(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
2010 年 11 月 18 日(18.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/131680 A1

(51) 国際特許分類:
*H01L 21/312* (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)
*C08F 297/00* (2006.01) *H01L 21/3065* (2006.01)
*C08L 25/02* (2006.01) *H01L 33/22* (2010.01)
*C08L 33/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058050

(22) 国際出願日: 2010 年 5 月 12 日(12.05.2010)

(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 2009-116885 2009 年 5 月 13 日(13.05.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 **(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)** [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦１－１－１ Tokyo (JP). 旭化成イーマテリアルズ株式会社 **(Asahi Kasei E-materials Corporation)** [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅川 鋼児 **(ASAKAWA Kouji)** [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦１－１－１ Tokyo (JP). 北川 良太 **(KITAGAWA Ryouta)** [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦１－１－１ Tokyo (JP). 藤本 明 **(FUJIMOTO Akira)** [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦１－１－１ Tokyo (JP). 白江 良章 **(SHIRAE Yoshiaki)** [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 頼末 友裕 **(YORISUE Tomohiro)** [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 池田 章彦 **(IKEDA Akihiko)** [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 **(AOKI, Atsushi** et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号 虎ノ門３７森ビル青和特許法律事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,

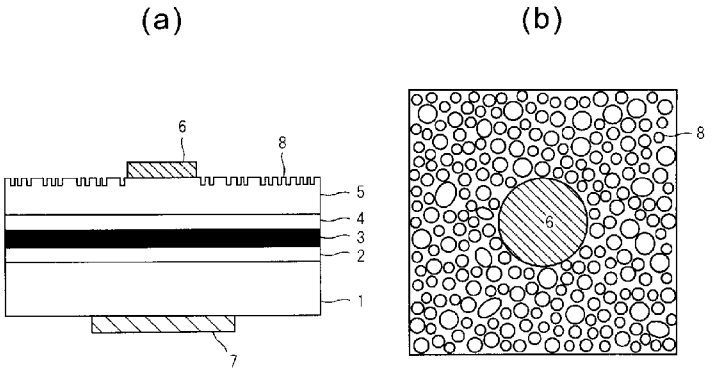
[続葉有]

**(54) Title**: RESIN COMPOSITION FOR FORMATION OF PATTERN, PATTERN FORMATION METHOD, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF LIGHT-EMITTING ELEMENT

**(54) 発明の名称 : パターン形成用樹脂組成物、パターン形成方法、及び発光素子の製造方法**

[図1]

Fig.1




**(57) Abstract**: Disclosed are: a resin composition for forming a pattern, which enables the formation of a pattern stably at a level of the wavelength of light; a method for forming a pattern having a sea-island structure using the composition; and a method for producing a light-emitting element that can achieve high luminous efficiency properties. The resin composition for forming a pattern comprises: (a) a specific block copolymer containing an aromatic ring-containing polymer and a poly(meth)acrylate as block moieties; (b) a homopolymer of a specific aromatic ring-containing polymer; and (c) a homopolymer of a specific poly(meth)acrylate, wherein the ratio of the total amount of the aromatic ring-containing homopolymer (b) and the poly(meth)acrylate homopolymer (c) relative to the total amount of the resin composition is 0 to 90% by mass, and the total amount of an aromatic ring-containing polymer moiety that is contained in the block copolymer (a) as a block moiety and the aromatic ring-containing homopolymer (b) relative to the total amount of the resin composition is 10 to 60% by mass.

**(57) 要約:**

[続葉有]

WO 2010/131680 A1

JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

光の波長程度まで安定してパターン形成が可能なパターン形成用樹脂組成物、該組成物を用いた海島構造パターンの形成方法、及び高発光効率特性を実現する発光素子の製造方法の提供。（ａ）芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートをブロック部分として含む所定のブロックコポリマー；（ｂ）所定の芳香環含有ポリマーのホモポリマー；及び（ｃ）所定のポリ（メタ）アクリレートのホモポリマーを含むパターン形成用樹脂組成物であって、ここで、該樹脂組成物全体に対する、芳香環含有ホモポリマー（ｂ）とポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の合計の質量比は、０質量％～９０質量％であり、かつ、該ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の合計の質量比は、１０質量％～６０質量％である前記パターン形成用樹脂組成物。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# パターン形成用樹脂組成物、パターン形成方法、及び発光素子の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成用樹脂組成物、パターン形成方法、及び素子内部で発生した光を高効率で外部に取り出すことにより高発光効率特性を実現する発光素子の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 発光効率と輝度の向上が、発光素子には求められている。発光素子の高効率化法としては、素子内部で電気エネルギーを光に変換される際の光の発生効率（内部量子収率）の向上と、その発生した光を効率よく素子外部に取り出す効率（光取り出し効率、外部量子収率）の向上の２つがある。内部量子収率に関しては、研究が進みその最近の向上は著しい。しかし、一般的に発光素子材料は屈折率が高く、全反射などで素子内に光が閉じ込められてしまうため、内部で発生した光を素子外部に取り出す光取り出し効率は非常に低い。

[0003] このため発光素子の表面にｎｍレベルの凹凸を付けることで、屈折率勾配を作り反射を防ごうという取り組みや、表面に回折格子を作成し１次回折光を取り出す試みなどがされている。ただし、これらは非常に微細なｎｍレベルの加工が必要であり、これら研究レベルでの加工法には電子線リソグラフィー、さらに大量生産にはナノインプリント法などが検討されている。しかしながら、これらの方法については、装置コストが高いという問題があり、また、規則的構造をナノサイズで作製しなくてはならないことから、製造が困難である。

[0004] また、発光表面を粗面化する技術として一般に、塩酸、硫酸、過酸化水素又はこれらの混合液で表面処理をして、粗面化する技術が知られている（以下、特許文献１、特許文献２参照）が、これらの方法は、基板の結晶性の影

響を受け、露出面方位により粗面化できる面とできない面が発生する。このため常に発光面が粗面化できるとは限らず、光取り出し効率の向上には制約がある。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００１－１５１８３４号公報

特許文献2：特開２００３－２５８２９６号公報

特許文献3：特開２００６－１０８６３５号公報

特許文献4：特開２００１－１００４１９号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 発光ダイオード（以下LEDとも記す）等の発光素子の表面に微細構造をつけると光取り出し効率が向上する。この微細構造の作成にブロックコポリマーの自己組織化を用いたリソグラフィー（特許文献１）を用いると、超微細構造を低コストで効率よく生産することができる。この方法はＬＥＤ表面の微細加工と相性がよく、低コストでＬＥＤの輝度向上を計ることができる（特許文献２）。しかしながら、研究を進めるうちに、光取り出しに効果のある現象として反射防止効果と回折効果を取り入れると効果の高いことがわかり（特許文献３）、特に回折は光の波長に近いピッチの凹凸構造が必要であることがわかってきた。ブロックコポリマーを用いたナノ凹凸構造の作成方法では、分子の組織化を用いているため１００ｎｍ以下のパターンは容易にできるが、それ以上のパターン形成は困難である。また、２種類以上のホモポリマーを混ぜたブレンドポリマーを用いると１μｍ程度のピッチが容易にできるが（特許文献４）、ブロックコポリマーと異なり分子結合で固定されていないため、プロセスの安定度が高くないという問題がある。更に、特定の分子量のブロックコポリマーと、ブロックコポリマーにブロック部分として含まれるホモポリマーを組み合わせて、窒素下で熱処理することでピッチ数

百ｎｍオーダーのパターンを形成させた例もあるが、この場合にはパターンの円形度係数が低いため光取り出し効率が低いという問題がある（特許文献３）。

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、安定してパターン形成が可能なパターン形成用樹脂組成物、及び安定してパターン形成が可能な海島構造パターンの形成方法、及び素子内部で発生した光を高効率で外部に取り出すことにより高発光効率特性を実現する発光素子の製造方法を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本願発明者らは、鋭意検討し、実験を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下のとおりの、パターン形成用組成物、パターン形成方法、及び発光素子製造方法である。

［１］以下の：

芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートをブロック部分として含むブロックコポリマー（ａ）、ここで、該ブロックコポリマー（ａ）の数平均分子量は、３０万以上５００万以下であり、該ブロックコポリマー（ａ）全体に対する該芳香環含有ポリマー部分と該ポリ（メタ）アクリレート部分の合計の比率は５０モル%以上であり、該芳香環含有ポリマー部分対該ポリ（メタ）アクリレート部分のモル比は、１：１～１：５である；

前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマーを構成するモノマーから成る芳香環含有ホモポリマー（ｂ）、ここで、該芳香環含有ホモポリマーの重量平均分子量は、１，５００以上８，０００以下である；及び

前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれるポリ（メタ）アクリレートを構成するモノマーから成るポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）、ここで、該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量は、１，５００以上１４，０００以下である；

を含むパターン形成用樹脂組成物であって、ここで、該樹脂組成物全体に対

する、該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）と該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）との合計の質量比は、１０質量%～９０質量%であり、かつ、該ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）との合計の質量比は、１０質量%～６０質量%である前記パターン形成用樹脂組成物。

[0009] ［２］前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマーは、ポリスチレンである、前記［１］に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[0010] ［３］前記ブロックコポリマー（ａ）は、ポリスチレンとポリメチルメタクリレートとのジブロックコポリマーである、前記［１］又は［２］に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[0011] ［４］前記芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の重量平均分子量は、１，５００以上５，０００以下である、前記［１］～［３］のいずれかに記載のパターン形成用樹脂組成物。

[0012] ［５］前記芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の重量平均分子量は、２，５００以上５，０００以下である、前記［４］に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[0013] ［６］前記芳香環含有ホモポリマー（ｂ）は、末端に$R_1R_2$（ＣＮ）Ｃ－基（ここで、$R_1$及び$R_2$は、互いに独立に、$C_1$～$C_6$アルキル基又はアルコキシアルキル基である。）を有する、前記［１］～［５］のいずれかに記載のパターン形成用樹脂組成物。

[0014] ［７］$R_1$と$R_2$はともにメチル基である、前記［６］に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[0015] ［８］前記ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量は、２，５００以上１４，０００以下である、前記［１］～［７］のいずれかに記載のパターン形成用樹脂組成物。

[0016] ［９］前記ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）は、末端に脂肪族基を有する、前記［１］～［８］のいずれかに記載のパターン形成用樹脂

組成物。

[0017] ［１０］前記樹脂組成物全体に対する、前記芳香環含有ホモポリマー（ｂ）と前記ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の合計の質量比は、４０質量%～８０質量%であり、かつ、該ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と、該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の合計の質量比は、２０質量%～５０質量%である、前記［１］～［９］のいずれかに記載のパターン形成用樹脂組成物。

[0018] ［１１］前記［１］～［１０］のいずれかに記載のパターン形成用樹脂組成物を溶剤に溶解してなるパターン形成用溶液であって、該溶液に対する該樹脂組成物の質量比は、１～３０質量%である前記パターン形成用溶液。

[0019] ［１２］前記溶剤は、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メチルエーテルアセテート、Ｎ－メチルピロリドン、γ－ブチロラクトン、シクロペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び乳酸エチルから成る群から選ばれる少なくとも一種の溶剤である、前記［１１］に記載のパターン形成用溶液。

[0020] ［１３］以下の工程：

前記［１１］又は［１２］に記載のパターン形成用溶液を、基材上に塗布し、

前記溶液中の溶剤を揮発させて、厚さ１μｍ以下の薄膜を形成する工程、及び

１３０℃以上２８０℃以下の温度で、１分以上１００時間以下の時間にわたり、前記薄膜を加熱する工程、

を含む海島構造パターンの形成方法であって、

ここで、該海島構造パターンは、芳香環含有ポリマー層が島であり、そしてポリ（メタ）アクリレートポリマー相が海であるミクロ相分離構造であり、該島の平均重心間距離が、２００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であり、島の面積平均円形度係数が０．７以上である前記海島構造パターンの形成方法。

[0021] ［１４］前記薄膜を加熱する工程が、１分以上１時間以下の時間にわたり

ホットプレート上で行われる、前記［１３］に記載の海島構造パターンの形成方法。

[0022] ［１５］前記薄膜を加熱する工程が、オーブン内で行われる、前記［１３］に記載の海島構造パターンの形成方法。

[0023] ［１６］前記薄膜を加熱する工程が、酸素濃度が０．０５体積%以上２５体積%以下である、酸素と不活性気体の混合気体雰囲気下で行われる、前記［１３］に記載の海島構造パターンの形成方法。

[0024] ［１７］前記薄膜を加熱する工程が、酸素濃度が０．０５体積%以上１５体積%以下である、酸素と不活性気体の混合気体雰囲気下で行われる、前記［１６］に記載の海島構造パターンの形成方法。

[0025] ［１８］以下の工程：

前記［１３］～［１７］のいずれかに記載のパターン形成方法により形成された海島構造の少なくとも一方の相を選択的に除去する工程、及び

残余の相をエッチングマスクとして用いて該発光素子の表面をエッチングする工程、

を含む、発光素子の製造方法。

[0026] ［１９］以下の工程：

（１）以下の：

芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートをブロック部分として含むブロックコポリマー（ａ）、ここで、該ブロックコポリマー（ａ）の数平均分子量は、３０万以上５００万以下であり、該ブロックコポリマー（ａ）全体に対する該芳香環含有ポリマー部分と該ポリ（メタ）アクリレート部分の合計の比率は５０モル%以上であり、該芳香環含有ポリマー部分対該ポリ（メタ）アクリレート部分のモル比は、１：１～１：５である；並びに任意成分として、

前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマーを構成するモノマーから成る芳香環含有ホモポリマー（ｂ）、ここで、該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の重量平均分子量は、１，５００以上

