5 3 . 7 n m であり、凹凸の平均ピッチは 3 1 5 n m であり、凹凸深さの標準偏差は 1 8 . 0 n m であった。フーリエ変換像は波数の絶対値が 0 μm^{-1} である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が 1 0 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は - 0 . 3 3 であった。

40

【 0 1 3 0 】

ロック共重合体 6 (B C P - 6) :

50

ブロック共重合体6の数平均分子量(M_n)は1,725,000であり、ブロック共重合体6を構成するPS部分とPMMA部分の数平均分子量(M_n)は、それぞれ868,000及び857,000であり、また、PS部分とPMMA部分の比率PS:PMMAは53:47である。溶媒アニール処理により得られた薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像(不図示)からすれば、表面の凹凸は滑らかであることが分かった。凹凸解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は72.9nmであり、凹凸の平均ピッチは356nmであり、凹凸深さの標準偏差は19.9nmであった。フーリエ変換像は波数の絶対値が0 μm^{-1} である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が10 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は-0.09であった。

10

【0131】

ブロック共重合体7(BCP-7):

ブロック共重合体7の数平均分子量(M_n)は1,120,000であり、ブロック共重合体7を構成するPS部分とPMMA部分の数平均分子量(M_n)は、それぞれ700,000及び420,000であり、また、PS部分とPMMA部分の比率PS:PMMAは65:35である。溶媒アニール処理により得られた薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像(不図示)からすれば、表面の凹凸は殆ど現れていなかった。凹凸解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は5.0nmと極めて低く、凹凸深さの標準偏差は1.4nmであった。凹凸の平均ピッチは測定不能であった。フーリエ変換像は波数の絶対値が0 μm^{-1} である原点を略中心とする円状の模様を示しており、且つ前記円状の模様が波数の絶対値が10 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は-0.33であった。

20

【0132】

ブロック共重合体8(BCP-8):

ブロック共重合体8の数平均分子量(M_n)は1,350,000であり、ブロック共重合体8を構成するPS部分とPMMA部分の数平均分子量(M_n)は、それぞれ1,200,000及び150,000であり、また、PS部分とPMMA部分の比率PS:PMMAは90:10である。溶媒アニール処理により得られた薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像(不図示)からすれば、薄膜の表面には凹凸がわずかに表れていた。凹凸解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は36.9nmであり、凹凸深さの標準偏差は5.6nmであった。凹凸の平均ピッチは測定不能であった。フーリエ変換像は波数の絶対値が0 μm^{-1} である原点を略中心とする円状の模様を示しており、且つ前記円状の模様が波数の絶対値が10 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は2.29であった。

30

【0133】

ブロック共重合体9(BCP-9):

ブロック共重合体9の数平均分子量(M_n)は1,756,000であり、ブロック共重合体9を構成するPS部分とPMMA部分の数平均分子量(M_n)は、それぞれ556,000及び1,200,000であり、また、PS部分とPMMA部分の比率PS:PMMAは34:66である。溶媒アニール処理により得られた薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像(不図示)からすれば、薄膜の表面には凹凸がわずかに表れていた。凹凸解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は35.7nmであり、凹凸深さの標準偏差は14.5nmであった。凹凸の平均ピッチは測定不能であった。フーリエ変換像は波数の絶対値が0 μm^{-1} である原点を略中心とする円状の模様を示しており、且つ前記円状の模様が波数の絶対値が10 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は0.03であった。

40

【0134】

ブロック共重合体10(BCP-10):

ブロック共重合体10の数平均分子量(M_n)は995,000であり、ブロック共重合体10を構成するPS部分とPMMA部分の数平均分子量(M_n)は、それぞれ315

50

, 000 及び 680,000 であり、また、PS 部分と PMMA 部分の比率 PS : PMMA は、34 : 66 である。溶媒アニール処理により得られた薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像（不図示）からすれば、薄膜の表面には凹凸がわずかに表れていた。凹凸解析画像に基づいて E-sweep により算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は 31.3 nm であり、凹凸深さの標準偏差は 8.5 nm であった。凹凸の平均ピッチは測定不能であった。フーリエ変換像は波数の絶対値が $0 \mu\text{m}^{-1}$ である原点を略中心とする円状の模様を示しており、且つ前記円状の模様が波数の絶対値が $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は -0.13 であった。

【0135】

ブロック共重合体 11 (BCP-11) :

