



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本 (11) 證書號數：TW I544673 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：101110732

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 28 日

(51) Int. Cl. : H01L51/50 (2006.01)

H01L51/56 (2006.01)

(30) 優先權：2011/03/28 日本

2011-070258

(71) 申請人：吉坤日礦日石能源股份有限公司 (日本) JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION
(JP)

日本

(72) 發明人：佐藤祐輔 SATO, YUSUKE (JP)；西村涼 NISHIMURA, SUZUSHI (JP)

(74) 代理人：洪澄文

(56) 參考文獻：

US 2001/0002074A1

US 2006/0279679A1

WO 2011/007878A1

審查人員：莊敏宏

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：20 共 92 頁

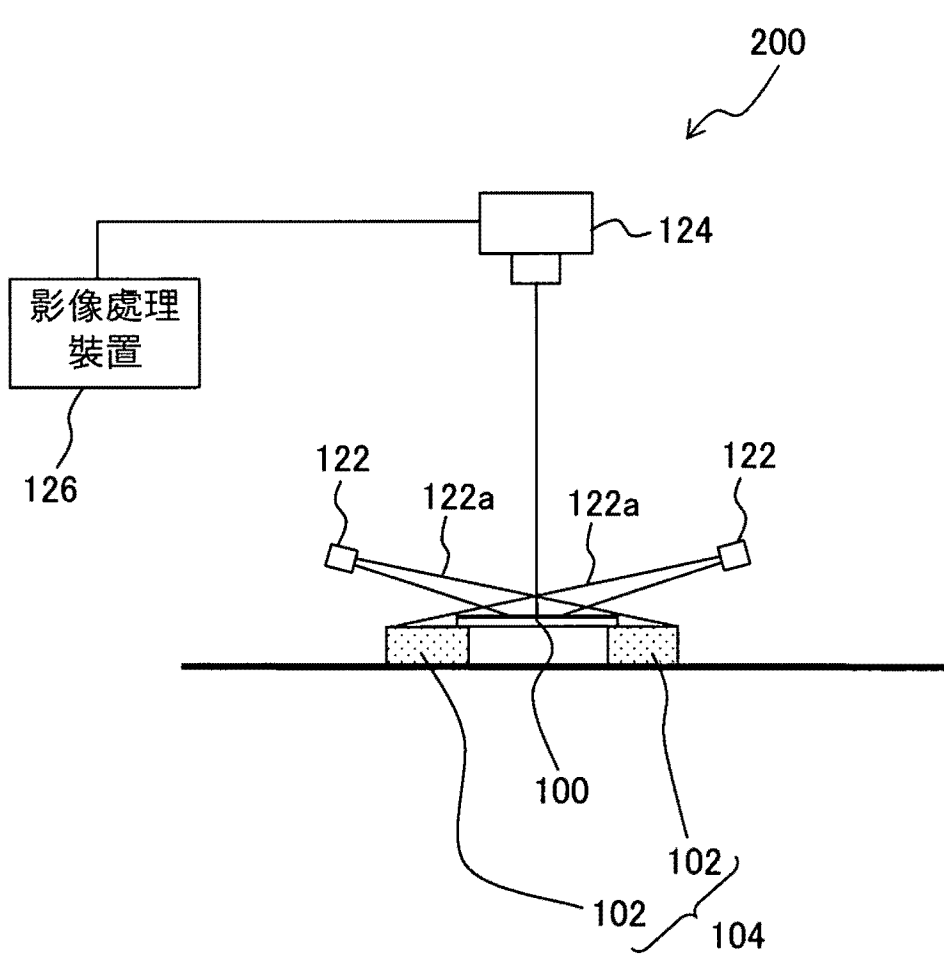
(54) 名稱

具有凹凸構造之基板的製造方法以及使用該基板之有機電致發光元件的製造方法

(57) 摘要

本發明係製造具有將光散射之不規則的凹凸表面的基板的方法，包含：製作具有不規則的凹凸表面的基板 100；對所製作的基板的凹凸表面 100a，由對法線方向傾斜的方向照射檢查光 122a，藉由設於凹凸表面的法線方向的受光元件 124 感測由凹凸表面的反射光；基於受光的光強度以處理裝置 126 判定上述凹凸表面的亮度暈。以很高的產率生產具備具有不規則的凹凸表面的繞射光柵基板的有機電致發光元件。

指定代表圖：



符號簡單說明：

100 . . . 基板

102 . . . 黑色區塊

104 . . . 載台

122 . . . 光源

122a . . . 光

124 . . . 攝影元件

126 . . . 影像處理裝置

200 . . . 裝置

圖 6

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101110732

※申請日：101.3.28.