８，０００以下である；及び／又は

前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれるポリ（メタ）アクリレートを構成するモノマーから成るポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）、ここで、該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量は、１，５００以上５，０００，０００以下である；

を含むパターン形成用樹脂組成物、ここで、該樹脂組成物全体に対する、該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）と該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）との合計の質量比は、０質量%～９０質量%であり、かつ、該ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）との合計の質量比は、１０質量%～６０質量%である；

の溶液を、基材上に塗布し、該溶液中の溶剤を揮発させて、厚さ１μｍ以下の薄膜を形成する工程、及び、

（２）１３０℃以上２８０℃以下の温度で、１分以上１００時間以下の時間にわたり、前記薄膜を、酸素濃度が０．０５体積%以上２５体積%以下である、酸素と不活性気体の混合気体雰囲気下で加熱する工程、

を含む海島構造パターンの形成方法であって、

ここで、該海島構造パターンは、芳香環含有ポリマー層が島であり、そしてポリ（メタ）アクリレートポリマー相が海であるミクロ相分離構造であり、該島の平均重心間距離が、２００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であり、島の面積平均円形度係数が０．６５以上である前記海島構造パターンの形成方法。

［２０］前記樹脂組成物全体に対する、芳香環含有ホモポリマー（ｂ）とポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の合計の質量比は、１０質量%～９０質量%である、前記［１９］に記載のパターン形成方法。

［２１］前記薄膜を加熱する工程が、酸素濃度が０．０５体積%以上１５体積%以下である、酸素と不活性気体の混合気体雰囲気下で行われる、前記［１９］又は[２０]に記載の海島構造パターンの形成方法。

［２２］前記薄膜を加熱する工程が、１分以上１時間以下の時間にわたり

ホットプレート上で行われる、前記［１９］～[２１]のいずれかに記載の海島構造パターンの形成方法。

［２３］前記薄膜を加熱する工程が、オーブン内で行われる、前記［１９］～[２１]のいずれかに記載の海島構造パターンの形成方法。

［２４］以下の工程：

基材として発光素子を用い、その表面上に前記［１９］～［２３］のいずれかに記載のパターン形成方法により海島構造パターンを形成し、形成された海島構造の少なくとも一方の相を選択的に除去する工程、及び

残余の相をエッチングマスクとして用いて該発光素子の表面をエッチングする工程、

を含む、表面に微細な凹凸構造を有する発光素子の製造方法。

## 発明の効果

[0027] 本発明に係るパターン形成用樹脂組成物を用いることで、光の波長程度のピッチのパターンを安定して、かつ、良好な円形度で形成でき、このパターンを発光素子の表面に転写して、発光素子の表面上に微細な凹凸構造を形成することで、発光素子の輝度を向上させることができる。

## 図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明に係る半導体発光素子の断面図（ａ）と上部平面図（ｂ）である。

[図2]本発明に係るパターン形成用樹脂組成物のミクロ相分離パターンを利用する半導体発光素子製造プロセスの概要図である：（ａ）ダブルヘテロ構造、電流拡散層、電極を形成した構造；（ｂ）電流拡散層の上にブロックコポリマー含有樹脂組成物膜を形成した構造；（ｃ）樹脂組成物の相分離パターンのマトリックス部をエッチングで除去した構造；（ｄ）（ｃ）で得られた樹脂パターンをマスクにして電流拡散層をエッチングし凹凸構造を形成させた構造。

## 発明を実施するための形態

[0029] ＜パターン形成用樹脂組成物＞

まず、パターン形成用樹脂組成物について説明する。

パターン形成用樹脂組成物は、ブロックコポリマー（ａ）、芳香環含有ホモポリマー（ｂ）、ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）を含む樹脂組成物である。

該ブロックコポリマー（ａ）は、芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートをブロック部分として含むブロックコポリマー（ａ）であり、ここで、該ブロックコポリマー（ａ）の数平均分子量は、３０万以上５００万以下であり、該ブロックコポリマー（ａ）全体に対する該芳香環含有ポリマー部分と該ポリ（メタ）アクリレート部分の合計の比率は５０モル%以上であり、該芳香環含有ポリマー部分対該ポリ（メタ）アクリレート部分のモル比は、１：１～１：５である。

該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）は、前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマーを構成するモノマーから成る芳香環含有ホモポリマー（ｂ）はであり、ここで、該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の重量平均分子量は、１，５００以上８，０００以下である。

該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）は、前記ブロックコポリマーにブロック部分として含まれるポリ（メタ）アクリレートを構成するモノマーから成るポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）であり、ここで、該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量は、１，５００以上１４，０００以下である。

該パターン形成用樹脂組成物全体に対する、芳香環含有ホモポリマー（ｂ）とポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）との合計の質量比は、１０質量%～９０質量%であり、かつ、該ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と芳香環含有ホモポリマー（ｂ）との合計の質量比は、１０質量%～６０質量%である。

[0030] 本明細書中、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。

該パターン形成用樹脂組成物は、芳香環含有ポリマー部分（主に、ブロッ

クコポリマー（ａ）に含まれる芳香環含有ポリマーブロック部分と芳香環含有ホモポリマー（ｂ）とから成る）と、ポリ（メタ）アクリレート部分（主に、ブロックコポリマー（ａ）に含まれるポリ（メタ）アクリレートブロック部分とポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）とから成る）とに自発的に相分離を起こし、芳香環含有ポリマー部分が島で、ポリ（メタ）アクリレート部分が海である海島構造パターンを形成する。ここで、海島構造とは、２種類のポリマーのつくる相分離構造を平面的に見た場合、多量成分の連続相（海）の中に少量成分の分散相（島）が点在する構造である。なお、本明細書中、海島構造の海はマトリクス、島はドットともいう。

[0031] 芳香環含有ポリマー部分は、ポリ（メタ）アクリレート部分より耐エッチング性が高いため、海島構造の海の部分のみを選択的にエッチングすることにより、芳香環含有ポリマー部分の島状（ドット）パターンを形成することができる。そして、この島状パターンをマスクとして、下地をエッチングし更にそのパターンを発光素子へトランスファーすることで、最終的に発光素子の表面に微細な凹凸構造を形成することができる。

本発明においては、パターン形成用樹脂組成物を用いることによって、島の平均重心間距離が光の波長程度（例えば、200nm～800nm）で、島の面積平均円形度係数が0.7以上、発光素子の輝度向上の観点から、より好ましくは0.8以上の海島構造パターンを得ることができる。

ここで、島の平均重心間距離とは、隣接する島の重心間距離の平均値であり、画像解析ソフト（例えば、Ａ像くん（旭化成エンジニアリング（株）社製））を用いて計算することができる。

[0032] また、島の円形度係数Ｃは下式：

円形度係数Ｃ＝４π×（島の面積）／（島の周囲長）$^2$

によって求められる0～1の値であり、Ｃは、小さいほど形は円から遠く、大きいほど形は円に近いことを意味する。

また、島の面積平均円形度係数＜$C_A$＞は、島１個１個の円形度係数Ｃから、下式：

島の面積平均円形度係数＜$C_A$＞＝Σ（$C_i A_i$）／Σ$A_i$

｛式中、$C_i$はｉ番目の島の円形度係数であり、そして$A_i$はｉ番目の島の面積である。｝によって定義されるパラメータである。

面積平均という概念を導入することで、面積の大きな島に重み付けすることにより、単なる平均円形度係数に比べ、見た目の島の円形度をより正しく表現できる。

発光素子の輝度を上げるという観点から、島状構造の光に対する作用が面積に比例することから、面積平均円形度係数＜$C_A$＞は1に近い方が好ましい。

[0033] 次に、パターン形成用樹脂組成物の構成成分について説明する。

まず、ブロックコポリマー（ａ）について説明する。

本発明で用いブロックコポリマー（ａ）を構成するブロックの必須成分の一つである芳香環含有ポリマーは、芳香環又はピリジン環のような複素芳香環を側鎖として有するビニルモノマーの単独重合体であり、例えばポリスチレン（以下、PSとも記す）、ポリメチルスチレン、ポリエチルスチレン、ポリｔ－ブチルスチレン、ポリメトキシスチレン、ポリＮ、Ｎ－ジメチルアミノスチレン、ポリクロロスチレン、ポリブロモスチレン、ポリトリフルオロメチルスチレン、ポリトリメチルシリルスチレン、ポリジビニルベンゼン、ポリシアノスチレン、ポリα－メチルスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリビニルビフェニル、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリイソプロペニルナフタレン、ポリビニルピリジン等を挙げることができる。ここで最も好ましく用いられる芳香環含有ポリマーは、原料モノマーの入手性、合成の容易性の観点からポリスチレンである。

[0034] 本発明で用いるブロックコポリマー（ａ）を構成するブロックのもう一つの必須成分であるポリ（メタ）アクリレートとは、下記のアクリレートモノマー及びメタクリレートモノマーからなる群から選ばれる少なくとも１種の単独重合体又は共重合体である。ここで用いることができるアクリレートモノマー及びメタクリレートモノマーからなる群としては、例えばメタクリル酸メチル（以下、MMAとも記す）、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プ

ロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸ｎ－ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸ｎ－ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等を挙げることができる。ここで最も好ましく用いられるポリ（メタ）アクリレートとしては、原料モノマーの入手性、合成の容易性の観点からメタクリル酸メチルの単独重合体ポリメタクリル酸メチル（以下PMMAとも記す）である。

[0035] 本発明で用いるブロックコポリマー（ａ）は、上記芳香環含有ポリマーの片末端又は両末端と上記ポリ（メタ）アクリレートの片末端又は両末端が結合した、ジブロック、トリブロック又はそれ以上のマルチブロックコポリマーであり、合成の容易性の観点から、好ましくは芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートの片末端同士が結合したジブロックコポリマーである。より好ましくは、ポリスチレンとポリメチルメタクリレートのジブロックコポリマーである。

なお、ブロックコポリマー（ａ）中には、上記芳香環含有ポリマー部分及びポリ（メタ）アクリレート部分以外に、５０モル%を超えない割合でその他のポリマー成分のブロックを含むこともできる。その他のポリマー成分の具体例としては、例えばポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリテトラメチレングリコール等を挙げることができる。

[0036] ブロックコポリマー（ａ）は、リビングアニオン重合やリビングラジカル重合、又は反応性末端基を有するポリマー同士のカップリング等により合成することができる。例えばリビングアニオン重合では、ブチルリチウムのようなアニオン種を開始剤として、まず芳香環含有ポリマーを合成した後、その末端を開始剤として、（メタ）アクリレートモノマーを重合することで芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートのブロックコポリマーを合成することができる。このとき、開始剤の添加量を下げることで得られるポリ

マーの分子量を上げることができ、水や空気等の系内の不純物を取り除くことでポリマーの分子量を設計値通りに制御できる。またポリ（メタ）アクリレート部分を重合する際は、系の温度を0℃以下に下げることで副反応を抑えることができる。リビングラジカル重合では、まず（メタ）アクリレートモノマーの二重結合に臭素等のハロゲン化合物を付加させ、末端をハロゲン化し、銅錯体を触媒としてポリ（メタ）アクリレートを合成した後、その末端ハロゲンを利用して芳香環含有ポリマーを合成することで芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートのブロックコポリマーが得られる。

[0037] まず、リビングアニオン重合で芳香環含有ポリマーを合成し、その末端をハロゲン化した後、（メタ）アクリレートモノマーを銅触媒存在下で反応させ、芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートのブロックコポリマーを合成することもできる。反応性末端基を有するポリマー同士のカップリングとは、例えば末端にアミノ基を有する芳香環含有ポリマーと、末端に無水マレイン酸を有するポリ（メタ）アクリレートを反応させて芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートのブロックコポリマーを得る方法である。

[0038] 本発明で用いることのできるブロックコポリマー（ａ）の数平均分子量は、島の平均重心間距離が200nm以上800nm以下の海島構造を得るという観点から、30万以上が好ましく、50万以上がより好ましい。一方、合成時の分子量制御性、及び組成物としたときの粘度抑制の観点から、500万以下が好ましく、300万以下がより好ましい。ブロックコポリマーの数平均分子量が大きくなるほど島の平均重心間距離は大きくなる。

ブロックコポリマー（ａ）の数平均分子量（以下、Ｍｎとも記す）は以下の方法により求める。まず、以下の１）芳香環含有ポリマー部分の数平均分子量の測定方法により測定を行い、次いで、以下の２）ポリ（メタ）アクリレート部分の数平均分子量の測定方法により測定を行う。そして、ブロックコポリマー（ａ）が、芳香環含有ポリマー部分とポリ（メタ）アクリレート部分のみから成る場合、数平均分子量は、以上の芳香環含有ポリマー部分と、ポリ（メタ）アクリレート部分の数平均分子量の和となる。

ブロックコポリマー（ａ）が、芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレート以外のその他ポリマー部分を含む場合は、２）に続いて３）その他のポリマー部分の数平均分子量の測定方法により測定を行う。そして、数平均分子量は、芳香環含有ポリマー部分と、ポリ（メタ）アクリレート部分と、その他のポリマー部分の数平均分子量の和となる。