ブロック共重合体 11 の数平均分子量 (Mn) は 263,000 であり、ブロック共重合体 10 を構成する PS 部分と PMMA 部分の数平均分子量 (Mn) は、それぞれ 133,000 及び 130,000 であり、また、PS 部分と PMMA 部分の比率 PS : PMMA は、54 : 46 である。溶媒アニール処理により得られた薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像（不図示）からすれば、表面の凹凸は小さいことが分かった。凹凸解析画像に基づいて E-sweep により算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値は 17.7 nm であり、凹凸の平均ピッチは 87 nm であり、凹凸深さの標準偏差は 4.8 nm であった。フーリエ変換像は波数の絶対値が $0 \mu\text{m}^{-1}$ である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が $15 \mu\text{m}^{-1}$ 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は 1.4 であった。

【0136】

ブロック共重合体 1~11 の凹凸解析画像、薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値及び凹凸深さの標準偏差からすれば、ブロック共重合体の数平均分子量が 500,000 未満であると凹凸表面が殆ど現れず、数平均分子量は少なくとも 500,000 が好ましく、凹凸の高さからすれば、ブロック共重合体の数平均分子量は 1,000,000 以上が特に好ましいことが分かる。また、ブロック共重合体 7~10 のように PS 部分と PMMA 部分の比率 PS : PMMA が 40 : 60~60 : 40 の範囲外であると、凹凸の高さが低くなることが分かる。

【0137】

実施例 3

この実施例では、溶媒アニールの処理時間を変更することにより薄膜の凹凸構造がどのように変化するかについて観測した。ブロック共重合体は、実施例 1 で用いたブロック共重合体 1 (BCP-1) を用い、処理時間を 1 時間、3 時間、6 時間、12 時間、48 時間及び 168 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、ブロック共重合体溶液をシランカップリング処理ガラス基材に塗布し、乾燥し、次いでクロロホルムによる溶媒アニール処理を行った。溶媒アニール処理した後の薄膜の表面の凹凸形状を、実施例 1 と同様の解析条件で原子間力顕微鏡により解析画像を観察した。これらの解析画像に基づいて E-sweep により算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値（凹凸平均）、凹凸深さの標準偏差及び尖度を表 2 に示す。フーリエ変換像は、いずれの処理時間の膜も、波数の絶対値が $0 \mu\text{m}^{-1}$ である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。なお、凹凸の深さ分布の平均値からすれば、6~168 時間が好ましい。

【0138】

10

20

30

40

【表2】

時間(h)	1	3	6	12	24	48	168
凹凸平均(nm)	14.8	22.2	45.9	63.2	73.5	63.2	53.6
標準偏差(nm)	4.4	4.6	10.3	18.1	20.6	23.8	17.5
尖度	-0.13	0.76	0.12	-0.47	-0.67	-0.81	-0.14

【0139】

10

表2の結果より、クロロホルムの溶媒アニール時間が増す程、凹凸の深さ分布の平均値や凹凸深さの標準偏差が増すことが分かる。明瞭な凹凸が現れるまでにクロロホルムの溶媒アニール時間として3時間程度要している。なお、溶媒アニール時間が240時間を超えるとポリエチレンオキシドが析出していることが観察された。

【0140】

実施例4

20

この実施例では、溶媒アニール処理に用いる溶媒の種類による凹凸の形状の変化について観察した。溶媒としてクロロホルムに代えて二硫化炭素とアセトン(75:25)の混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様にしてブロック共重合体溶液(ブロック共重合体BCP-1)をシランカップリング処理ガラス基材に塗布し、乾燥し、次いで溶媒アニール処理を行った。溶媒アニール処理した後の薄膜の表面の凹凸形状を、実施例1と同様の解析条件で原子間力顯微鏡により解析画像を観察した。解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値、及び凹凸深さの標準偏差は、それぞれ、50.5nm及び20.0nmであった。フーリエ変換像は波数の絶対値が0μm⁻¹である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が10μm⁻¹以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は-0.27であった。

【0141】

30

次に、溶媒としてクロロホルムに代えて二硫化炭素とアセトンの混合比を50:50に変更した以外は上記と同様にしてブロック共重合体溶液(ブロック共重合体BCP-1)をシランカップリング処理ガラス基材に塗布し、乾燥し、次いで溶媒アニール処理を行った。膜表面の凹凸解析画像と表面近傍の断面の凹凸解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値、及び凹凸深さの標準偏差は、それぞれ、23.6nm及び10.3nmであった。アセトンの混合比が増すと凹凸の高さが低くなることが分かる。フーリエ変換像は波数の絶対値が0μm⁻¹である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が10μm⁻¹以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は-0.98であった。

【0142】

40

次に、溶媒としてジクロロメタンを用いた以外は上記と同様にしてブロック共重合体溶液(ブロック共重合体BCP-1)をシランカップリング処理ガラス基材に塗布し、乾燥し、次いで溶媒アニール処理を行った。膜表面の凹凸解析画像と表面近傍の断面の凹凸解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値、及び凹凸深さの標準偏差は、それぞれ、45.0nm及び15.0nmであった。フーリエ変換像は波数の絶対値が0μm⁻¹である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が10μm⁻¹以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は-0.51であった。