※IPC 分類：

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有凹凸構造之基板的製造方法以及使用該基板之有機電致發光元件的製造方法

二、中文發明摘要：

本發明係製造具有將光散射之不規則的凹凸表面的基板的方法，包含：製作具有不規則的凹凸表面的基板 100；對所製作的基板的凹凸表面 100a，由對法線方向傾斜的方向照射檢查光 122a，藉由設於凹凸表面的法線方向的受光元件 124 感測由凹凸表面的反射光；基於受光的光強度以處理裝置 126 判定上述凹凸表面的亮度暈。以很高的產率生產具備具有不規則的凹凸表面的繞射光柵基板的有機電致發光元件。

三、英文發明摘要：

無。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(6)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100~基板；	102~黑色區塊；
104~載台；	122~光源；
122a~光；	124~攝影元件；
126~影像處理裝置；	200~裝置。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

關於使用於有機電致發光元件等的製造之具有不規則的凹凸之基板的製造方法以及使用該基板之有機電致發光的製造方法。

【先前技術】

自我發光型的顯示元件，已知有有機電致發光元件(此外，亦稱為有機發光二極體。以下，稱為「有機電致發光元件」)。有機電致發光元件與液晶元件相比，視認性高，無須背光而可輕量化。因此，作為下世代的顯示元件研究開發盛行。

於有機電致發光元件，由電洞注入層進入的電洞，及

由電子注入層進入的電子，分別被送到發光層，該等在發光層內的有機分子上再結合而激發有機分子，藉此放出光。因此，將有機電致發光元件使用於顯示裝置，需將由發光層的光有效地由元件表面取出。因此，於專利文獻 1 等已知於有機電致發光元件的表面設置繞射光柵基板。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開 2006-236748

[專利文獻 2]W02011/007878A1

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

然而，本申請人，在於專利文獻 2，揭示將滿足既定的條件的嵌段共聚物溶解於溶劑的溶液塗佈於基材上，使之乾燥藉由形成嵌段共聚物的細微相分離構造，得到形成微細不規則的凹凸圖案的母模(金屬基板)的方法。該方法，使用嵌段共聚物的自組裝現象得到可用於奈米壓印等母模。對所得母模滴下矽酮系聚合物與硬化劑的混合液，使之硬化得到轉印圖案之後，對該轉印圖案押付塗佈硬化性樹脂的玻璃基板，以紫外線使硬化性樹脂硬化，而製作複製轉印圖案的繞射光柵。藉由在該繞射光柵上，層積透明電極、有機層及金屬電極而得知有機電致發光元件，已確認具有充分高的發光效率，充分高的外部取出效率，且發光波長依存性及指向性充分的低，並且電力效率充分的

高。

即使，使用在以如上所述的專利文獻 2 所製造的繞射光柵的有機電致發光元件，使用於作為行動電話及電視畫面等的顯示裝置及照明裝置時，由顯示面全體以均勻的亮度照射光為佳。因此，於有機電致發光元件的完成後，需要確認由有機電致發光元件的照射均勻，即亮度暈在容許範圍內。但是，完成的有機電致發光元件的亮度暈被判定在容許範圍外，則有機電致發光元件成缺陷品，而如上所述在繞射光柵上層積多層的步驟將成浪費。特別是透明電極、有機層及金屬電極等的層積，係需要製造成本及勞力的製程，強烈的期望可減少如此之缺陷品而提升良率，削減材料及製造成本的浪費。

因此，本發明的目標係在於提供，可以很高的生產量生產具有不規則的凹凸表面的繞射光柵基板的有機電致發光元件的方法。此外，本發明的其他目標係在於提供具備評估用於作為光學零件的具有不規則凹凸表面的基板的亮度暈的步驟的基板的製造方法。

[用以解決課題的手段]