[0039] １）芳香環含有ポリマー部分の数平均分子量の測定方法

リビングアニオン重合によりブロックコポリマー（ａ）を合成する場合、主にまず芳香環含有モノマーを重合し、その末端からアクリルモノマーを重合させるが、ここで芳香環含有モノマーの重合が終わった時点でその一部を取り出し、反応を停止させれば、ブロックコポリマー中の芳香環含有ポリマー部分のみを得ることができる。あるいは、合成後のブロックコポリマーについて、ブロックコポリマーは溶解させず、芳香族ホモポリマーのみを溶解する溶媒を用いて、ソックスレー抽出を行うことでブロックコポリマー中の芳香環含有ポリマー部分のみを得ることができる。ＰＳ－ＰＭＭＡブロックコポリマーの場合はシクロヘキサン等が溶媒となる。このようにして抽出された芳香族ホモポリマーについてまずゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCとも記す）を用いて溶出時間分布を測定する。次に分子量の異なる数種類の標準ポリスチレンの溶出時間を測定し、溶出時間を分子量に換算する。この結果から、分子量Ｍｉの分子の数Ｎｉを求め、下式：

$$Mn = \Sigma (MiNi) / \Sigma Ni$$

から数平均分子量Ｍｎを求めることができる。

[0040] なお、測定装置及び条件の例としては以下の通りである。

装置：東ソー（株）製　HLC-8020

溶離液：テトラヒドロフラン　40℃

カラム：東ソー（株）製商標名TSK　gel　G5000HHR/G4000HHR/G3000HHR/G2500HHR直列

流速：1.0ml／min

分子量較正用標準物質：東ソー（株）製TSK　standardポリスチレン（12サン

プル）

[0041] ２）ポリ（メタ）アクリレート部分の数平均分子量の測定方法

ブロックコポリマーを重クロロホルム等の重水素化溶媒に溶解させ、$^1$HNMRスペクトルを測定する。そのとき芳香環含有ポリマー由来のプロトン数と、ポリ（メタ）アクリレート由来のプロトンの数を比較することで、ブロックコポリマー中の芳香環含有ポリマー部分とポリ（メタ）アクリレート部分のモル比が求められる。従って、先にGPCにより求めた芳香環含有ポリマー部分の数平均分子量から、ポリ（メタ）アクリレート部分の数平均分子量を求めることができる。

[0042] ３）その他のポリマー部分の数平均分子量の測定方法

ブロックコポリマーを重クロロホルム等の重水素化溶媒に溶解させ、$^1$HNMRスペクトルを測定する。そのとき芳香環含有ポリマー由来のプロトン数と、その他のポリマー部分由来のプロトンの数を比較することで、ブロックコポリマー中の芳香環含有ポリマー部分とその他のポリマー部分のモル比が求められる。従って、先にGPCにより求めた芳香環含有ポリマーの数平均分子量から、その他のポリマー部分の数平均分子量を求めることができる。

該ブロックコポリマー全体に対する該芳香環含有ポリマー部分と該ポリ（メタ）アクリレート部分の合計の比率は、島の平均重心間距離が200nm以上の海島構造を形成するという観点から、５０モル%以上が好ましい。また、ブロックコポリマー中の芳香環含有ポリマー部分に対するポリ（メタ）アクリレート部分のモル比は、芳香環含有ポリマー部分に海島構造中の島の役割を担わせるという観点から１：１以上が好ましく、島の平均重心間距離を200nm以上にするという観点から１：５以下が好ましく、１：４以下がより好ましい。

[0043] ブロックコポリマー（ａ）中の芳香環含有ポリマー部分に対するポリ（メタ）アクリレート部分のモル比が１：１に近付くほど、島の平均重心間距離は大きくなり、島の面積平均円形度係数は小さくなる。逆に、ブロックコポリマー（ａ）中の芳香環含有ポリマー部分に対するポリ（メタ）アクリレー

ト部分のモル比が大きくなるほど、島の平均重心間距離は小さくなり、島の面積平均円形度係数は大きくなる傾向がある。

[0044] 次に、芳香環含有ホモポリマー（ｂ）、ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）について説明する。

通常のブロックコポリマーは単独で海島構造を形成することができるが、本発明で用いるブロックコポリマーは分子量が非常に高いため、単独では粘度が高すぎて海島構造を形成することが困難である。そこで、ブロックコポリマー（ａ）を構成するモノマーから成る芳香環含有ホモポリマー（ｂ）とポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）を、ブロックコポリマーに添加することで、組成物の粘度を下げて海島構造を形成し易くすることができる。

[0045] 芳香環含有ポリマー部分とポリ（メタ）アクリレート部分の割合を制御すると、海島構造において島の平均重心間距離が制御できる傾向がある。本発明においては、上記部分をブロックコポリマーのみならず、各ホモポリマーをも用いるため、全体としての芳香環含有ポリマー部分とポリ（メタ）アクリレート部分の割合が制御しやすい。

これまで、島の平均重心間距離を200nm以上にするためには、樹脂組成物中の芳香環含有ポリマーの割合を増やすことが有効であることがわかっていたが、芳香環含有ポリマーの割合を増やすと、パターンの規則性が劣化し（特許文献２参照）、島の平均円形度係数は0.6以上に留まり、かつ膜厚を島の粒径と同等まで上げる必要がある（特許文献３参照）等の問題があった。

[0046] 芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、島部分の輪郭の明確な海島構造を得るという観点から、1,500以上が好ましく、2,500以上がより好ましく、一方、面積平均円形度係数が0.7以上の海島構造を得るという観点から、8,000以下が好ましく、面積平均円形度係数が0.8以上の海島構造を得るという観点から、5,000以下がより好ましい。

[0047] このような芳香環含有ホモポリマー（ｂ）はラジカル重合又はアニオン重合によって合成することができる。特に芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の末

端基としては、面積平均円形度係数が0.8以上の海島構造を得るという観点から、$R_1R_2$（CN）C－基（$R_1$及び$R_2$は互いに独立に$C_1$～$C_6$のアルキル基又はアルコキシアルキル基である）が好ましく、特に$(CH_3)_2$（CN）C－基が好ましく、アゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNとも記す）のような上記末端基同士がアゾ結合で結ばれた化合物を重合開始剤として用い、ラジカル重合により合成できる。ラジカル重合の場合、開始剤の量や溶媒の量、重合温度を、アニオン重合の場合は系内の水や空気等の系内の不純物量と開始剤量を制御することにより、分子量を本発明の好ましい範囲に制御することができる。

[0048] 芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の重量平均分子量（Ｍｗ）の測定方法は、以下の方法により求めることができる。

まず、GPCを用いて芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の溶出時間分布を測定する。次に分子量の異なる数種類の標準ポリスチレンの溶出時間を測定し、溶出時間を分子量に換算する。この結果から、分子量Ｍｉの分子の数Ｎｉを求め、次式：

$$Mw = \Sigma (Mi^2Ni) / \Sigma (MiNi)$$

から重量平均分子量Ｍｗを求めることができる。

[0049] ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量は、島部分の輪郭の明確な海島構造を得るという観点で、1,500以上が好ましく、2,500以上がより好ましい。一方、ブロックコポリマー中のポリ（メタ）アクリレート部分からの相分離を抑制するという観点から14,000以下が好ましい。

また、ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の末端基としては、芳香環含有ポリマーとの相溶を抑制し、島部分の輪郭の明確な海島構造を得るという観点から脂肪族基が好ましい。好ましい脂肪族基としては、例えば、$R_1R_2$（ＣＮ）Ｃ-基、$R_1R_2$（$COOCH_3$）Ｃ-基（ここで、$R_1$、$R_2$は炭素数１～６のアルキル基又はアルコキシ基）が挙げられる。

[0050] このようなポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）はラジカル重合又はアニオン重合によって合成することができ、特に末端に脂肪族基を有するものは、脂肪族化合物を重合開始剤として用いることで合成できる。ラジ

カル重合の場合、開始剤の量や溶媒の量、重合温度を、アニオン重合の場合は系内の水や空気等の系内の不純物量と開始剤量を制御することにより、分子量を本発明の好ましい範囲に制御することができる。

[0051] ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量の測定方法は、以下の方法により求めることができる。

まず、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて芳香環含有ホモポリマーの溶出時間分布を測定する。次に分子量の異なる数種類の標準ポリメタクリル酸メチルの溶出時間を測定し、溶出時間を分子量に換算する。この結果から、分子量Miの分子の数Niを求め、下式：

$$Mw = \Sigma (Mi^2 Ni) / \Sigma (MiNi)$$

から重量平均分子量Ｍｗを求めることができる。

[0052] パターン形成用樹脂組成物の全体質量に対する芳香環含有ホモポリマー（ｂ）とポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）との合計の質量比は、面積平均円形度係数が0.7以上の海島構造を得るという観点から、10質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、一方、全体が均一に相溶するのを抑制するという観点から、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

[0053] パターン形成用樹脂組成物の全体質量に対するブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と芳香環含有ホモポリマー（ｂ）との合計の質量比は、芳香環含有ポリマーからなる島部分の平均重心間距離を200nm以上に大きくするという観点から、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましい。一方、芳香環含有ポリマー部分に、海島構造における島の役割を担わせるという観点から、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。全樹脂組成物中のブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と芳香環含有ホモポリマー（ｂ）との合計の質量比が大きくなるほど、島の平均重心間距離は大きくなり、島の面積平均円形度係数は小さくなる。

本発明で用いることのできる樹脂組成物としては、上記以外に、海島構造

形成を妨げない限りどのようなものを加えてもよい。

[0054] パターン形成用樹脂組成物は、溶剤に溶解させて、パターン形成用溶液とすることができる。用いられる溶剤としては、上記パターン形成用樹脂組成物を溶解させることができるものであればいずれでもよく、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリノン、テトラメチルウレア、ジメチルスルホキシド、ジ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ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（以下、ＰＧＭＥＡとも記す）、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル－１，３－ブチレングリコールアセテート、１，３－ブチレングリコール－３－モノメチルエーテル、メチル－３－メトキシプロピオネートが挙げられる。これらを単独で又は２種以上混合して溶媒として使用することができる。具体的なより好ましい例としては、Ｎ－メチルピロリドン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、γ－ブチロラクトン、乳酸エチル、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エチルエーテル、ＰＧＭＥＡを挙げることができる。該溶液に対する該樹脂組成物の質量比は、１～３０質量%であることが好ましい。

[0055] 次に、該パターン形成用樹脂組成物を用いた海島構造パターンの形成方法について述べる。海島構造パターンの形成に際しては、少なくとも、基材上に上記パターン形成用溶液を塗布して塗布膜を得る工程、塗布膜を基材ごと酸素存在下で加熱する工程を順に行う。

基材上へ塗布する方法としては、上記パターン形成用溶液を、スピンコーター、バーコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、インクジェット法で塗布する方法、スクリーン印刷機、グラビア印刷機、オフセット印刷機等で印刷する方法を挙げることができる。

[0056] 次いで、得られた塗布膜を、風乾、オーブン、ホットプレート等により加熱乾燥又は真空乾燥させて溶剤を揮発させる。溶剤を揮発させた後の膜厚は、島の平均重心間距離の制御の観点から、1μm 以下が好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～800nmである。本発明によれば、膜厚よりも相当大きい平均重心間距離を示すドットパターンを形成させることができる。なお、膜厚の測定法としては、膜に傷を付け、端子を表面に接触させてその段差を測る接触法や、エリプソメトリーを用いる非接触法で求めることができる。塗布膜を基材ごと加熱する方法としては、大別してホットプレートのように基材の下側から直接伝熱させる方法と、オーブンのように高温の気体を対流させる方法を挙げることができる。直接伝熱させる場合の方が、より短時間で海島構造を得ることができる。

[0057] 加熱する工程においては、好ましくは130℃以上280℃以下の温度範囲でホットプレート上で加熱する場合好ましくは1分以上1時間以下、オーブン内で加熱する場合好ましくは1時間以上100時間以下の範囲で行う。加熱は酸素と不活性気体の混合物雰囲気中で行うことが好ましく。雰囲気として、酸素濃度は、0.05体積%以上が好ましく、相分離の進行により面積円形度係数が十分な値になるため、0.1体積%以上がより好ましい。一方酸素濃度は、25体積%以下である雰囲気が好ましく、パターン形成速度と酸素濃度の関係に正の相関があり、アニール時間を制御が容易な時間にするため、15体積%以下がより好ましい。ここで、酸素濃度は、オーブンのような加熱装置に、不活性気体と、空気もしくは酸素を混合して供給し、装置の出口に酸素濃度計を接続して加熱装置をアニール温度まで加熱した後、酸素濃度が目標値になるよう、不活性気体と、空気もしくは酸素の流量比を調整することによって制御される。酸素濃度が高く、加熱温度が高いほど短時間で海島構造パターンが得られる。また、酸素濃度が高く、加熱温度が高いほど島と島の平均重心間距離が大きく成り易い。130℃以上280℃以下の温度範囲で加熱することで組成物の流動性を確保でき、熱分解を抑制することができる。

[0058] ＜パターン形成方法＞

本発明において、島の平均重心間距離が光の波長程度（例えば、200nm～800nm）で、島の面積平均円形度係数が0.65以上の海島構造パターンは、以下の工程：

（１）以下の：　（ａ）芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートをブロック部分として含むブロックコポリマー（ａ）、ここで、該ブロックコポリマー（ａ）の数平均分子量は、３０万以上５００万以下であり、該ブロックコポリマー（ａ）全体に対する該芳香環含有ポリマー部分と該ポリ（メタ）アクリレート部分の合計の比率は５０モル%以上であり、該芳香環含有ポリマー部分対該ポリ（メタ）アクリレート部分のモル比は、１：１～１：５である；並びに任意成分として、

（ｂ）前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマーを構成するモノマーから成る芳香環含有ホモポリマー（ｂ）、ここで、該芳香環含有ホモポリマーの重量平均分子量は、１，５００以上８，０００以下である；及び／又は

（ｃ）前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれるポリ（メタ）アクリレートを構成するモノマーから成るポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）、ここで、該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量は、１，５００以上５，０００，０００以下である；