【0143】

50

次に、溶媒としてトルエンを用いた以外は上記と同様にしてブロック共重合体溶液(ブロック共重合体BCP-1)をシランカップリング処理ガラス基材に塗布し、乾燥し、次いで溶媒アニール処理を行った。膜表面の凹凸解析画像と表面近傍の断面の凹凸解析画像

(不図示)からすれば、凹凸があまり明確ではなく、またピッチが広がっているようであった。凹凸解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値、及び凹凸深さの標準偏差は、それぞれ、33.0 nm及び10.3 nmであった。フーリエ変換像は波数の絶対値が0 μm^{-1} である原点を略中心とする円状の模様を示しており、且つ前記円状の模様が波数の絶対値が10 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は-0.17であった。

【0144】

次に、溶媒としてアセトンを単独で用いた以外は上記と同様にしてブロック共重合体溶液（ブロック共重合体BCP-1）をシランカップリング処理ガラス基材に塗布し、乾燥し、次いで溶媒アニール処理を行った。膜表面の凹凸解析画像と表面近傍の断面の凹凸解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値、及び凹凸深さの標準偏差は、それぞれ、52.1 nm及び16.3 nmであった。フーリエ変換像は波数の絶対値が0 μm^{-1} である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が10 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。凹凸の尖度は-0.6であった。

【0145】

以上の結果からすれば、PSとPMMAよりなるブロック共重合体の溶媒アニール処理には、二硫化炭素とアセトンの混合溶媒、ジクロロメタンまたはアセトン単独が好ましいことが分かる。

【0146】

実施例5

この実施例では、ブロック共重合体溶液に加えたポリエチレンオキシド（PEO）の添加量を変化させたときの溶媒アニール処理後の凹凸の形状の変化について観察した。ブロック共重合体100質量部に対するポリエチレンオキシドの質量部（%表記）を0%、5%、15%、25%、30%、35%、及び70%に変更して、実施例1と同様にしてブロック共重合体溶液（ブロック共重合体BCP-1）をシランカップリング処理ガラス基材に塗布し、乾燥し、次いで溶媒アニール処理を行った。溶媒アニール処理した後の薄膜の表面の凹凸形状を、実施例1と同様の解析条件で原子間力顕微鏡により解析画像を観察した。これらの凹凸解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値（及び凹凸深さの標準偏差）を求めた。それらの結果を尖度と共に表3に示す。

【0147】

【表3】

PEO添加量%	0	5	15	25	30	35	70
凹凸平均 (nm)	10.9	32.5	51.7	73.5	78.1	83.6	62.2
標準偏差 (nm)	3.4	11.5	13.7	20.6	24.7	29.2	20.0
尖度	-0.74	-0.59	-0.25	-0.67	-0.63	-0.81	-0.44

【0148】

フーリエ変換像は、PEO添加量が異なるいずれの膜も波数の絶対値が0 μm^{-1} である原点を略中心とする円環状の模様を示しており、且つ前記円環状の模様が波数の絶対値が10 μm^{-1} 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。表3の結果並びに膜表面の凹凸解析画像と表面近傍の断面の凹凸解析画像から、ポリエチレンオキシドがブロック共重合体溶液に存在しない場合には溶媒アニール処理された薄膜に凹凸が殆ど現れないが、ポリエチレンオキシドの含有量が増すにしたがって、薄膜の凹凸の高さが高くなることが分かる。なお、追加実験によると、ポリエチレンオキシドの含有量がブロック共重合体に対して70%を超えるとポリエチレンオキシドの析出が観察された。この結果

10

20

30

40

50

より、ポリエチレンオキシドのブロック共重合体に対する含有量は5～70%が適量であると考えられる。

【0149】

実施例6

この実施例では、溶媒アニール処理後の熱処理（熱なまし）の有無と加熱温度により凹凸形状の変化について観察した。ブロック共重合体として、ブロック共重合体1（BCP-1）を用い、ポリエチレンオキシドのブロック共重合体に対する含有量を30%に変更した以外は、実施例1と同様にして、ブロック共重合体溶液をシランカップリング処理ガラス基材に塗布し、乾燥し、次いで溶媒アニール処理を行った。溶媒アニール処理後、加熱しなかった試料、40で1時間加熱処理した試料、50で1時間加熱処理した試料、60で1時間加熱処理した試料を作製した。それらの試料について、薄膜の表面の凹凸解析画像を、実施例1と同様の解析条件で原子間力顕微鏡により解析画像を観察した。凹凸解析画像に基づいてE-sweepにより算出した薄膜表面の凹凸の深さ分布の平均値及び凹凸深さの標準偏差並びに尖度を、下記表に記した。