根據本發明，可提供一種具有使光散色之不規則的凹凸表面之基板的製造方法，其包含：

製作上述不規則的凹凸表面的基板；

於上述製作的基板的凹凸表面，由對該凹凸表面的法線方向傾斜的方向照射檢查光，將該檢查光由上述凹凸表面的反射光，以設置於上述凹凸表面的法線方向的受光元

件感測；

根據受光的光強度判定上述凹凸表面的亮度暈。

在於本發明的基板的製造方法，製作具有上述不規則的凹凸表面的基板，只要包含利用嵌段共聚物的相分離不論其方法，惟作為一例，可舉藉由加熱嵌段共聚物的相分離或以溶劑相分離進行。藉由加熱的相分離之情形，則可包含：於基材的表面上，塗佈至少由第 1 及第 2 聚合物所組成的嵌段共聚物溶液的步驟；使上述基材上的塗膜乾燥的步驟；將乾燥的塗膜，以較上述嵌段共聚物的玻璃轉移溫度高的溫度加熱的第 1 加熱步驟（分離嵌段共聚物的步驟）；及於上述第 1 加熱步驟之後，藉由蝕刻處理去除塗膜的第 2 聚合物，於基材上形成凹凸構造的蝕刻步驟。再者，亦可包含將上述蝕刻處理的凹凸構造，以較上述第 1 聚合物的玻璃轉移溫度高的溫度加熱的第 2 加熱步驟。進一步可包含：於第 2 加熱步驟之後的上述凹凸構造上形成種子層的步驟；於上述種子層上以電鑄層積金屬層的步驟；及藉由從上述金屬層及上述種子層剝離上述具有凹凸構造的基材得到金屬基板的步驟。亦可藉由第 2 加熱步驟，使凹凸構造的凸部山形化，即使以電鑄於凹凸構造層積作為鑄模的金屬層，亦可容易地將金屬層由凹凸構剝離。上述所得之金屬基板，亦可為具有上述不規則的凹凸表面的基板。或者，亦可將上述所得之金屬基板，押付於塗佈硬化性樹脂之透明基板上，使上述硬化性樹脂硬化，藉由取下上述金屬基板得到具有上述不規則的凹凸表面的基板。或

者，亦可將上述所得之金屬基板，押付於塗佈硬化性樹脂的基板上，使上述硬化性樹脂硬化，藉由取下上述金屬基板，於基板上形成具有凹凸構造之基板，將該具有凹凸構造的基板押付於塗佈凝膠溶膠材料之透明基板上，使凝膠溶膠材料硬化，藉由取下該基板，得到由凝膠溶膠材料所組成的具有上述不規則的凹凸表面的基板。

於上述乾燥步驟或第 1 加熱步驟可產生嵌段共聚物的細微相分離構造，上述細微相分離構造以薄板型為佳。

在於本發明的基板的製造方法，製作具有上述不規則的凹凸表面的基板，亦可包含在於 70°C 以上的溫度條件下，於因熱而體積會變化的聚合物所組成的聚合物膜的表面上形成蒸鍍膜之後，藉由將上述聚合物膜及上述蒸鍍膜冷卻，以上述蒸鍍膜的表面的褶皺形成凹凸的步驟，及使母模材料附著於上述蒸鍍膜上使之硬化之後，將硬化後的母模材料由上述蒸鍍膜取下得到母模的步驟。根據如此的方法，亦可有效地製作不規則的凹凸表面。此時，藉由上述熱使體積變化的聚合物，以矽酮系聚合物亦可。

在本發明的基板的製造方法，上述不規則的凹凸具有類似週期構造時，以凹凸的平均週期為 d ，檢查光的中心波長為 λ 時，滿足 $0.5d \leq \lambda \leq 2.0d$ 為佳。此外，上述檢查光以藍色區域的光為佳。再者，上述檢查光對上述表面的法線方向的傾斜的入射角 α 以 $30^{\circ} < \alpha < 90^{\circ}$ 照射上述表面為佳。

在於本發明的基板的製造方法，上述受光元件係攝影

裝置，求攝影裝置的每個像素所輸出的散射光強度的最大值及最小值，可判定最大值/最小值是否在 1.5 以下。可藉由該基準有效地判定基板的亮度暈。

在於本發明的基板的製造方法，上述具有不規則的凹凸表面的基板係膜狀基板(例如由樹脂組成的膜狀基板)、或玻璃基板，亦可邊使該膜狀基板、或玻璃基板對上述檢查光連續地移動，對該移動的膜狀基板或玻璃基板照射檢查光。藉由如此之方法，可以線上設備連續地而有效地製造基板。