を含むパターン形成用樹脂組成物、ここで、該樹脂組成物全体に対する、芳香環含有ホモポリマー（ｂ）とポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）との合計の質量比は、０質量%～９０質量%であり、かつ、該ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と芳香環含有ホモポリマー（ｂ）との合計の質量比は、１０質量%～６０質量%である；

の溶液を、基材上に塗布し、該溶液中の溶剤を揮発させて、厚さ１μｍ以下の薄膜を形成する工程、及び、

（２）１３０℃以上２８０℃以下の温度で、１分以上１００時間以下の時

間にわたり、前記薄膜を、酸素濃度が０．０５体積%以上２５体積%以下である、酸素と不活性気体の混合気体雰囲気下で加熱する工程、

を含む海島構造パターンの形成方法であって、

ここで、該海島構造パターンは、芳香環含有ポリマー層が島であり、そしてポリ（メタ）アクリレートポリマー相が海であるミクロ相分離構造であり、該島の平均重心間距離が、２００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であり、島の面積平均円形度係数が０．６５以上である前記海島構造パターンの形成方法によっても得られる。

ここで、島の平均重心間距離、島の面積平均円形度係数の定義は前述の通りである。

[0059] （メタ）アクリレートとは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。

該パターン形成用樹脂組成物は、芳香環含有ポリマー部分（主に、ブロックコポリマー（ａ）に含まれる芳香環含有ポリマーブロック部分と芳香環含有ホモポリマー（ｂ）とから成る）と、ポリ（メタ）アクリレート部分（主に、ブロックコポリマー（ａ）に含まれるポリ（メタ）アクリレートブロック部分とポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）とから成る）とに自発的に相分離を起こし、芳香環含有ポリマー部分が島で、ポリ（メタ）アクリレート部分が海である海島構造パターンを形成する。ここで、海島構造とは、２種類のポリマーのつくる相分離構造を平面的に見た場合、多量成分の連続相（海）の中に少量成分の分散相（島）が点在する構造である。なお、本明細書中、海島構造の海はマトリクス、島はドットともいう。

[0060] 芳香環含有ポリマー部分は、ポリ（メタ）アクリレート部分より耐エッチング性が高いため、海島構造の海の部分のみを選択的にエッチングすることにより、芳香環含有ポリマー部分の島状（ドット）パターンを形成することができる。そして、この島状パターンをマスクとして、下地をエッチングし更にそのパターンを発光素子へトランスファーすることで、最終的に発光素子の表面に微細な凹凸構造を形成することができる。

[0061] 次に、パターン形成用樹脂組成物の構成成分について説明する。

まず、ブロックコポリマー（ａ）、芳香環含有ホモポリマー（ｂ）については前述記載のものを用いることができる。

[0062] ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量については、面積平均円形度係数が０．６５以上の海島構造を得るという観点から5,000,000以下が好ましく、面積平均円形度係数は膜厚が低いほど大きくなりやすいが、膜厚に依らず面積平均円形度係数が０．６５以上の海島構造を得るという観点から50,000以下が好ましく、同じく膜厚に依らず0.7以上の海島構造を得るという観点から14,000以下が好ましい。また、用いることができるポリ（メタ）アクリレート（ｃ）の末端基、合成法については前述の通りである。

[0063] パターン形成用樹脂組成物の全体質量に対する芳香環含有ホモポリマー（ｂ）とポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）との合計の質量比は、面積平均円形度係数が0.65以上の海島構造を得るという観点から、0質量%以上が好ましく、0.7以上の海島構造を得るという観点から、10質量%以上がより好ましく、40質量%以上が更に好ましい。一方、全体が均一に相溶するのを抑制するという観点から、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

[0064] 好ましく用いられる、パターン形成用樹脂組成物の全体質量に対するブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と芳香環含有ホモポリマー（ｂ）との合計の質量比は、前述のものと同じである。

本発明で用いることのできる樹脂組成物としては、上記以外に、海島構造形成を妨げない限りどのようなものを加えてもよい。

[0065] パターン形成用樹脂組成物は、溶剤に溶解させて、パターン形成用溶液とすることができる。用いることができる溶剤、用いることができる該溶液に対する該樹脂組成物の質量比は前述のものと同じである。

[0066] また、海島構造パターンの形成方法については、塗布工程並びに加熱工程

時の好ましい温度範囲、酸素濃度、加熱装置等前述のものと同じである。

[0067] 次に、発光素子の形態と製造方法について述べる。

＜半導体発光素子の形態＞

本発明に係る発光素子とは、発光ダイオード（ＬＥＤ）、レーザダイオード（ＬＤ）等の半導体発光素子を示す。

本発明に係る半導体発光素子の一実施態様は図１に示すとおりのものである。図１は、本発明の半導体発光素子の構成例を示す断面図（ａ）と上部平面図（ｂ）を、それぞれ、示す。（ａ）に示すように、結晶基板上１にｎ型半導体層（クラッド層）２、活性層３、ｐ型半導体層（クラッド層）４、及び電流拡散層５が順次形成されている。電流拡散層５上にはｐ型電極６が、結晶基板１下部にはｎ型電極７が取り付けられ、それぞれ電流拡散層５、結晶基板１に対してオーミック接触が形成されている。ここまでの基本構成は従来素子と実質的に同じであるが、電流拡散層５の電極を形成していない露出表面に微小な凹凸８が形成されている（（ａ）、（ｂ）参照）。

[0068] 半導体発光素子内の半導体層としては、例えばＧａＰ、ＩｎＧａＡｌＰ、ＡｌＧａＡｓ、ＧａＡｓＰ、ＧａＮなどの化合物半導体等が挙げられる。これらの製造方法としては、有機化学金属気相成長（ＭＯＣＶＤ）法、分子線エピタキシー（ＭＢＥ）法や、気相エピタキシー（ＶＰＥ）法、液相エピタキシー（ＬＰＥ）法等が挙げられる。結晶基板としては、例えば、ガリウム砒素、サファイア、シリコン、窒化シリコン、炭化珪素、酸化亜鉛が挙げられる。また、半導体発光素子の構造としては、上部電極がｐ型、下部電極がｎ型である構造に限ることはなく、上部電極がｎ型、下部電極がｐ型である逆の場合でも適用可能である。必要に応じて、結晶基板と半導体層の間にバッファ層が形成されていている。電極層と半導体層の間においても、電流拡散層及びコンタクト層が形成されていてもよい。活性層としては、単純なｐｎ接合の構造に限らず、公知のいずれかの構造、例えばダブルヘテロ（ＤＨ）構造、単一量子井戸（ＳＱＷ）構造、多重量子井戸（ＭＱＷ）構造であってもよい。本発明における半導体発光素子の電極層を構成する材料は、半導

体とオーミック接触が可能である材料が望ましい。具体的には、Ａｕ、Ａｇ、Ａｌ、Ｚｎ、Ｇｅ、Ｐｔ、Ｒｄ、Ｎｉ、Ｐｄ、及びＺｒの内の少なくとも一つから構成される金属又は合金であって、単一又は多層膜構造の形態を呈する。

[0069] ＜半導体発光素子の製造方法＞

本発明において必要とされるような、一般的なリソグラフィーの限界解像度を超えるパターンの凹凸構造を有する半導体発光素子の作製には、材料の自己組織化を利用したナノ加工法が有用である。

以下、ブロックコポリマーのミクロ相分離パターンを利用する製造方法について図２を参照しながら詳しく述べる。

まず、基板１上に活性層３をクラッド層２と４で挟んだＤＨ構造部を形成した後に、その上に電流拡散層５を形成し、さらに電流拡散層５上の一部にｐ側電極６を、基板１の裏面側にｎ側電極７を形成する（（ａ）参照））。

[0070] 次いで、ブロックコポリマー含有組成物を有機溶媒で溶解させた溶液をスピンコート法により塗布し、これをホットプレート上で有機溶媒が蒸発するまで熱処理することで電流拡散層５上にブロックコポリマー含有樹脂組成物膜９を形成する（（ｂ）参照）。

その後、オーブン内やホットプレート上でブロックコポリマーを構成するポリマー種のガラス転移温度よりも高い温度で熱処理（アニール）することによりブロックコポリマーのミクロ相分離を発生させる。本発明では、熱処理工程で酸素濃度が一定レベルにあると、所望のパターンがえられることを開示している。この際、得られる相分離パターンはドットパターンであり、ドット部を構成するポリマー種がマトリクス部を構成するポリマー種よりも耐エッチング性に優れる。そのため、適切なエッチングガスを用いた反応性イオンエッチング（ＲＩＥ）によりドット部１０を残したままマトリクス部のみを除去することが可能となる（（ｃ）参照）。

また、このときマトリクス部の除去が完了した後も続けてエッチングを行うこと（オーバーエッチング）により、ドット部１０の形状をシュリンク（

収縮）させて連結したドット同士を分離させ、分離性の高いドットパターンを得ることが可能である。

続いて、このポリマードット部１０をマスクとして一般的には塩素系ガスを用いたＲＩＥにより下地層である電流拡散層５のエッチングを行う。最後に残存するポリマードット部１０を、酸素ガスを用いたアッシングを行うことにより除去して、電流拡散層５表面に円柱状の凹凸構造８を形成させ、本発明に係わる半導体発光素子の製造が実現される（（ｄ）参照）。

[0071] なお、本発明の提案する半導体発光素子の製造方法は、上記工程順のみによって製造されるものでなく、例えば、ｐ側電極層６を形成する前に、電流拡散層５上に凹凸構造８を形成し、その後、ｐ側電極層６を形成することによっても製造され、上記各工程を組み合わせた方法で製造が可能である。

また、本発明に係わる製造方法は、パターントランスファー法を用いることが可能である。パターントランスファー法についての詳細は特許文献４に開示されている。具体的に説明すると、通常ポリマーと化合物半導体のエッチング選択比が低いため、高アスペクト比の凹凸構造を形成することは困難である。ここで、ハードマスクとして電流拡散層上に無機組成物薄膜を形成した後にブロックコポリマー含有樹脂組成物を形成しミクロ相分離を発生させ、その後のＲＩＥ又はウェットエッチングプロセスにより無機組成物薄膜にブロックコポリマーのドットパターンを転写する方法（パターントランスファー法）により、ポリマーよりも耐エッチング性の高い無機組成物マスクを形成させることで、高アスペクト比の凹凸構造を電流拡散層上に作製することが可能となる。ここで、無機組成物としては、$O_2$、Ａｒ、及び$Cl_2$ガスを用いたＲＩＥに対してブロックコポリマーを構成するポリマー種よりもエッチング耐性があることが好ましく、その材料としてスパッタリング法、真空蒸着法、化学気相成長法によって成膜されたシリコン、チッ化シリコン、酸化シリコンなどが挙げられる。また、回転塗布したシロキセンポリマー、ポリシラン、スピンオングラス（ＳＯＧ）なども有効な材料である。

また、本発明にかかわる製造方法は、形成した円柱型凹凸構造に対してア

ルゴンガスを用いたスパッタリングを行うことで、凸部の先鋭化を行い、円錐、円柱、メサ構造を形成することで屈折率勾配効果を付与した凹凸構造を形成することも可能である。詳細については特許文献３を参照のこと。

## 実施例

[0072] 以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

まず、ブロックコポリマー（ａ）、芳香族含有ホモポリマー（ｂ）、ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）それぞれの合成例を示す。

[0073] ＜ブロックコポリマー（ａ）の合成＞

［合成例１］

２Ｌフラスコに溶媒として脱水・脱気したテトラヒドロフラン（以下THFとも記す）を９８０ｇ、開始剤としてｎ－ブチルリチウム（以下ｎ－ＢｕＬｉとも記す）のヘキサン溶液（約０．１６ｍｏｌ／Ｌ）を０．８ｍＬ、モノマーとして脱水・脱気したスチレンを２０ｇ入れて窒素雰囲気下にて－７８℃に冷却しながら３０分間撹拌し、その後、第２モノマーとして脱水・脱気したメタクリル酸メチル３４ｇを加えて４時間撹拌した。その後変性アルコール（日本アルコール販売（株）製ソルミックスＡＰ－１）を３Ｌ入れた容器に反応溶液を撹拌しながら加えて析出したポリマーを室温で一晩真空乾燥した。

乾燥したポリマーをソックスレー抽出器に充填し、溶媒としてシクロヘキサンを用いて副生物を抽出した。この副生物は核磁気共鳴分光法（ＮＭＲ）とGPCによる分析から数平均分子量（Ｍｎ）が３６６，０００のポリスチレンと同定された。

[0074] 用いたGPCの装置、カラム、標準ポリスチレンは下記の通りである。

装置：東ソー（株）製　HLC-8020

溶離液：テトラヒドロフラン　40℃

カラム：東ソー（株）製商標名TSK　gel　G5000HHR/G4000HHR/G3000HHR/G2500HHR直列

流速：1.0ml／min

分子量較正用標準物質：東ソー（株）製TSK standardポリスチレン（12サンプル）

また、核磁気共鳴法（ＮＭＲ）解析の結果からブロックコポリマーのPS部分と、PMMA部分のモル比は２．１３であった。用いたＮＭＲの装置、溶媒は下記の通りである。

装置：日本電子（株）製 JNM-GSX400 FT-NMR

溶媒：重クロロホルム

ＧＰＣの結果と併せ、主生成物であるブロックコポリマーは、ＰＳ部分のＭｎが３６６，０００、ＰＭＭＡ部分のＭｎが７７８，０００であると同定された。これをBC-１とした。

[0075] ［合成例２］

第２モノマーとして加える脱水・脱気したメタクリル酸メチルの量を２０ｇに変えた他は、合成例１と同様にブロックコポリマーの合成・キャラクタリゼーションを行った。その結果、ここで得られたブロックコポリマーは、ＰＳ部分のＭｎが２９２，０００、ＰＭＭＡ部分のＭｎが３２４，０００であると同定された。これをBC-２とした。