【0150】

【表4】

加熱温度	加熱なし	40°C	50°C	60°C
加熱時間		1時間	1時間	1時間
凹凸平均(nm)	71.3	55.8	40.4	27.1
標準偏差(nm)	24.6	20.0	17.1	11.9
尖度	-0.75	-0.88	-0.11	-0.19

【0151】

溶媒アニール処理後の熱処理がないと凹凸の深さ分布の平均値が71.3nmであったが、40で1時間加熱することで凹凸の深さ分布の平均値が55.8nmに低下した。加熱温度が50に上昇すると凹凸の深さ分布の平均値がさらに40.4nmに低下した。また、加熱温度が60に上昇すると凹凸の深さ分布の平均値がさらに27.1nmに低下している。これらの結果からすれば、溶媒アニール後の加熱処理は、熱なましとしてのパターンをなまらせ、凹凸の高さを低下させることになる。なお、実施例1の結果から分かるように、本発明の方法では溶媒アニール処理だけにより凹凸の高さが十分であると共に尖度も-0.75であり、滑らかな凹凸の波形が得られているので、パターニング（溶媒アニール）後の熱なまし処理は、凹凸の高さ調整が必要なときなどの特別な場合を除いて、基本的に不要であることが分かる。

【0152】

比較例1

実施例1と同様にして、150mgのブロック共重合体1およびポリエチレンオキシドとして37.5mgのAldrich製ポリエチレングリコール2050（平均Mn=2050）に、トルエンを、総量が15gになるように加えて溶解させた。このブロック共重合体溶液を実施例1と同様にしてろ過してブロック共重合体溶液を得た。得られたブロック共重合体溶液を、実施例1でと同様にして調製したシランカップリング処理ガラス（基材）上に、スピンドルにより実施例1と同様の条件で塗布した。

【0153】

次いで、この基材を160のオーブン中で3時間加熱した（アニール処理）。加熱後の基材表面の薄膜には、凹凸が形成されており、ブロック共重合体がミクロ相分離していることが観察された。

【0154】

10

20

30

40

50

加熱した薄膜を以下のようにしてエッティング処理した。高圧水銀灯を用いて 30 J/cm^2 の照射強度で紫外線を照射した後に、アセトン中に浸漬し、イオン交換水で洗浄した後、乾燥した。このエッティング処理により基板上の PMMA が選択的に除去されて微細凹凸パターンが形成された薄膜を得た。

【0155】

得られた薄膜表面の凹凸解析画像を図 10 A に、また、薄膜表面近傍の断面の凹凸解析画像を図 10 B に示す。図 10 B の断面構造からすれば、垂直な断面構造をしているため、PS と PMMA が垂直ラメラ配向していると考えられる。図 10 A 及び 10 B に示した薄膜表面の凹凸解析画像から、フーリエ変換像、凹凸の平均ピッチ、及び凹凸の深さ分布の平均値及び凹凸深さの標準偏差について実施例 1 と同様にして求めたところ、凹凸の深さ分布の平均値は 75.8 nm であり、凹凸深さの標準偏差が 47.2 nm 、尖度が -1.63 であった。フーリエ変換像は、図 10 (C) に示すように原点を略中心とする円状の模様を示しており、且つ前記円状の模様が波数の絶対値が $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。これらの結果からすれば、実施例 1 と同じ組成のブロックポリマーを用いたとしても、アニールの方法が異なることによって、ブロックコポリマーが自己組織化することによって生じるミクロ相分離構造が異なり、本発明に従う溶媒相分離（溶媒アニール）によって初めて水平シリンドラ構造を出現させることができることが分かる。また、本発明に従う溶媒相分離では、表面が滑らかな波形の凹凸構造が得られることが分かる。

【0156】

実施例 7

この実施例では、本発明の方法に従ってモールドを製造し、そのモールドを使って回折格子を製造するとともに、得られた回折格子を用いて有機 EL 素子を製造するものとする。

【0157】

<モールド及び回折格子の製造>

ブロック共重合体としてブロック共重合体 1 (BCP-1) を用い、ポリエチレンオキシドをブロック共重合体 100 質量部に対して 30 質量部で用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ブロック共重合体溶液を調製し、シランカップリング処理ガラス基材に塗布し、乾燥し、次いで溶媒アニール処理を行った。