在於本發明的基板的製造方法，上述不規則的凹凸表面，可由金屬、樹脂或凝膠溶膠材料形成。

根據本發明的第 2 態樣，可提供一種有機電致發光元件的製造方法，其特徵在於使用本發明的基板的製造方法製作具有凹凸表面的繞射光柵基板，於上述繞射光柵基板的凹凸表面上依序層積透明電極、有機層及金屬電極製造有機電致發光元件。在於該有機電致發光元件的製造方法，可僅於上述所製作的繞射光柵基板的亮度暈，判定有在既定的範圍內之情形，於具有該既定的範圍內的亮度暈的繞射光柵基板的凹凸表面上，依序層積上述透明電極、上述有機層及上述金屬電極製造有機電致發光元件。藉此，預先去除亮度暈較高的繞射光柵基板，可以高的生產量製造可產生均勻的照度的有機電致發光元件。上述所製作的繞射光柵基板的上述亮度暈是否在既定的範圍內，可由使用作為上述受光元件的攝影裝置的每個像素所輸出的

散射光強度求最大值及最小值，藉由最大值/最小值是否為 1.5 以下而判定。

[發明效果]

根據本發明的基板的製造方法，有效地測量用於有機電致發光元件等的元件的具有不規則的凹凸構造的基板的亮度暈，且可有效的製造如此之基板。根據本發明的有機電致發光元件的製造方法，藉由使有機電致發光元件與用於其之具有不規則的凹凸表面的基板的亮度暈的特性相關，可以高生產量製造有機電致發光元件。特別是，由於可在於基板的製造階段，即可預測完成品的亮度暈的產生及評估完成品，故藉由僅使用亮度暈的判定合格的基板，可更加確實地製造具有均勻照度的有機電致發光元件。此外，即使有機電致發光元件的照度的均勻性(亮度暈)有不良時，由於可知不良的發生階段是在基板形成階段或者元件本身的形成階段，故可迅速地應付如此之情形。

【實施方式】

以下，參照圖面詳細地說明本發明之基板的製造方法以及有機電致發光的製造方法的良好實施形態。

將本發明的基板的製造方法及有機電致發光元件的製造方法的概要示於圖 1 的流程圖。首先，依照以下所示的基板製作步驟，製造具有不規則的凹凸構造的基板(S1)。其次將所得的基板，依照後述的檢查步驟檢查基板表面的亮度(S2)。將檢查結果依照後述之既定的判定步驟，判定

基板是否具有均勻的亮度分佈(S3)。基板具有均勻的亮度時，使用該基板製造有機電致發光(S4)。基板沒有被判定具有均勻的亮度分佈時，施以後述的後處理(S5)。以下，參照圖面說明各步驟。

1. 基板製作步驟

於本發明之基板的製造方法，製作具有不規則的凹凸表面的基板。所謂「具有不規則的凹凸表面的基板」，係指形成於基板的凹凸圖案並沒有規則性的基板，特別是，凹凸的間距並不均一，於凹凸的方向並無定向性的基板。由如此之基板散射/或繞射的光，並非單一或者狹窄區域的波長的光，而具有相對較寬的波長帶，散射及/或繞射的光並無指向性，朝向所有方向。但是，於上述「具有不規則的凹凸表面的基板」，包含對分析表面的凹凸的形狀而得之凹凸分析影像施以2維高速傅立葉轉換而得之傅立葉轉換圖像顯示圓或圓環狀的圖樣，即，雖然上述凹凸並無指向性，但像具有凹凸的間距分佈的類週期構造。因此，如此之類週期構造的基板，只要該凹凸間距的分佈可使可見光線繞射，適於使用於電致發光元件等之面發光元件等的繞射基板。另一方面，可見於光記錄媒體或磁性記錄媒體的記錄軌(溝)的全部，以同一方向且以同一間距排列形成的基板，並非本發明的製造對象。

製造如上所述的具有不規則的凹凸表面的基板，可良好地使用如下所說明之本案申請人們的日本特願2011-006487號所記載的利用嵌段共聚物的自組裝(細微相

分離)的方法(以下,適宜稱為「BCP(Block Copolymer)法」),或本案申請人們的PCT/JP2010/062110號(WO2011/007878A1)所揭示介由將蒸鍍膜上的聚合物膜加熱・冷卻,而於聚合物表面藉由褶皺形成凹凸的方法(以下,適宜稱為「BKL(Buckling)法」)。說明各方法。