[0076] ［合成例３］

第２モノマーとして加える脱水・脱気したメタクリル酸メチルの量を８０ｇに変えた他は、合成例１と同様にブロックコポリマーの合成・キャラクタリゼーションを行った。その結果、ここで得られたブロックコポリマーは、ＰＳ部分のＭｎが２４１，０００、ＰＭＭＡ部分のＭｎが１１３８，０００であると同定された。これをBC-３とした。

[0077] ［合成例４］

開始剤として加えるｎ－ＢｕＬｉを、ヘキサン溶液（約１．６ｍｏｌ／Ｌ）０．３ｍＬに、第２モノマーとして加える脱水・脱気したメタクリル酸メチルの量を７０ｇに変えた他は、合成例１と同様にブロックコポリマーの合成・キャラクタリゼーションを行った。その結果、ここで得られたブロックコポリマーは、ＰＳ部分のＭｎが４０，０００、ＰＭＭＡ部分のＭｎが１４８

，０００であると同定された。これをBC-４とした。

合成例１～４で合成したブロックコポリマーの一覧を以下の表１に示す。

[0078] [表1]

表１　合成したブロックコポリマー

| No. | Mn／万 | | | PS：PMMA モル比 |
|---|---|---|---|---|
| | PS | PMMA | Total | |
| BC-1 | ３６．６ | ７７．８ | １１４．４ | １：２．１ |
| BC-2 | ２９．２ | ３２．４ | ６１．６ | １：１．１ |
| BC-3 | ２４．１ | １１３．８ | １３７．９ | １：４．７ |
| BC-4 | ４．０ | １４．８ | １８．８ | １：３．７ |

[0079] ＜芳香族含有ホモポリマー（ｂ）の合成＞

[合成例５]

５００mLフラスコに溶媒としてメチルエチルケトン（以下MEKとも記す）を１８０ｇ、開始剤としてAIBN２．３６ｇ（０．０１４４ｍｏｌ）、モノマーとしてスチレン３０．０ｇ（０．２８８ｍｏｌ）を入れて窒素気流下、７０℃に加熱しながら６時間撹拌しその後室温まで放冷した。重量比２：１のソルミックスＡＰ－１と水の混合溶液２Ｌにこの反応混合物を撹拌しながら加え、ポリマーを析出させた。この混合溶液を１時間撹拌した後、ろ紙を用いてろ過し、固形分を一晩真空乾燥した。分子量および分子量分布をＧＰＣによりブロックコポリマーの場合と同様の条件下で測定した結果、Ｍｗ（重量平均分子量）は３，２００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．３８であった。これをPS-1とした。

[0080] [合成例６]

開始剤であるAIBNの添加量を０．７１ｇ（０．００４３２ｍｏｌ）に変えた他は合成例５と同様にポリスチレンの合成・キャラクタリゼーションを行い、Ｍｗ（重量平均分子量）が６，０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．４７のポリスチレンを得た。これをPS-2とした。

[0081] [合成例７]

開始剤であるAIBNの添加量を０．２４ｇ（０．００１４４ｍｏｌ）に変え

た他は合成例５と同様にポリスチレンの合成・キャラクタリゼーションを行い、Ｍｗ（重量平均分子量）が１１，５００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．４９のポリスチレンを得た。これをPS-3とした。

[0082] ［合成例８］

開始剤としてAIBNに変えて、２，２’－アゾビス（イソ酪酸ジメチル）３．３２ｇ（０．０１４４ｍｏｌ）を添加した他は合成例５と同様にポリスチレンの合成・キャラクタリゼーションを行い、Ｍｗ（重量平均分子量）が３，４００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．３８のポリスチレンを得た。これをPS-4とした。

[0083] ［合成例９］

フラスコに溶媒として脱水・脱気したシクロヘキサン５０ｍｌとテトラヒドロフラン２．６ｍｌ、モノマーとして脱水・脱気したスチレン９．０ｇ（０．０８６４ｍｏｌ）、開始剤としてｎＢｕＬｉヘキサン溶液（１．５９ｍｏｌ／ｌ）２ｍｌを加え、窒素下、２５℃で３時間攪拌した後、この溶液をメタノールに攪拌しながら加え、ポリマーを析出させた。これを１時間撹拌した後、ろ紙を用いてろ過し、固形分を一晩真空乾燥した。分子量および分子量分布をＧＰＣによりブロックコポリマーの場合と同様の条件下で測定した結果、Ｍｗ（重量平均分子量）が２８００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０３のポリスチレンを得た。これをPS-5とした。

合成例５～９で合成したポリスチレンの一覧を以下の表２に示す。

[0084] [表2]

表２　合成したポリスチレン

| No. | 末端基 | Ｍｗ | Ｍｗ／Ｍｎ |
|---|---|---|---|
| PS-1 | イソブチロニトリル | ３，２００ | １．３８ |
| PS-2 | 〃 | ６，０００ | １．４７ |
| PS-3 | 〃 | １１，５００ | １．４９ |
| PS-4 | イソ酪酸ジメチル | ３，４００ | １．３８ |
| PS-5 | ノルマルブチル | ２，８００ | １．０３ |

[0085] ＜ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の合成＞

［合成例１０］

１Ｌフラスコに溶媒としてMEKを３９０ｇ、開始剤として２，２’－アゾビス（イソ酪酸ジメチル）を３７．４ｇ（０．１６ｍｏｌ）、モノマーとしてメタクリル酸メチルを６５ｇ（０．６５ｍｏｌ）入れて窒素気流下、７０℃に加熱しながら５時間撹拌しその後、室温まで放冷した。

ヘキサン３Ｌにこの反応混合物を撹拌しながら加え、ポリマーを析出させた。これを１時間撹拌した後、ろ紙を用いてろ過し、固形分を一晩室温にて真空乾燥した。分子量および分子量分布をＧＰＣにより測定した結果、Ｍｗ（重量平均分子量）は４，０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．７０であった（なお、このときＧＰＣはブロックコポリマーと同じ条件で測定したが、分子量較正用標準物質としてポリマーラボラトリー社製標準ＰＭＭＡＭ－Ｈ－１０（１０サンプル）を用いた）。これをPMMA-1とした。

[0086] ［合成例１１］

開始剤である２，２’－アゾビス（イソ酪酸ジメチル）の添加量を１５．０ｇ（０．０６５ｍｏｌ）に変えた他は合成例１０と同様にポリメタクリル酸メチルの合成・キャラクタリゼーションを行い、Ｍｗ（重量平均分子量）が１１，８００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．８０のポリメタクリル酸メチルを得た。これをPMMA-2とした。

[0087] ［合成例１２］

開始剤として２，２’－アゾビス（イソ酪酸ジメチル）に変えて、AIBN２６．７ｇ（０．１６ｍｏｌ）を添加した他は合成例１０と同様にポリメタクリル酸メチルの合成・キャラクタリゼーションを行い、Ｍｗ（重量平均分子量）が３，６００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．７２のポリメタクリル酸メチルを得た。これをPMMA-3とした。

[0088] また、Aldrich社、和光純薬社からポリメタクリル酸メチルを購入し、同様に分子量及び分子量分布を測定した結果、Aldrich社品はＭｗ（重量平均分子量）が１４，５００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．４４、和光純薬品はＭｗ（重量平均分子量）が１０７，０００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１

．５０であった。これらをそれぞれPMMA-4、PMMA-5とする。

合成例１０～１２で合成したポリメタクリル酸メチル、及び購入したポリメタクリル酸メチルの一覧を以下の表３に示す。

[0089] [表3]

表３　合成又は購入したポリメタクリル酸メチル

| No. | 末端基 | Mw | Mw／Mn |
|---|---|---|---|
| PMMA-1 | イソ酪酸ジメチル | ４，０００ | １．７０ |
| PMMA-2 | 〃 | １１，８００ | １．８０ |
| PMMA-3 | イソブチロニトリル | ３，６００ | １．７２ |
| PMMA-4 | 〃 | １４，５００ | １．４４ |
| PMMA-5 | 〃 | １０７，７００ | １．５０ |

[0090] 次に、本発明で合成したブロックコポリマー、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを組み合わせて海島構造パターンを形成させる実施例を示す。

［実施例１］

先の合成例において合成したBC-1、PS-1、及びPMMA-1のＰＧＭＥＡ４質量%溶液を作り、得られたBC-1溶液１５ｇ、PS-1溶液７．５ｇ、及びPMMA-1溶液１５ｇを混ぜ合わせた溶液を調製した。シリコンウェハーにこの溶液を１３０ｒｐｍで３０秒間スピンコートし、１１０℃で９０秒間プリベークして薄膜を形成させた。この薄膜の膜厚を、ナノメトリックスジャパン（株）製ナノスペックAFT3000Tを用いて測定した所、２５０ｎｍであった。次にキュアオーブン（光洋サーモシステム（株）製ＣＨＬ－２１ＣＤ－Ｓ型）に窒素90L／min、空気1L／minの割合でガスを流し、一度250℃まで加熱して、オーブン内の酸素濃度が0.2体積%になるように窒素と空気の流量を微調整した。（酸素濃度は東レエンジニアリング（株）製酸素濃度計LC-700Lを用いて測定した）。その後、室温まで冷却し、窒素と空気の流量は変えずに、上記のレジストがコーティングされたウェハーを投入して250℃で8時間加熱したその後室温まで冷却してウェハーを取り出し、このウェハーをプラズマエッチング装置 ＥＸＡＭ（神港精機（株）製）にて圧力３０Ｐａ、パワー１３３Ｗで$O_2$プラズマエッチングし、電界放出形走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）

Ｓ－４８００（（株）日立ハイテクノロジーズ製）にて表面観察を行ったところ、海島構造パターンが形成している様子が確認された。この海島構造パターンはポリスチレン部分が島、ポリメタクリル酸メチル部分が海であった。

この海島構造パターンを画像解析ソフトＡ像くん（旭化成エンジニアリング（株）製）を用いて解析したところ、島と島の間の平均重心間距離は２９０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９５であった。

[0091] ［実施例２］

BC-1、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の濃度を４質量%から５質量%に変えた他は、実施例１と同様にスピンコート、プリベークを行い、ウェハー上に膜厚４００ｎｍの薄膜を形成した。次いでこの薄膜を実施例１と同様に加熱し、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は４５０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９２であった。

[0092] ［実施例３］

BC-1、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、１２ｇ、９ｇ、１８ｇに変えた他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は４３０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９１であった。

[0093] ［実施例４］

BC-1、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、ぞれぞれ、１８ｇ、１１．２５ｇ、１２ｇに変えた他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は５７０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．８８であった。

[0094] ［実施例５］

BC-1、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞ

れ、１８ｇ、６ｇ、１２ｇに変えた他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は２５０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９６であった。

[0095] ［実施例６］

BC-1、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、１５ｇ、９ｇ、１５ｇに変えた他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は３２０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９４であった。

[0096] ［実施例７］

BC-1、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、１８ｇ、１０．５ｇ、１２ｇに変えた他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は４７０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９０であった。

[0097] ［実施例８］

BC-1のＰＧＭＥＡ４質量%溶液４０ｇのみを用いてスピンコートを行った他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は３１０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．６５であった。

[0098] ［実施例９］

BC-1、PMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、３０ｇ、７．５ｇに変えた他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は２３０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．６８であった。

[0099] [実施例１０]

BC-1、PS-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、３０ｇ、６ｇに変えた他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は４９０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．６６であった。

[0100] [実施例１１]

BC-1、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、１８ｇ、７．５ｇ、１２ｇに変えた他は、実施例１と同様にスピンコート、プリベークを行い、ウェハー上に膜厚２５０nmの薄膜を形成させた。次にこのウェハーをキュアオーブン（光洋サーモシステム（株）製ＣＨＬ－２１ＣＤ－Ｓ型）に入れ、窒素120L／min、空気1L／minの割合でガスを流し、オーブン内の酸素濃度が0.1体積%になるようにして、250℃で8時間加熱し、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は３３０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９３であった。

[0101] [実施例１２]

キュア時のガス流量を、窒素90L／min、空気1L／minの割合に変えて、オーブン内の酸素濃度が0.2体積%になるように変えた他は、実施例１１と同様に実験を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は３４０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９４であった。

[0102] [実施例１３]

キュア時のガス流量を、窒素90L／min、空気5L／minの割合に変えて、オーブン内の酸素濃度が1.3体積%になるように変えた他は、実施例１１と同様に実験を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は４９０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９１であった。

[0103] ［実施例１４］

キュア時のガス流量を、窒素75L／min、空気25L／minの割合に変えて、オーブン内の酸素濃度が5.3体積%になるように変えた他は、実施例１１と同様に実験を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は５７３ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．８９であった。

[0104] ［実施例１５］

キュア時のガスを流量100L／minの空気のみとした他は、実施例１１と同様に実験を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。オーブン内の酸素濃度は20.7体積%と測定された。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は６７８ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．８８であった。

[0105] ［実施例１６］

キュア時のガス流量を、窒素240L／min、空気0.5L／minの割合に変えて、オーブン内の酸素濃度が0.025体積%になるように変えた他は、実施例１１と同様に実験を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させとしたが、この条件ではレジストはPS部分もPMMA部分も連続相を形成しており、海島構造パターンにはならなかった。代わりに250℃でのアニール時間を96時間に延ばしたところ、ウェハー上に海島構造パターンが形成された。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は３３０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９３であった。