【0158】

溶媒アニールにより薄膜の表面に波形の凹凸が生じていた。次いで、薄膜の表面に、スパッタにより、電流シード層として 20 nm 程度の薄いニッケル層を形成した。この薄膜付き基材をスルファミン酸ニッケル浴中に入れ、温度 50°C で、電鋳（最大電流密度 0.05 A/cm^2 ）処理してニッケルを厚み $250 \mu\text{m}$ になるまで析出させた。こうして得られたニッケル電鋳体から薄膜付き基材を機械的に剥離した。次に、ニッケル電鋳体をテトラヒドロフラン溶媒中に 2 時間浸け置き、その後、アクリル系 UV 硬化樹脂を塗布して硬化し、剥離することを 3 回繰り返すことで、電鋳体の表面に一部付着していたポリマー成分を除去した。その後、日本サービスケミカル製ケミゾール 2303 中に浸漬し、50℃ にて 2 時間攪拌しながら洗浄した。その後、UV オゾン処理を 10 分間ニッケル電鋳体に施した。

【0159】

ニッケル電鋳体の表面の凹凸の形状を実施例 1 で使用した原子間力顕微鏡を用いて解析し、解析画像を得た。実施例 1 と同様の解析条件で原子間力顕微鏡により解析画像を観察し、解析画像に基づいて E-sweep により算出した薄膜表面の凹凸の平均高さ、及び凹凸深さの標準偏差は、それぞれ、 45.7 及び 22.4 nm であった。

【0160】

次に、ニッケル電鋳体をモールドとして用いて、以下のようにして凹凸パターン付き樹脂基板を作製した。PET 基板（東洋紡績（株）社製易接着 PET フィルム、コスモシャイン A-4100）上にフッ素系 UV 硬化性樹脂を塗布し、モールドを押し付けながら、

10

20

30

40

50

UV光を600mJ/cm²で照射することでフッ素系UV硬化性樹脂を硬化させた。樹脂が硬化後、モールドを硬化した樹脂から剥離した。こうしてモールドの表面形状が転写された凹凸パターン付き樹脂基板を得た。この凹凸パターン付き樹脂基板はそのまま回折格子として用いることができるが、この実施例では、この凹凸パターン付き樹脂基板を、再びモールド(回折格子モールド)として用いて以下のようにして回折格子を作製した。

【0161】

エタノール24.3g、水2.16g及び濃塩酸0.0094gを混合した液に、テトラエトキシシラン(TEOS)2.5gとメチルトリエトキシシラン(MTES)2.1gを滴下して加え、23^o、湿度45%で2時間攪拌してゾル溶液を得た。このゾル溶液を、15×15×0.11cmのソーダライム製ガラス板上にバーコートした。バーコーターとしてドクターブレード(YOSHIMITSU SEIKI社製)を用いた。このドクターブレードは塗膜の膜厚が5μmとなるような設計であったがドクターブレードに35μmの厚みのイミドテープを張り付けて塗膜の膜厚が40μmとなるように調整した。塗布後60秒が経過した後、回折格子モールドを、以下に記載するような方法で押圧ロールによりガラス板上の塗膜に押し付けた。

【0162】

最初に、回折格子モールドのパターンが形成された面を、ガラス基板の一端から他端に向かって23^oの押圧ロールを回転させながらガラス基板上の塗膜に押し付けた。押圧終了直後に、基板をホットプレート上へ移動し、基板を100^oで加熱した(仮焼成)。加熱を5分間続けた後、ホットプレート上から基板を取り外し、基板から回折格子モールドを端から手作業で剥離した。基板に対する回折格子モールドの角度(剥離角度)が約30^oになるように剥離した。次いで、基板をオーブンを用いて300^oで60分加熱して本焼成を行った。こうして、ゾルゲル材料からなる凹凸パターンが形成された回折格子を得た。

【0163】

<有機EL素子の製造>

上記のようにして得られた回折格子としてのゾルゲル材料層よりなるパターンが形成されたガラス基板について、付着している異物などを除去するために、ブラシで洗浄したのち、次いで、アルカリ性洗浄剤および有機溶剤で有機物等を除去した。こうして洗浄した前記基板上に、ITOをスパッタ法で300^oにて厚み120nmに成膜し、フォトレジスト塗布して電極用マスクパターンで露光した後、現像液でエッチングして所定のパターンの透明電極を得た。得られた透明電極をブラシで洗浄し、アルカリ性洗浄剤および有機溶剤で有機物等を除去した後、UVオゾン処理した。このように処理された透明電極上に、正孔輸送層(4,4',4'')トリス(9-カルバゾール)トリフェニルアミン、厚み:35nm)、発光層(トリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III)錯体をドープした4,4',4''トリス(9-カルバゾール)トリフェニルアミン、厚み15nm、トリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III)錯体をドープした1,3,5-トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン、厚み15nm)、電子輸送層(1,3,5-トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼン、厚み:65nm)、フッ化リチウム層(厚み:1.5nm)を蒸着法で積層し、さらに金属電極(アルミニウム、厚み:50nm)を蒸着法により形成した。こうして、図7に示すように、基板140上に、塗膜(ゾルゲル材料層)142と、透明電極93と、有機層94(正孔輸送層95、発光層96及び電子輸送層97)と、金属電極98とをこの順で有する有機EL素子200を得た。