A. 以 BCP 法製造基板

參照圖 2~4 說明,關於以 BCP 法製造基板。

<嵌段共聚物溶液的調製步驟>

用於 BCP 法的嵌段共聚物,至少具有:由第 1 均聚物組成的第 1 聚合物段;及由與第 1 均聚物不同的第 2 均聚物組成的第 2 聚合物段。第 2 均聚物具有較第 1 均聚物的溶解度參數高 $0.1\sim 10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶解度參數為佳。第 1 及第 2 均聚物溶解度參數之差未滿 $0.1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 則難以形成嵌段共聚物的規則性的細微相分離構造,上述差超過 $10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 則難以調製嵌段共聚物的均勻的溶液。

可使用於作為第 1 均聚物及第 2 均聚物的均聚物的原料的單體,可舉例如苯乙烯、甲基苯乙烯、丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、辛基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、乙烯、丙烯、丁烯、己烯、丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙基丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基乙酯、環氧乙烷、環氧丙烷、二甲基矽氧烷、

乳酸、乙烯基吡啶、羥基苯乙烯、苯乙烯磺酸酯、異戊二烯、丁二烯、 ϵ 己內酯、異丙基丙烯醯胺、氯乙烯、對苯二甲酸乙二醇酯、四氯乙烯、乙烯醇。該等之中，由容易形成相分離，容易以蝕刻形成凹凸的觀點，以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、環氧乙烷、丁二烯、異戊二烯、乙烯基吡啶、乳酸為佳。

再者，第 1 均聚物及第 2 均聚物的組合，可舉組合選自由苯乙烯系聚合物(以聚苯乙烯更佳)、聚甲基丙烯酸烷基酯(以聚甲基丙烯酸甲酯更佳)、聚環氧乙烷、聚丁二烯、聚異戊二烯、聚乙烯基吡啶、及聚重乳酸等之群之 2 種。該等組合之中，由可藉由蝕刻處理優先去除一方的均聚物，可使形成於嵌段共聚物的凹凸的深度更深的觀點，以苯乙烯系聚合物及聚甲基丙烯酸烷基酯之組合、苯乙烯系聚合物及聚環氧乙烷的組合、苯乙烯系聚合物及聚異戊二烯的組合、苯乙烯系聚合物及聚丁二烯的組合更佳，以苯乙烯系聚合物及聚丙烯酸甲酯的組合、苯乙烯系聚合物及聚異戊二烯的組合、苯乙烯系聚合物及聚丁二烯的組合特別佳。更佳的是，聚苯乙烯(PS)與聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的組合。

上述嵌段共聚物的數目平均分子量(M_n)，以 500000 以上為佳，以 1000000 以上更佳，以 1000000~5000000 特別佳。數目平均分子量未滿 500000，則藉由嵌段共聚物的細微相分離構造所形成的凹凸的平均間距變小，所得之繞射光柵的凹凸的平均間距並不充分。特別是使用於有機電致

發光的繞射光柵時，由於需橫跨可見光領域的波長範圍可將照明光繞射，故平均間距以 100~600nm 為佳，由該點嵌段共聚物的數目平均分子量(M_n)，以 500000 以上為佳。另一方面，根據申請人的實驗，如後所述嵌段共聚物的數目平均分子量(M_n)為 500000 以上，則已知於蝕刻步驟後不進行第 2 加熱步驟，則難以藉由電鑄得到所期望的凹凸圖案。

上述嵌段共聚物的分子量分佈(M_w/M_n)以 1.5 以下為佳，以 1.0~1.35 更佳。如此地，分子量分佈超過 1.5，則變得不容易形成嵌段共聚物的規則性的細微相分離構造。

再者，上述嵌段共聚物的數目平均分子量(M_n)及重量平均分子量(M_w)係以凝膠滲透層析(GPC)測定，以標準聚苯乙烯之分子量換算之值。

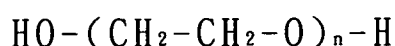
在於上述嵌段共聚物之上述第 1 聚合物段與上述第 2 聚合物段的體積比(第 1 聚合物段：第 2 聚合物段)，由於係藉由自組裝而創生薄板構造，故以 3:7~7:3 為佳，以 4:6~6:4 更佳。體積比在於上述範圍以外時，難以形成起因於薄板構造的凹凸圖案。