[0106] ［実施例１７］

実施例１１と同様の方法でスピンコート、プリベークを行い、ウェハー上に膜厚２５０nmの薄膜を形成させた。次にこのウェハーを空気中で230℃のホットプレートに30分乗せて加熱した。このウェハーをプラズマエッチング装置ＥＸＡＭ（神港精機（株）製）にて圧力３０Ｐａ、パワー１３３Ｗで$O_2$プラズマエッチングし、電界放出形走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）　Ｓ－４８００（（株）日立ハイテクノロジーズ製）にて表面観察を行ったところ、

海島構造パターンが形成している様子が確認された。この海島構造パターンを画像解析ソフトＡ像くん（旭化成エンジニアリング（株）製）を用いて解析したところ、島と島の間の平均重心間距離は７５０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．８８であった。

[0107] ［実施例１８］

PS-1の代わりにPS-2を用いた他は実施例１７と同様の実験を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。次に実施例１７と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は５３６ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．７２であった。

[0108] ［実施例１９］

PS-1の代わりにPS-4を用いた他は実施例１７と同様の実験を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１７と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は５００ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．７５であった。

[0109] ［実施例２０］

PS-1の代わりにPS-5を用いた他は実施例１７と同様の実験を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１７と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は７７７ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．７４であった。

[0110] ［実施例２１］

PMMA-1をPMMA-2に代え、BC-1、PS-2、及びPMMA-2の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、１８ｇ、９ｇ、１２ｇとした他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は４８０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９５であった。

[0111] ［実施例２２］

PMMA-1をPMMA-3に代え、BC-1、PS-2、及びPMMA-3の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、１８ｇ、９ｇ、１２ｇとした他は、実施例２１

と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は４５０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９５であった。

[0112] [実施例２３]

PMMA-1をPMMA-4に代えた他は、実施例２１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は４００ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．７０であった。

[0113] [実施例２４]

PMMA-1をPMMA-5に代え、各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の濃度を４質量%から３質量%変えた他は、実施例１１と同様にスピンコート、プリベークを行い、ウェハー上に膜厚１２０ｎｍの薄膜を形成した。次いで実施例１７と同様の操作を行い、ウェハー上に海島構造パターンを形成させた。このとき実施例１７と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は２８０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．６５であった。

[0114] [実施例２５]

BC-1の代わりにBC-2を用い、BC-2、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、１８ｇ、３ｇ、１２ｇとした他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は４００ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９４であった。

[0115] [実施例２６]

BC-1の代わりにBC-3を用い、BC-3、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、１８ｇ、６ｇ、１２ｇとした他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は２００ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９６であった。

[0116] [実施例２７]

BC-1、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ５質量%溶液の添加量を、それぞれ、１５ｇ、７．５ｇ、１５ｇとして割合で混ぜ合わせた溶液を調製し、シリコンウェハーにスピンコートする際の回転数を１８００ｒｐｍに変えた他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は２９０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９５であった。

[0117] ［実施例２８］

BC-1、PS-1、PMMA-1をそれぞれN-メチルピロリドン４質量%溶液として用いた他は実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は２９０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９５であった。

[0118] ［実施例２９］

BC-1、PS-1、PMMA-1をそれぞれγ-ブチロラクトン４質量%溶液として用いた他は実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は２９０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９５であった。

[0119] ［比較例１］

BC-1の代わりにBC-4を用い、BC-4、PS-1、及びPMMA-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、１８ｇ、６ｇ、１２ｇに変えた他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は１４０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．９５であった。

[0120] ［比較例２］

PS-1の代わりにPS-3を用いた他は、実施例１１と同様の操作を行った。このとき得られた海島構造パターンは、面積平均円形度係数が０．５未満と低すぎて、島と島の平均重心間距離は測定できなかった。

[0121] ［比較例３］

BC-1、PS-1の各ＰＧＭＥＡ４質量%溶液の添加量を、それぞれ、１２ｇ、

１２ｇに変えた他は、実施例１と同様の操作を行い、ウェハー上に海島パターンを形成させた。このとき実施例１と同様の方法により測定した島と島の間の平均重心間距離は９５０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．５２であった。

[0122] [比較例４]

PMMA-1の代わりにPMMA-4を用いた他は、実施例１と同様にスピンコート、プリベークを行い、ウェハー上に薄膜を形成させた。この薄膜の膜厚を、ナノメトリックスジャパン（株）製ナノスペックAFT3000Tを用いて測定した所、２５０ｎｍであった。次にキュアオーブン（光洋サーモシステム（株）製ＣＨＬ－２１ＣＤ－Ｓ型）に窒素90L／minの流量でガスを流し、一度250℃まで加熱して、オーブン内の酸素濃度が5ppm以下になるようにした（酸素濃度は東レエンジニアリング（株）製酸素濃度計LC-700Lを用いて測定した）。その後、室温まで冷却し、上記のレジストがコーティングされたウェハーを投入して250℃で8時間加熱したその後室温まで冷却してウェハーを取り出し、このウェハーをプラズマエッチング装置 ＥＸＡＭ（神港精機（株）製）にて圧力３０Ｐａ、パワー１３３Ｗで$O_2$プラズマエッチングし、電界放出形走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ） Ｓ－４８００（（株）日立ハイテクノロジーズ製）にて表面観察を行ったところ、海島構造パターンが形成している様子が確認された。この海島構造パターンはポリスチレン部分が島、ポリメタクリル酸メチル部分が海であった。

この海島構造パターンを画像解析ソフトＡ像くん（旭化成エンジニアリング（株）製）を用いて解析したところ、島と島の間の平均重心間距離は２９０ｎｍであり、島の面積平均円形度係数は０．６０であった。

実施例１～２９、及び比較例１～４の結果を以下の表４にまとめて示す。

[0123]

[表4]

表４　樹脂組成物の組成とアニールの条件及び形成された海島パターンの解析結果

| 実施例 | BC | | PS | | PMMA | | 溶媒[*1] | 全ホモポリマー[*2] | 全芳香族含有ポリマー部分[*3] | アニール時酸素濃度 | 海島構造パターン | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| No. | No. | 添加量（ｇ） | No. | 添加量（ｇ） | No. | 添加量（ｇ） | 添加量（ｇ） | 質量％ | 質量％ | 体積％ | 平均重心間距離（ｎｍ） | 面積平均円形度係数 |
| 実施例1 | BC-1 | 0.60 | PS-1 | 0.30 | PMMA-1 | 0.60 | 36.00 | 60 | 33 | 0.2 | 290 | 0.95 |
| 実施例2[*4] | 〃 | 0.75 | 〃 | 0.38 | 〃 | 0.75 | 35.63 | 〃 | 〃 | 〃 | 450 | 0.92 |
| 実施例3 | 〃 | 0.48 | 〃 | 0.36 | 〃 | 0.72 | 37.44 | 69 | 33 | 〃 | 430 | 0.91 |
| 実施例4 | 〃 | 0.72 | 〃 | 0.45 | 〃 | 0.48 | 39.60 | 56 | 41 | 〃 | 570 | 0.88 |
| 実施例5 | 〃 | 〃 | 〃 | 0.24 | 〃 | 〃 | 34.56 | 50 | 33 | 〃 | 250 | 0.96 |
| 実施例6 | 〃 | 0.60 | 〃 | 0.36 | 〃 | 0.60 | 37.44 | 62 | 35 | 〃 | 320 | 0.94 |
| 実施例7 | 〃 | 0.72 | 〃 | 0.42 | 〃 | 0.48 | 38.88 | 56 | 40 | 〃 | 470 | 0.90 |
| 実施例8 | 〃 | 1.60 | 〃 | 0 | 〃 | 0 | 38.40 | 0 | 32 | 〃 | 310 | 0.65 |
| 実施例9 | 〃 | 1.20 | 〃 | 0 | 〃 | 0.30 | 36.00 | 25 | 26 | 〃 | 230 | 0.68 |
| 実施例10 | 〃 | 〃 | 〃 | 0.24 | 〃 | 0 | 34.56 | 17 | 44 | 〃 | 490 | 0.66 |
| 実施例11 | 〃 | 〃 | 〃 | 0.30 | 〃 | 〃 | 36.00 | 52 | 35 | 0.1 | 330 | 0.93 |
| 実施例12 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 0.2 | 340 | 0.94 |
| 実施例13 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 1.3 | 490 | 0.91 |
| 実施例14 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 5.3 | 573 | 0.89 |
| 実施例15 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 20.7 | 678 | 0.88 |
| 実施例16 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 0.025[*5] | 330 | 0.93 |
| 実施例17 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 空気[*6] | 750 | 0.88 |
| 実施例18 | 〃 | 〃 | PS-2 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 536 | 0.72 |
| 実施例19 | 〃 | 〃 | PS-4 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 500 | 0.75 |
| 実施例20 | 〃 | 〃 | PS-5 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 777 | 0.74 |
| 実施例21 | 〃 | 〃 | PS-1 | 〃 | PMMA-2 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 0.2 | 480 | 0.95 |
| 実施例22 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | PMMA-3 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 450 | 〃 |
| 実施例23 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | PMMA-4 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 400 | 0.70 |
| 実施例24[*4] | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | PMMA-5 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 空気[*6] | 280 | 0.65 |
| 実施例25 | BC-2 | 〃 | 〃 | 0.12 | PMMA-1 | 〃 | 31.68 | 45 | 〃 | 〃 | 400 | 0.94 |
| 実施例26 | BC-3 | 〃 | 〃 | 0.24 | 〃 | 〃 | 34.56 | 50 | 25 | 〃 | 200 | 0.96 |
| 実施例27 | BC-1 | 0.75 | 〃 | 0.375 | 〃 | 0.75 | 35.63 | 60 | 33 | 〃 | 290 | 0.95 |
| 実施例28 | 〃 | 0.60 | 〃 | 0.30 | 〃 | 0.60 | 36[*7] | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 実施例29 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 36[*8] | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 比較例1 | BC-4 | 0.72 | 〃 | 0.24 | 〃 | 0.48 | 34.56 | 50 | 27 | 〃 | 140 | 〃 |
| 比較例2 | BC-1 | 〃 | PS-3 | 0.30 | 〃 | 〃 | 36.00 | 52 | 35 | 〃 | *9 | <0.5 |
| 比較例3 | 〃 | 0.48 | PS-1 | 0.48 | PMMA-1 | 0 | 23.04 | 50 | 66 | 〃 | 950 | 0.52 |
| 比較例4 | 〃 | 0.60 | 〃 | 0.30 | PMMA-4 | 0.60 | 36.00 | 60 | 33 | *10 | 290 | 0.60 |

[*1]実施例22、23以外はPGMEAである。
[*2]全樹脂組成物中における、芳香環含有ホモポリマー（ｂ）とポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の合計の質量比
[*3]全樹脂組成物中における、ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の合計の質量比
[*4]プリベーク後の膜厚：実施例2では400nm、実施例24では120nm、他では250nmであった。
[*5]96時間アニールを行った。
[*6]空気中ホットプレート上でアニールした。
[*7]溶媒としてN-メチルピロリドンを使用した。
[*8]溶媒としてγ-ブチロラクトンを使用した。
[*9]面積平均円形度係数が低すぎて、正確に測定できなかった。
[*10]酸素濃度5ppm以下。

[0124]　［実施例３０］

本実施例では、実施例１で調製した溶液を用いて発光波長６３５ｎｍの発光ダイオード素子（以下ＬＥＤ）の光取り出し面上に凹凸加工を行った。

まず、使用したＬＥＤの構成について述べる。

結晶基板としては、ｎ－ＧａＡｓを用いた。その上に、有機化学金属気相成長法（ＭＯＣＶＤ）法によりｎ－Ｉｎ０．５（Ｇａ０．３Ａｌ０．７）０．５Ｐ層を形成した。次に、活性層としてＩｎ０．５（Ｇａ０．８Ａｌ０．２）０．５Ｐを成長させ、さらに、ｐ型半導体層として、ｐ－Ｉｎ０．５（Ｇａ０．３Ａｌ０．７）０．５Ｐを成長させた。さらに、電流拡散層として、ｐ－ＧａＰを成長させることで、ダブルヘテロ構造を有するＬＥＤを形成した。

続いて、ｎ―ＧａＡｓ基板の下部全面に、真空蒸着法によりＡｕ薄膜を堆積した後、ＡｕＧｅ合金薄膜を堆積させｎ側電極層とした。また、電流拡散層上には、真空蒸着法によりＡｕ薄膜、ＡｕＺｎ合金薄膜を順次形成して、ｐ側電極層とした。その後、ｎ側、ｐ側電極層を所望の形状に加工した後、窒素雰囲気中で４００℃、２０分間熱処理することで、ｎ側電極層／ｎ型ＧａＡｓ基板及びｐ－ＧａＰ／ｐ側電極層界面にオーミック接触を形成させた。

[0125] 以下、光取出し側に位置する電流拡散層上に凹凸構造を形成する工程について詳しく述べる。

まず、実施例１で調製した溶液を用いて、実施例１と同様の方法で電流拡散層ｐ－ＧａＰ上に薄膜を形成し、ミクロ相分離パターンを発現させた。得られた相分離パターンは、ＰＭＭＡのマトリックス中にＰＳの島状のミクロドメイン形成されるモルフォロジーであった。

次に、ＲＩＥ装置（（株）サムコ、ＲＩＥ－２００Ｌ））を用いて酸素プラズマエッチング（$O_2$＝５ｓｃｃｍ、Ar=２５ｓｃｃｍ、圧力：１３．３Pa、バイアス：１００W）を行うことで、相分離パターン中のエッチング耐性の低いＰＭＭＡマトリクス部分を選択的に除去し、電流拡散層ｐ－ＧａＰ上にＰＳドットのマスクを形成した。

続いて、ｐ－ＧａＰ上に形成した前記ＰＳドットマスクを元に誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）－ＲＩＥ装置（（株）サムコ、ＲＩＥ－１０１ｉＰＭ）に