【0164】

<有機EL素子の発光効率の評価>

この実施例で得られた有機EL素子の発光効率を以下の方法で測定した。得られた有機EL素子に電圧を印加し、印加電圧V及び有機EL素子に流れる電流Iを印加測定器(株式会社エーディーシー社製、R6244)にて、また全光束量Lをスペクトラ・cope社製の全光束測定装置にて測定した。このようにして得られた印加電圧V、電流I及び全光

10

20

30

40

50

束量 L の測定値から輝度値 L' を算出し、電流効率については、下記計算式 (F1) :

$$\text{電流効率} = (L' / I) \times S \cdots \text{(F1)}$$

電力効率については、下記計算式 (F2) :

$$\text{電力効率} = (L' / I / V) \times S \cdots \text{(F2)}$$

をそれぞれ用いて、有機EL素子の電流効率及び電力効率を算出した。上記式において、 S は素子の発光面積である。なお、輝度 L' の値は、有機EL素子の配光特性がランパート則にしたがうものと仮定し、下記計算式 (F3) :

$$L' = L / S \cdots \text{(F3)}$$

で換算した。

【0165】

10

図11に、有機EL素子に印加した輝度に対する電流効率の変化を示す。また、図12に、有機EL素子に印加した輝度に対する電力効率の変化を示す。なお、比較のため、凹凸を有しないガラス基板(フラット基板)を用いて前述と同様の方法で有機EL素子を作製し、輝度に対する電流効率及び電力効率を図11及び図12に合わせて表記した。この実施例の有機EL素子は、ガラス基板上に凹凸を有しない有機EL素子と比較して、輝度 1000 cd/m^2 において、約1.5倍の電流効率を示した。また、この実施例の有機EL素子は、ガラス基板上に凹凸を有しない有機EL素子と比較して、輝度 1000 cd/m^2 において、約1.7倍の電力効率を示した。それゆえ、本発明の有機EL素子は、十分な光取り出し効率を有している。

【0166】

20

<有機EL素子の発光指向性の評価>

この実施例で得られた有機EL素子の発光の指向性を以下の方法で評価した。発光させた有機EL素子を全ての方向(全周囲 360° の方向)から目視により観察した。全周囲 360° のいずれの方向から観察しても、特に明るい場所、又は特に暗い場所は観察されず、全ての方向に均等な明るさを呈していた。このように、本発明の有機EL素子は、発光の指向性が十分に低いことが確認された。

【0167】

30

上記のように溶媒アニール処理を通じて凹凸パターンを基板上に形成し、その基板から得られたモールド及び回折格子を用いて得られた有機EL素子は、十分な光取り出し効率を有していることが分かる。また、この実施例で製造した回折格子の凹凸パターンはゾルゲル材料から形成されているために、機械的強度、耐薬品性、耐熱性に優れるため、有機EL素子の透明電極製造プロセスにおける各工程の雰囲気や薬剤にも十分耐えることができる。同様の理由より、本発明の方法により製造されたデバイスとしての有機EL素子は、耐候性、耐熱性及び耐食性に優れ、長寿命となる。

【0168】

以上、本発明を実施例により説明してきたが、本発明のモールドの製造方法、回折格子の製造方法及び有機EL素子の製造方法は上記実施例に限定されず、特許請求の範囲に記載した技術思想の範囲内で適宜改変することができる。

【0169】

40

また、「凹凸パターンを有する基板」として回折格子基板(光学基板)を例に挙げて説明してきたが、それに限らず種々の用途を有する基板に本発明を適用することができる。例えば、マイクロレンズアレイ、ナノプリズムアレイ、光導波路などの光学素子、レンズなどの光学部品、太陽電池、反射防止フィルム、半導体チップ、パターンドメディア、データストレージ、電子ペーパー、LSIなどの製造、製紙、食品製造、免疫分析チップ、細胞培養シートなどのバイオ分野等における用途で使用される基板にも適用することができる。