用於 BCP 法的嵌段共聚物溶液，係將上述嵌段共聚物在溶解於溶劑中調製。如此之溶劑，可舉例如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、環己烷等的脂肪烴類；苯、甲苯、二甲苯、三甲苯等的芳香烴類；乙醚、四氫呋喃、二氧雜環乙烷等的醚類；丙酮、甲乙酮、異佛爾酮、環己酮等的酮類；丁氧乙醚、己氧乙醇、甲氧基-2-丙醇、苄基氧乙醇等的醚醇類；乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇、丙二醇單甲

醚、丙二醇甲醚醋酸酯等的二醇醚類；醋酸乙酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯等的酯類；酚、氯酚等的酚；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙烯醯胺、N-甲基吡咯烷酮等的醯胺類；氯仿、二氯甲烷、四氯乙烷、一氯苯、二氯苯等的鹵素系溶劑；2 硫化碳等的雜元素化合物；該等的混合溶劑。在於上述嵌段共聚物溶液方之上述嵌段共聚物的含有率，對嵌段共聚物溶液 100 質量%，以 0.1~15 質量%為佳，以 0.3~5 質量%更佳。

此外，上述嵌段共聚物溶液，可進一步包含：其他的均聚物（含於該溶液中的嵌段共聚物中的上述第 1 均聚物及上述第 2 均聚物以外的均聚物：例如，嵌段共聚物中的上述第 1 均聚物及上述第 2 均聚物的組合係聚苯乙烯及聚甲基丙烯酸甲酯之組合時，只要是聚苯乙烯與聚甲基丙烯酸甲酯以外的種類的均聚物即可。）、界面活性劑、離子性化合物、消失泡劑、平滑劑等。

藉由含有其他的均聚物，可改良嵌段共聚物的細微相分離構造。例如，為使藉由細微相分離構造所形成的凹凸的深度更深，可使用聚環氧烷。如此之聚環氧烷，以聚環氧乙烷、聚環氧丙烷更佳，以聚環氧乙烷特別佳。此外，如此之聚氧乙烷，以下式表示者為佳：



式中 n 係表示 10~5000 的整數（以 50~1000 的整數為佳，以 50~500 的整數更佳）。

如此之 n 的值未滿上述下限，則分子量過低，於高溫

的熱處理因揮發、蒸發等而失去，含有其他的均聚物的上述效果貧乏，超過上述上限，則由於分子量過高而分子運動性低，相分離的速度變慢而對細微相分離構造的形成造成不良影響。

此外，如此之其他的均聚物的數目平均分子量(M_n)以 460~220000 為佳，以 2200~46000 更佳。如此之數目平均分子量未滿上述下限，則分子量過低，於高溫的熱處理因揮發、蒸發等而失去，含有其他的均聚物的上述效果貧乏，超過上述上限，則由於分子量過高而分子運動性低，相分離的速度變慢而對細微相分離構造的形成造成不良影響。

如此之其他的均聚物的分子量分佈(M_w/M_n)以 1.5 以下為佳，以 1.0~1.3 更佳。分子量分佈超過上述上限，則難以保持細微相分離的形狀的均勻性。再者，如此之數目平均分子量(M_n)及重量平均分子量(M_w)，係以凝膠滲透層析(GPC)測定，換算為標準聚苯乙烯的分子量之值。

此外，在於 BCP 法，使用其他的均聚物時，上述嵌段共聚物中的上述第 1 均聚物及上述第 2 均聚物的組合，以聚苯乙烯及聚甲基丙烯酸甲酯的組合(聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯)，且上述其他的均聚物以聚環氧烷為佳。如此地，藉由組合使用聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯的嵌段共聚物及聚環氧烷，進一步提升垂直方向的配向性，可使表面的凹凸的深度更深的同時，亦可縮短製造時的熱處理時間。

使用上述其他的均聚物時，其含量，對上述嵌段共聚物 100 質量部，以 100 質量部以下為佳，以 5 質量部~100

質量部更佳。如此之其他的均聚物的含量未滿上述下限，則含有其他的均聚物所得的效果貧乏。

此外，使用上述界面活性劑時，其含量，對上述嵌段共聚物 100 質量部，以 10 質量部以下為佳。再者，使用上述離子性化合物時，其含量，對上述嵌段共聚物 100 質量部，以 10 質量部以下為佳。