よりエッチングを行った。エッチング条件は、$Cl_2$＝５ｓｃｃｍ、Ａｒ＝１５ｓｃｃｍ、圧力：０．７Pa、バイアス：１００Ｗ、ＩＣＰ：３０Ｗである。エッチング後酸素アッシングを１分間行うことにより残存するＰＳマスクを除去し、ｐ－ＧａＰ上に凹凸構造を形成した。形成された凸部の平均間重心間距離は２９０ｎｍ、凸部の高さは２００ｎｍ、凸部が全体に占める面積率（占有率）は４５%であった。

[0126] ［実施例３１］

実施例３で調製した溶液を用いた以外は、実施例３０と同様の方法でＬＥＤを作製した。形成された凹凸構造のうち、凸部の平均間重心間距離は４３０ｎｍ、凸部高さ２００ｎｍ、面積率４５%であった。

[0127] ［実施例３２］

実施例４で調製した溶液を用いた以外は、実施例３０と同様の方法でＬＥＤを作製した。形成された凹凸構造のうち、凸部の平均間重心間距離は５７０ｎｍ、凸部高さ２００ｎｍ、面積率４５%であった。

[0128] ［比較例５］

溶液として比較例１で調製した溶液を用いた以外は、実施例３０と同様の方法でＬＥＤを作製した。形成された凹凸構造は、凸部の平均間重心間距離１４０ｎｍ、凸部高さ２００ｎｍ、凸部面積率は４５%であった。

[0129] ［比較例６］

比較例６として、電流拡散層表面に凹凸加工を行っていない以外は実施例３０と同様の構造を有するＬＥＤを用意した。

実施例３０～３２、及び比較例５と６で作製した半導体発光素子の出力測定を行った。以下の表５に結果をまとめる。表５中、光取り出し効率は、表面加工を行っていない半導体発光素子（比較例６）の光出力を１とした相対値で表している。

[0130]

[表5]

表５　半導体発光素子表面に形成した凹凸パターンの形状と光取り出し効率（１）

| | 取り出し面 | 平均凸部間距離（ｎｍ） | 凸部高さ（ｎｍ） | 占有率（％） | 取り出し効率（ａ．ｕ．） |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例30 | 凹凸構造 | ２９０ | ２００ | ４５ | １．４３ |
| 実施例31 | 凹凸構造 | ４３０ | ２００ | ４５ | １．３０ |
| 実施例32 | 凹凸構造 | ５７０ | ２００ | ４５ | １．６６ |
| 比較例5 | 凹凸構造 | １４０ | ２００ | ４５ | １．２４ |
| 比較例6 | 平坦 | — | — | — | １．００ |

[0131] 表５から、光取り出し面上に凹凸構造を形成することで光取り出し効率が向上することがわかる。また、凹凸構造が形成されてあっても、平均凸部間距離の違いによりその効果は異なり、平均凸部間距離の大きい実施例３０で向上率が大きい傾向にあることがわかる。これは、比較例５の凹凸構造の平均凸部間距離が発光波長より小さい（１／６以下）サイズであるのに対して、実施例３２の凹凸構造の平均凸部間距離が発光波長と同程度であることで、高い光回折効果が得られるためである。

[0132] ［実施例３３］

本実施例では、実施例５で調製した溶液を用いて、発光波長４４０ｎｍのＬＥＤの光取り出し面上に凹凸加工を行った。

まず、サファイア基板上に、ＭＯＣＶＤ法によりｎ型ＧａＮバッファ層、ｎ型ＧａＮクラッド層、ＩｎＧａＮ／ＧａＮからなるMQW活性層、ｐ型ＡｌＧａＮキャップ層、ｐ型ＧａＮコンタクト層を順次形成していった。続いて、真空蒸着法によりｐ型コンタクト層上にｐ側電極層、サファイア基板の裏面にｎ側電極層を形成し、所望の形状に加工した。最後に熱処理を行うことで、各電極層と素子との接触面にオーミック接触を形成した。

[0133] 次に、ＬＥＤの光取り出し面上に凹凸構造を形成した。一般に、ポリマーをマスクとした場合、化合物半導体の中でエッチング耐性が高いＧａＮ上に高アスペクト比の凹凸加工を行うことは難しい。そのため本実施例ではパターントランスファー法を用いて凹凸構造を形成した。パターントランスファー法についての詳細は特許文献１に開示されている。具体的に説明すると、

中間マスク層として光取り出し面上に無機組成物薄膜を形成した後にブロックコポリマーを含有する樹脂組成物薄膜を形成しミクロ相分離を発生させ、その後のＲＩＥもしくはウェットエッチングプロセスにより無機組成物薄膜にブロックコポリマーのドットパターンを転写する。その結果、高アスペクト比の凹凸構造を取り出し面上に作製することが可能となる。

[0134] 以下、実験方法について詳細に説明する。

まず、形成されたｐ型ＧａＮコンタクト層上にスピンオングラス（以下ＳＯＧ）溶液（東京応化工業（株）製、ＯＣＤ－Ｔｙｐｅ７　５５００Ｔ）を回転数１８００ｒｐｍで３０秒間スピンコートを行った。ホットプレート上で１１０℃、９０秒間プリベーク後、窒素雰囲気中にて３００℃で３０分間焼成を行うことで、ｐ型ＧａＮコンタクト層に厚さ１００ｎｍのＳＯＧ膜を形成した。次に、実施例４で調製した溶液を用いて、実施例１と同様の方法でＳＯＧ膜上に薄膜を形成し、ミクロ相分離パターンを発現させた。

実施例３０と同様のＲＩＥ処理によりミクロ相分離パターン中のＰＭＭＡマトリクス部を除去した後、$F_2$系ガスを用いたＲＩＥ（$CF_4$＝１０ｓｃｃｍ、$CHF_3$＝２０ｓｃｃｍ、０．７Ｐａ、１００Ｗ）を行うことで、ＰＳポリマードット部のパターンを下地のＳＯＧ膜に転写した。その後、残存したＰＳポリマードット部を酸素アッシングにより除去することでＳＯＧマスクを形成させた。

続いて、形成したＳＯＧマスクを用いて、下地のｐ型ＧａＮコンタクト層をＩＣＰ－ＲＩＥエッチングした。ＩＣＰ－ＲＩＥ条件は、$Cl_2$＝２ｓｃｃｍ、Ａｒ＝１８ｓｃｃｍ、０．７Ｐａ、バイアス３００Ｗ、ＩＣＰ＝１５Ｗであった。その後、フッ酸水溶液（５ｗｔ％）を用いてマスク除去を行うことで凹凸構造を形成した。形成された凹凸構造のうち、凸部の平均重心間距離は２５０ｎｍ、高さ４５０ｎｍ、占有率５０％であった。

[0135] ［実施例３４］

溶液として実施例６で調製した溶液を用いた以外は、実施例３３と同様の方法でＬＥＤを作製した。形成された凹凸構造は、凸部の平均間重心間距離

３２０ｎｍ、凸部高さ４５０ｎｍ、凸部面積率は５０％であった。

[0136] ［実施例３５］

溶液として実施例７で調製した溶液を用いた以外は、実施例３３と同様の方法でＬＥＤを作製した。形成された凹凸構造は、凸部の平均間重心間距離４７０ｎｍ、凸部高さ４５０ｎｍ、凸部面積率は５０％であった。

[0137] ［比較例７］

溶液として比較例１で調製した溶液を用いた以外は、実施例３３と同様の方法でＬＥＤを作製した。形成された凹凸構造は、凸部の平均間重心間距離１４０ｎｍ、凸部高さ４５０ｎｍ、凸部面積率は５０％であった。

[0138] ［比較例８］

比較例８として、電流拡散層表面に凹凸加工を行っていない以外は実施例３３と同様の構造を有するＬＥＤを用意した。

[0139] 実施例３３～３５、及び比較例７と８で作製した半導体発光素子の出力測定を行った。以下の表６に結果をまとめる。表６中、光取り出し効率は、表面加工を行っていない半導体発光素子（比較例８）の光出力を１とした相対値で表している。

[0140] ［表6］

表６　半導体発光素子表面に形成した凹凸パターンの形状と光取り出し効率（２）

| | 取り出し面 | 平均凸部間距離（ｎｍ） | 凸部高さ（ｎｍ） | 占有率（％） | 取り出し効率（ａ．ｕ．） |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例33 | 凹凸構造 | ２５０ | ４５０ | ５０ | １．５０ |
| 実施例34 | 凹凸構造 | ３２０ | ４５０ | ５０ | １．４３ |
| 実施例35 | 凹凸構造 | ４７０ | ４５０ | ５０ | １．５９ |
| 比較例7 | 凹凸構造 | １４０ | ４５０ | ５０ | １．１２ |
| 比較例8 | 平坦 | — | — | — | １．００ |

＊）光取り出し面：ｐ－ＧａＮ、発光波長４４０ｎｍ

[0141] 表５と同様に、本発明に係るパターン形成用樹脂組成物及びパターン形成方法を適用することで、形成発光波長が４４０ｎｍのＬＥＤにおいても高い光取り出し効率を実現できる凹凸構造を形成することが可能となる。

[0142] このように本発明により得られるパターンを用いることで、凸部間距離が

光の波長（２００～８００ｎｍ）と同程度のサイズを有する凹凸構造を形成することができる。その結果、発光素子表面に高い回折効果を付与し、各種発光素子の輝度を向上させることが可能となる。

## 産業上の利用可能性

[0143] 本発明に係るパターン形成用樹脂組成物をレジストとして用いてエッチングすることで、発光素子の表面に微細な凹凸を形成し、輝度を向上させることができる。

## 符号の説明

[0144] １ 結晶基板

２ ｎ型半導体層（クラッド層）

３ 活性層

４ ｐ型半導体層（クラッド層）

５ 電流拡散層

６ ｐ型電極

７ ｎ型電極

８ 微小な凹凸

９ ブロックコポリマー含有樹脂組成物膜

１０ ポリマードット部

# 請求の範囲

[請求項1] 以下の：

芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートをブロック部分として含むブロックコポリマー（ａ）、ここで、該ブロックコポリマー（ａ）の数平均分子量は、３０万以上５００万以下であり、該ブロックコポリマー（ａ）全体に対する該芳香環含有ポリマー部分と該ポリ（メタ）アクリレート部分の合計の比率は５０モル%以上であり、該芳香環含有ポリマー部分対該ポリ（メタ）アクリレート部分のモル比は、１：１～１：５である；

前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマーを構成するモノマーから成る芳香環含有ホモポリマー（ｂ）、ここで、該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の重量平均分子量は、１，５００以上８，０００以下である；及び

前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれるポリ（メタ）アクリレートを構成するモノマーから成るポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）、ここで、該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量は、１，５００以上１４，０００以下である；

を含むパターン形成用樹脂組成物であって、該樹脂組成物全体に対する、該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）と該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）との合計の質量比は、１０質量%～９０質量%であり、かつ、該ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）との合計の質量比は、１０質量%～６０質量%である、前記パターン形成用樹脂組成物。

[請求項2] 前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマーは、ポリスチレンである、請求項１に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[請求項3] 前記ブロックコポリマー（ａ）は、ポリスチレンとポリメチルメタクリレートとのジブロックコポリマーである、請求項１又は２に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[請求項4] 前記芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の重量平均分子量は、１，５００以上５，０００以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[請求項5] 前記芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の重量平均分子量は、２，５００以上５，０００以下である、請求項４に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[請求項6] 前記芳香環含有ホモポリマー（ｂ）は、末端に$R_1R_2$（ＣＮ）Ｃ－基（ここで、$R_1$及び$R_2$は、互いに独立に、$C_1$～$C_6$アルキル基又はアルコキシアルキル基である。）を有する、請求項１～５のいずれか１項に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[請求項7] $R_1$と$R_2$はともにメチル基である、請求項６に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[請求項8] 前記ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量は、２，５００以上１４，０００以下である、請求項１～７のいずれか１項に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[請求項9] 前記ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）は、末端に脂肪族基を有する、請求項１～８のいずれか１項に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[請求項10] 前記樹脂組成物全体に対する、前記芳香環含有ホモポリマー（ｂ）と前記ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の合計の質量比は、４０質量%～８０質量%であり、かつ、該ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と、該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の合計の質量比は、２０質量%～５０質量%である、請求項１～９のいずれか１項に記載のパターン形成用樹脂組成物。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項に記載のパターン形成用樹脂組成物を溶剤に溶解してなるパターン形成用溶液であって、該溶液に対する該樹脂組成物の質量比は、１～３０質量%である前記パターン形成用溶液。

[請求項12] 前記溶剤は、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メチルエーテルアセテート、Ｎ－メチルピロリドン、γ－ブチロラクトン、シクロペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル及び乳酸エチルから成る群から選ばれる少なくとも一種の溶剤である、請求項１１に記載のパターン形成用溶液。

[請求項13] 以下の工程：

請求項１１又は１２に記載のパターン形成用溶液を基材上に塗布し、前記溶液中の溶剤を揮発させて、厚さ１μｍ以下の薄膜を形成する工程、及び

１３０℃以上２８０℃以下の温度で、１分以上１００時間以下の時間にわたり、前記薄膜を加熱する工程、

を含む海島構造パターンの形成方法であって、

ここで、該海島構造パターンは、芳香環含有ポリマー相が島であり、そしてポリ（メタ）アクリレートポリマー相が海であるミクロ相分離構造であり、該島の平均重心間距離が、２００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であり、島の面積平均円形度係数が０．７以上である前記海島構造パターンの形成方法。