【産業上の利用可能性】

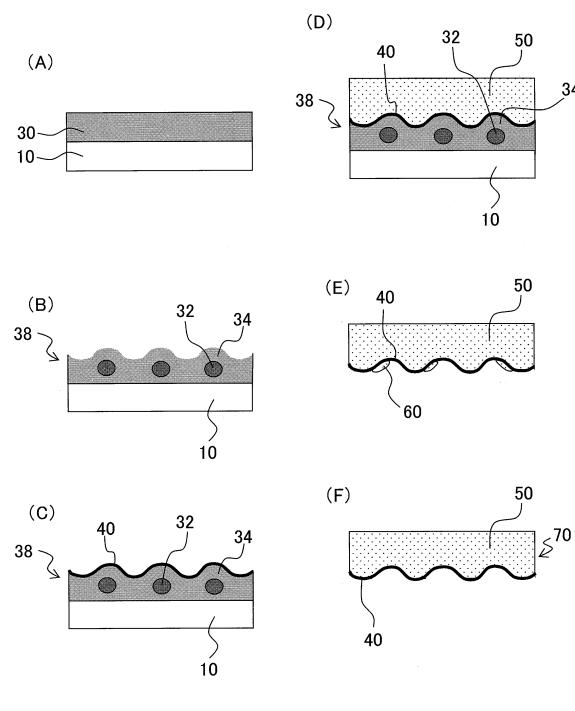
【0170】

50

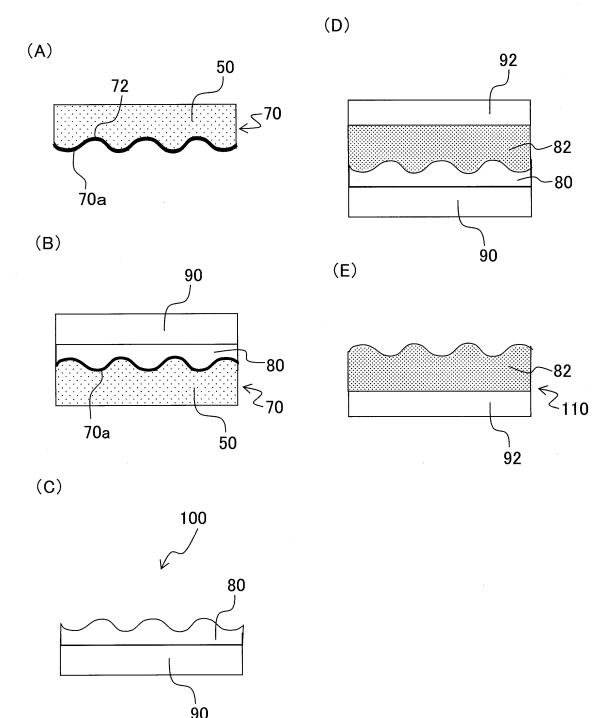
本発明によれば、ブロック共重合体の溶媒アニール処理による自己組織化を通じて凹凸パターンを形成することができ、エッチングプロセスが不要となるため、回折格子などの

凹凸構造を有する基板及びそれを用いた有機EL素子のような有用なデバイスを簡単なプロセスで且つ高いスループットで製造することができる。それゆえ、本発明の方法は、量産性に優れ、我が国の光デバイス産業の発展に著しく貢献する。