此外，於上述嵌段共聚物溶液中含有上述其他的均聚物時，上述嵌段共聚物與上述其他的均聚物的總量的含有率，於嵌段共聚物溶液中，以 0.1~15 質量%為佳，以 0.3~5 質量%更佳。如此之總量的含有率未滿上述下限，則難以將上述溶液以充分的膜厚均勻塗佈得到所需膜厚，超過上述上限，則難以調製均勻地溶解於溶劑的溶液。

<嵌段共聚物溶液的塗佈步驟>

依照使用 BCP 法的基板的製造方法，則如圖 2(A)所示，將如上所述地調製之嵌段共聚物溶液塗佈於基材 10 上形成薄膜 30。基材 10，並無特別限制，可舉例如聚亞醯胺、聚苯硫醚 (PPS)、聚苯醚、聚醚酮、聚萘酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚芳酯、三醋酸纖維素、聚環烯烴等的樹脂基板；玻璃、十八烷基二甲基氯矽烷 (ODS) 處理玻璃、十八烷基三氯矽烷 (OTS) 處理玻璃、有機矽酸鹽處理玻璃、矽基板等的無機基板；鋁、鐵、銅等的金屬基板。此外，基材 10，亦可為施以配向處理等的表面處理者。再者，將如此之玻璃等的基板表面，藉由 ODS 或有機矽酸酯等處理，在於後述的加熱步驟，使薄板構造、圓柱構造、球狀

構造等的細微相分離構造容易與表面垂直地排列。此係藉由使嵌段共聚物成分與基材表面之間的界面能差變小，使構成嵌段共聚物的各嵌段的區域容易垂直配向。

塗佈上述嵌段共聚物溶液的方法，並無特別限定，可舉例如旋轉塗佈法、噴塗法、浸漬法、滴下法、凹版印刷法、網版印刷法、凸版印刷法、模具塗佈法、淋幕法、噴墨法。

上述嵌段共聚物的薄膜 30 的厚度，以後述乾燥後的薄膜的厚度，以 10~3000nm 為佳，以 50~500nm 更佳。

<乾燥步驟>

將嵌段共聚物溶液所組成的薄膜 30 塗佈於基材 10 上之後，使基材 10 上的薄膜 30 乾燥。乾燥可於大氣氣氛中進行。乾燥溫度，只要是可由薄膜 30 去除溶劑的溫度，並無特別限制，例如以 30~200°C 為佳，以 40~100°C 更佳。再者，藉由乾燥，有使上述嵌段共聚物開始形成細微相分離構造而於薄膜 30 的表面看到凹凸之情形。

<第 1 加熱步驟>

於乾燥步驟之後，將薄膜 30 以嵌段共聚物的玻璃轉移溫度 (T_g) 以上的溫度加熱 (第 1 加熱步驟或退火步驟)。藉由該加熱步驟 (產生細微相分離構造之步驟之一例) 使嵌段共聚物進行自組裝，如圖 2(B) 所示嵌段共聚物細微相分離為第 1 聚合物段 32 及第 2 聚合物段 34 的部分。加熱溫度，未滿嵌段共聚物的玻璃轉移溫度，則聚合物的分子運動性低而嵌段共聚物的自組裝無法充分進行，無法充分形成細

微相分離構造，或者為充分產生細微相分離構造的加熱時間變長。此外，該加熱溫度的上限，只要上述嵌段共聚物不會熱分解的溫度，並無特別限制。第 1 加熱步驟，可使用烘箱等在大氣氣氛下進行。再者，亦可逐步地提升加熱溫度連續地去乾燥及加熱步驟。藉此可將乾燥步驟包含於加熱步驟。

<蝕刻步驟>

第 1 加熱步驟之後，進行薄膜 30 的蝕刻處理。由於第 1 聚合物段 32 與第 2 聚合物段 34 的分子構造不同，故蝕刻容易度不同。因此，該等的聚合物段，即藉由按照均聚物的種類的蝕刻處理可選擇性地去除構成嵌段共聚物的一方的聚合物段(第 1 聚合物段 32)。藉由蝕刻處理，由細微相分離構造去除第 1 聚合物段 32，於塗膜顯現凹凸構造。上述蝕刻處理，可採用例如反應性離子蝕刻法、臭氧氧化法、水解法、金屬離子染色法、紫外線蝕刻法等之蝕刻法。此外，作為上述蝕刻處理，亦可採用，將上述嵌段共聚物的共價鍵以選自由酸、鹼及還原劑所組成之群之至少 1 種處理，切斷上述共價鍵，之後，以只會將一方的聚合物段溶解的溶劑等清洗形成細微相分離構造之塗膜，保持細微相分離構造，僅將一方的聚合物段去除的方法。於後述之實施形態，由操作的容易性等的觀點，使用紫外線蝕刻。