[請求項14] 前記薄膜を加熱する工程が、１分以上１時間以下の時間にわたりホットプレート上で行われる、請求項１３に記載の海島構造パターンの形成方法。

[請求項15] 前記薄膜を加熱する工程が、オーブン内で行われる、請求項１３に記載の海島構造パターンの形成方法。

[請求項16] 前記薄膜を加熱する工程が、酸素濃度が０．０５体積%以上２５体積%以下である、酸素と不活性気体の混合気体雰囲気下で行われる、

請求項１３に記載の海島構造パターンの形成方法。

[請求項17] 前記薄膜を加熱する工程が、酸素濃度が０．０５体積%以上１５体積%以下である、酸素と不活性気体の混合気体雰囲気下で行われる、請求項１６に記載の海島構造パターンの形成方法。

[請求項18] 以下の工程：

請求項１３～１７のいずれか１項に記載のパターン形成方法により形成された海島構造の少なくとも一方の相を選択的に除去する工程、及び

残余の相をエッチングマスクとして用いて該発光素子の表面をエッチングする工程、

を含む、発光素子の製造方法。

[請求項19] 以下の工程：

（１）以下の：

芳香環含有ポリマーとポリ（メタ）アクリレートをブロック部分として含むブロックコポリマー（ａ）、ここで、該ブロックコポリマー（ａ）の数平均分子量は、３０万以上５００万以下であり、該ブロックコポリマー（ａ）全体に対する該芳香環含有ポリマー部分と該ポリ（メタ）アクリレート部分の合計の比率は５０モル%以上であり、該芳香環含有ポリマー部分対該ポリ（メタ）アクリレート部分のモル比は、１：１～１：５である；並びに任意成分として、

前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマーを構成するモノマーから成る芳香環含有ホモポリマー（ｂ）、ここで、該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）の重量平均分子量は、１，５００以上８，０００以下である；及び／又は

前記ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれるポリ（メタ）アクリレートを構成するモノマーから成るポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）、ここで、該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の重量平均分子量は、１，５００以上５，０００

，０００以下である；

を含むパターン形成用樹脂組成物、ここで、該樹脂組成物全体に対する、該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）と該ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）との合計の質量比は、０質量%～９０質量%であり、かつ、該ブロックコポリマー（ａ）にブロック部分として含まれる芳香環含有ポリマー部分と該芳香環含有ホモポリマー（ｂ）との合計の質量比は、１０質量%～６０質量%である；

の溶液を、基材上に塗布し、該溶液中の溶剤を揮発させて、厚さ１μｍ以下の薄膜を形成する工程、及び

（２）１３０℃以上２８０℃以下の温度で、１分以上１００時間以下の時間にわたり、酸素濃度が０．０５体積%以上２５体積%以下である、酸素と不活性気体の混合気体雰囲気下で前記薄膜を加熱する工程、

を含む海島構造パターンの形成方法であって、

ここで、該海島構造パターンは、芳香環含有ポリマー相が島であり、そしてポリ（メタ）アクリレートポリマー相が海であるミクロ相分離構造であり、該島の平均重心間距離が、２００ｎｍ以上８００ｎｍ以下であり、島の面積平均円形度係数が０．６５以上である前記海島構造パターンの形成方法。

[請求項20] 前記パターン形成用樹脂組成物全体に対する、前記芳香環含有ホモポリマー（ｂ）と前記ポリ（メタ）アクリレートホモポリマー（ｃ）の合計の質量比は、１０質量%～９０質量%である、請求項１９に記載の海島構造パターンの形成方法。

[請求項21] 前記薄膜を加熱する工程が、酸素濃度が０．０５体積%以上１５体積%以下である、酸素と不活性気体の混合気体雰囲気下で行われる、請求項１９又は２０に記載の海島構造パターンの形成方法。

[請求項22] 前記薄膜を加熱する工程が、１分以上１時間以下の時間にわたりホットプレートで行われる、請求項１９～２１のいずれか１項に記載の

海島構造パターンの形成方法。

[請求項23] 前記薄膜を加熱する工程が、オーブン内で行われる、請求項１９～２１のいずれか１項に記載の海島構造パターンの形成方法。

[請求項24] 以下の工程：

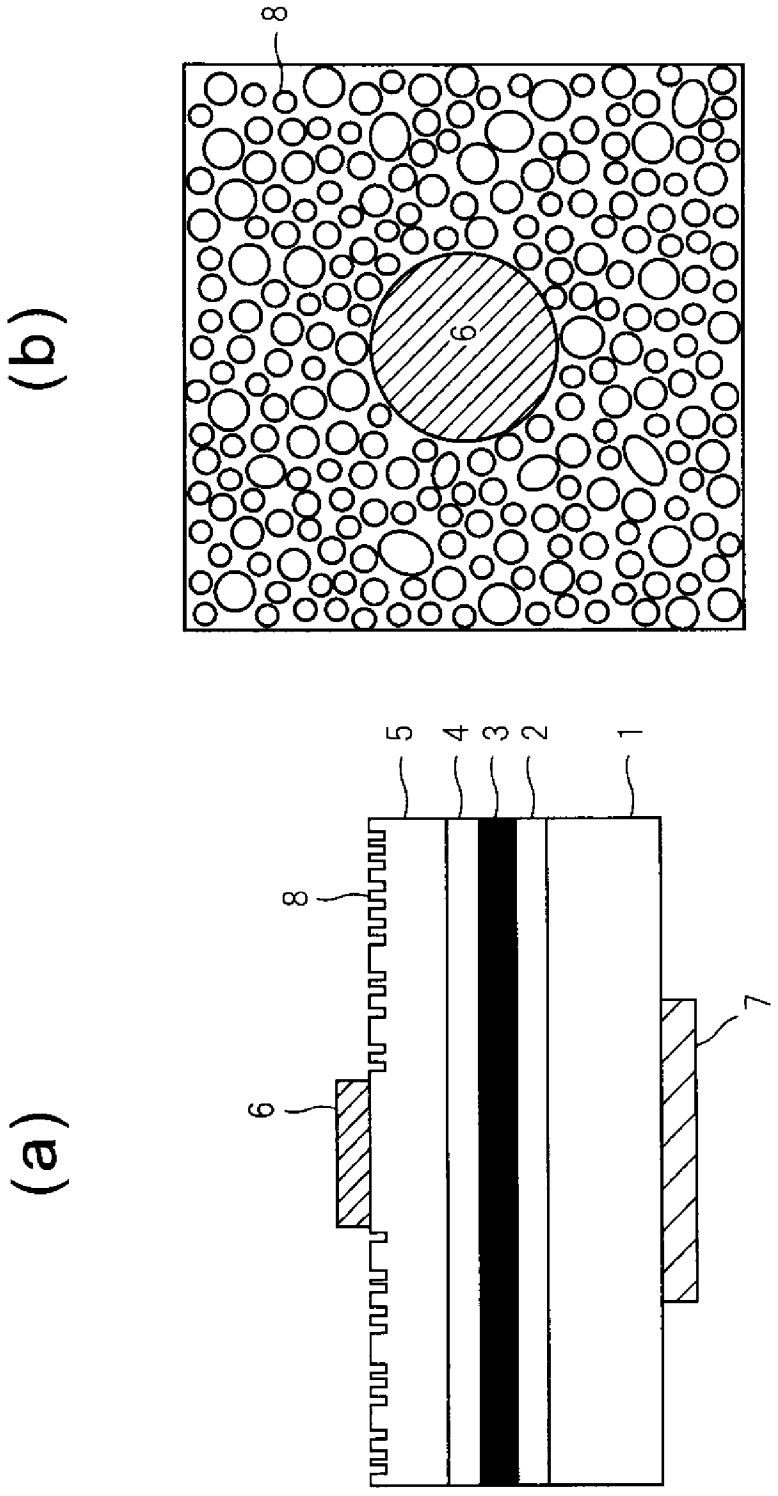
基材として発光素子を用い、その表面上に請求項１９～２３のいずれか１項に記載のパターン形成方法により海島構造パターンを形成し、形成された海島構造の少なくとも一方の相を選択的に除去する工程、及び

残余の相をエッチングマスクとして用いて該発光素子の表面をエッチングする工程、

を含む、表面に微細な凹凸構造を有する発光素子の製造方法。

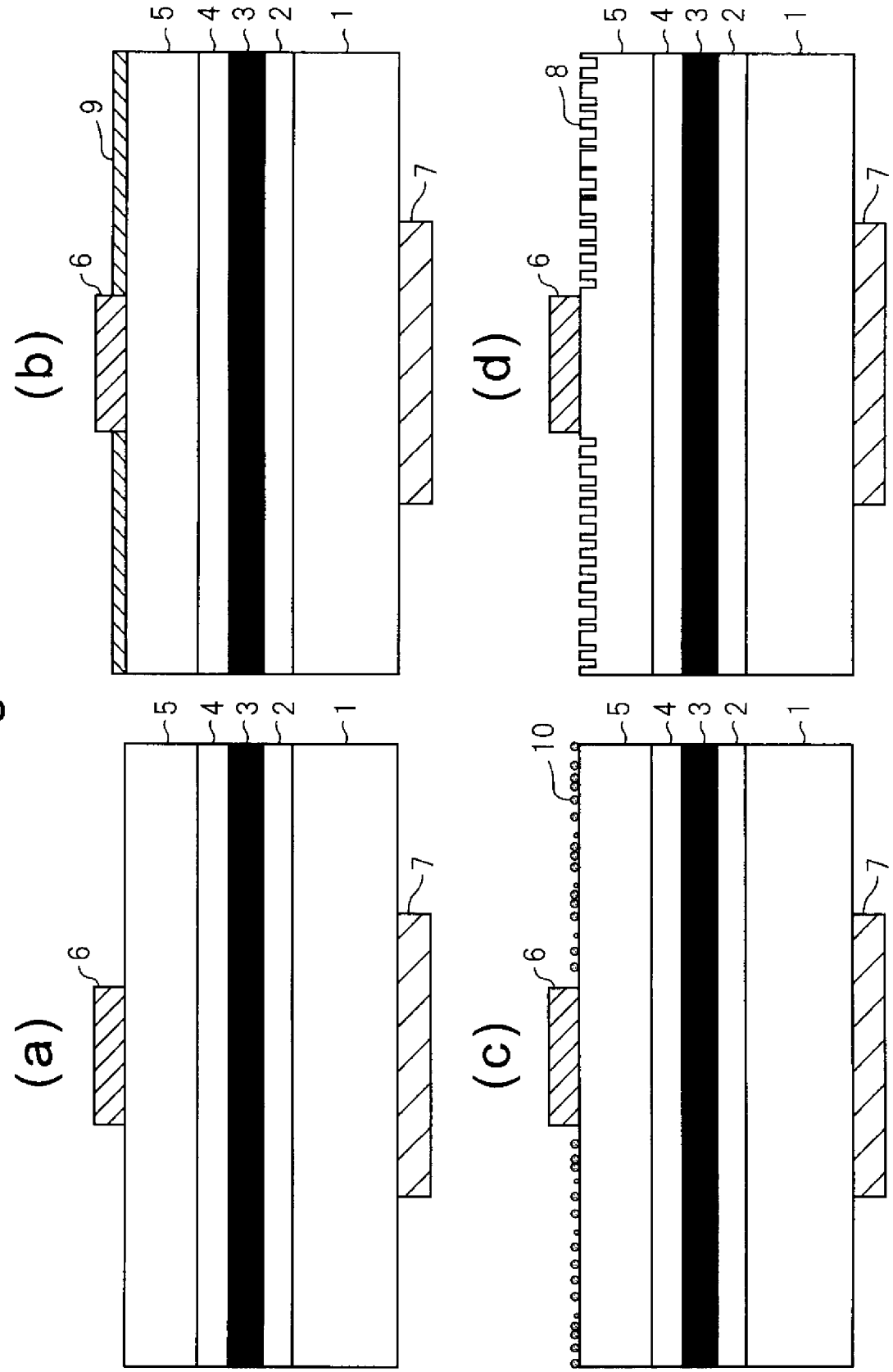
[図1]

Fig.1



[図2]

Fig.2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/058050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01L21/312*(2006.01)i, *C08F297/00*(2006.01)i, *C08L25/02*(2006.01)i, *C08L33/06*(2006.01)i, *C08L53/00*(2006.01)i, *H01L21/3065*(2006.01)i, *H01L33/22*(2010.01)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)
H01L21/312, C08F297/00, C08L25/02, C08L33/06, C08L53/00, H01L21/3065, H01L33/22

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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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. |
|---|---|---|
| A | JP 2005-8882 A (Toshiba Corp.), 13 January 2005 (13.01.2005), paragraphs [0281] to [0519] & US 6565763 B1 | 1-24 |
| A | JP 2003-155365 A (Toshiba Corp.), 27 May 2003 (27.05.2003), paragraphs [0023] to [0116] (Family: none) | 1-24 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 28 July, 2010 (28.07.10) | 10 August, 2010 (10.08.10) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５８０５０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/312(2006.01)i, C08F297/00(2006.01)i, C08L25/02(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, C08L53/00(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i, H01L33/22(2010.01)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.　H01L21/312, C08F297/00, C08L25/02, C08L33/06, C08L53/00, H01L21/3065, H01L33/22

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 | １９７１－２０１０年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１０年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１０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 |
|---|---|---|
| A | JP 2005-8882 A (株式会社東芝) 2005.01.13, 【0281】～【0519】 & US 6565763 B1 | １－２４ |
| A | JP 2003-155365 A (株式会社東芝) 2003.05.27, 【0023】～【0116】 (ファミリーなし) | １－２４ |

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>２８．０７．２０１０ | 国際調査報告の発送日<br>１０．０８．２０１０ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｒ　９０５５<br>今井　淳一<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７１ |