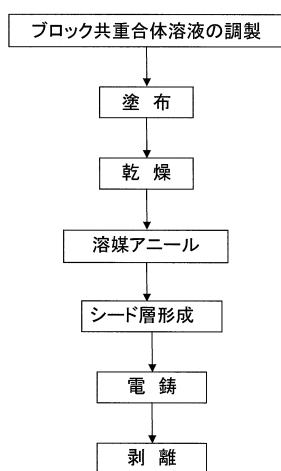
【図1】



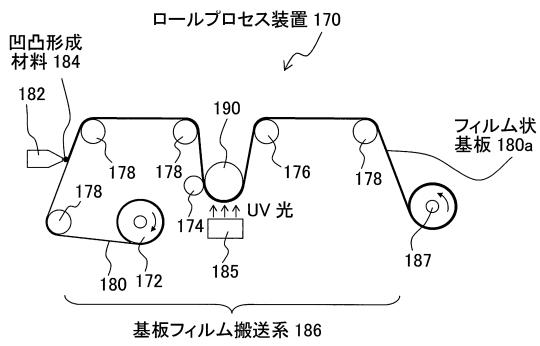
【図2】



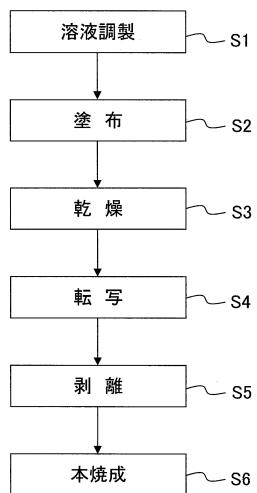
【図3】



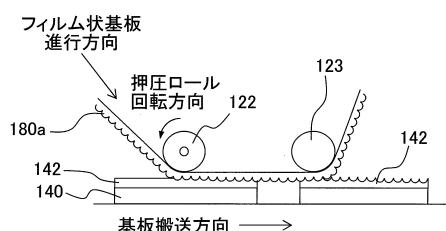
【図4】



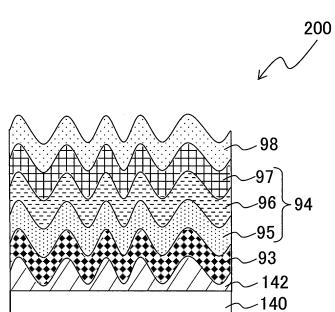
【図5】



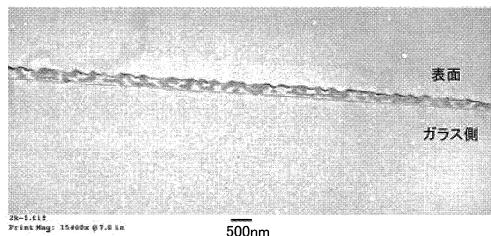
【図6】



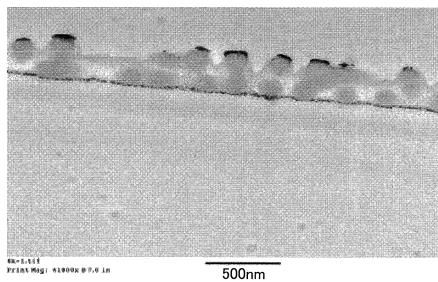
【図7】



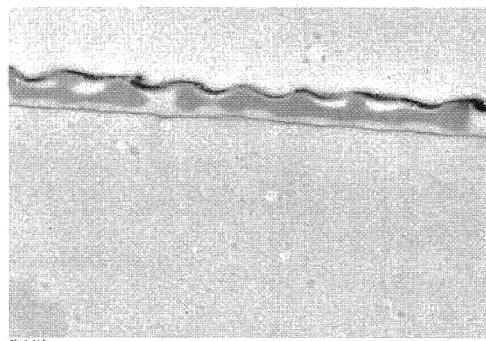
【図 8 A】



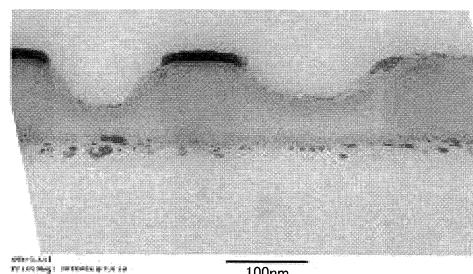
【図 8 B】



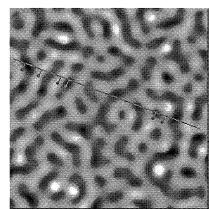
【図 8 C】



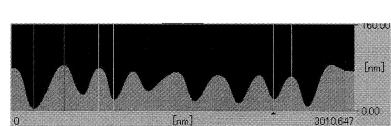
【図 8 D】



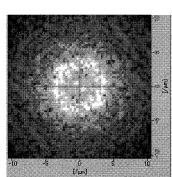
【図 9 A】



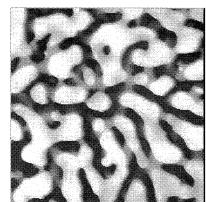
【図 9 B】



【図 9 C】



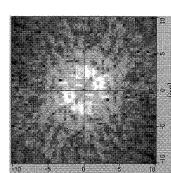
【図 10 A】



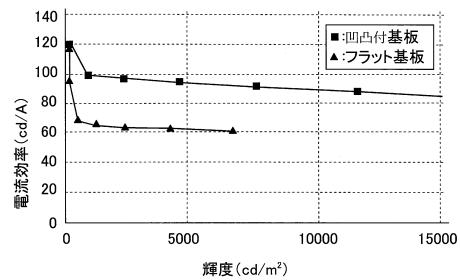
【図 10 B】



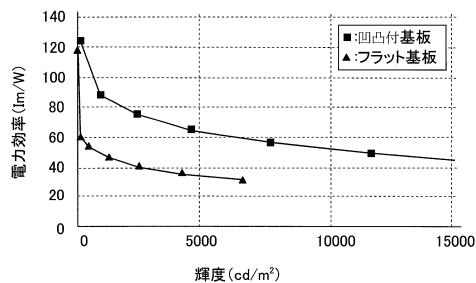
【図 10 C】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 02 B 5/18 (2006.01) G 02 B 5/18
H 01 L 31/0236 (2006.01) H 01 L 31/04 282

(72)発明者 西村 涼
日本国東京都千代田区大手町二丁目6番3号 JX日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 鏡 宣宏

(56)参考文献 特開2011-35233 (JP, A)
国際公開第2011/007878 (WO, A1)
特開2012-1787 (JP, A)
特開2011-45838 (JP, A)
特開2011-243308 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 29 C 59/00 - 59/18, 33/38
H 01 L 21/027, 51/50
H 05 B 33/00 - 33/28