<第 2 加熱步驟>

對藉由上述蝕刻步驟所得之薄膜 30 之凹凸構造 36，進行第 2 加熱或退火處理。在於第 2 加熱處理之加熱溫度，

以蝕刻後所殘留的第 1 聚合物段 32 的玻璃轉移溫度以上，即以第 1 均聚物的玻璃轉移溫度以上為佳，例如以第 1 均聚物的玻璃轉移溫度以上且較第 1 均聚物的玻璃轉移溫度高 70°C 的溫度以下為佳。該加熱溫度，未滿第 1 均聚物的玻璃轉移溫度，則於電鑄後所望的凹凸構造，即，無法得到滑順的山形構造，或加熱需要很長的時間。較第 1 均聚物的玻璃轉移溫度高很多則有使第 1 聚合物段 32 熔融，或形狀大大地崩潰而不佳。在此點以玻璃轉移溫度~較玻璃轉移溫度高 70°C 左右的範圍加熱為佳。第 2 加熱處理亦與第 1 加熱處理同樣地，使用烘箱等在大氣氣氛下進行。

根據本發明者的實驗，以蝕刻步驟所得之塗膜之凹凸構造 36 作為母版(母模)，以後述之電鑄對金屬模具轉印凹凸構造，但是發現難以得到所期望的轉印圖案。特別是，該問題在嵌段共聚物的分子量越大越顯著。如上所述，嵌段共聚物的分子量與細微相分離構造，以及由此所得之繞射光柵的間距有很深的關係。因此，將繞射光柵用在如有機電致發光元件等的用途時，需要可於可見光區域的廣大範圍且包含相對較長波長的波長帶的波長區域產生繞射的間距分佈。為實現此，即使使用分子量較高的嵌段共聚物時，需要藉由電鑄確實地得到具有所期望的間距分佈的凹凸構造。於本發明，藉由對以蝕刻所得之凹凸構造做加熱處理，即使在其後的電鑄步驟亦可得到充分反映凹凸構造的金屬基板(鑄模)。

本發明者們考察其理由如下。於蝕刻後的凹凸構造

36，可認為是以凹凸構造所劃定的溝的側面粗糙，向與厚度正交的方向產生凹凸（包含懸垂部份）的複雜的剖面構造。藉由如此之複雜的剖面構造產生如下三個問題。

i) 於複雜的剖面構造，產生用於電鑄之種子層無法附著的部分，難以藉由電鑄均勻地沉積金屬層。結果，可認為所得金屬基板的機械性強度變低的同時，成為金屬基板的發生變形及圖案缺損等的缺陷的原因。

ii) 於電鑄（電鍍），根據被鍍物體的形狀而各部分的鍍敷厚度不同，特別是，鍍敷金屬容易被引到物體的凸部或突出的角，不容易引到凹部或凹陷的部分。由如此之理由，蝕刻後的複雜的凹凸的剖面構造，難以得到均勻膜厚的電鑄膜。

iii) 即使，如上所述的複雜的剖面構造可以電鑄轉印到金屬基板上，將該金屬基板押付於硬化性樹脂轉印凹凸形狀，則硬化性樹脂為了侵入金屬基板的複雜的剖面構造，無法將金屬基板由硬化後的樹脂剝離，或金屬基板的強度較弱的部分斷裂，產生圖案的缺損。再者，先前為防止該問題，以聚二甲基矽氧烷（PDMS）反復轉印。

於該 BCP 法，藉由將蝕刻之後的凹凸構造加熱，對構成溝的側面的第 1 聚合物段 32 退火處理，使第 1 聚合物段 32 所劃成的剖面形狀呈圖 2(D) 所示意表示之相對較滑順的傾斜面，由基材朝上方成先端較細的山形（於本案稱為「山形構造」）。於如此之山形構造，並不會出現懸垂部份，沉積於第 1 聚合物段 32 的金屬層，係以其逆圖案複製，可

容易地剝離。發現可藉由如此之第 2 加熱步驟的作用，解決上述三個問題點。根據本案申請人，拍攝表示對在嵌段共聚物的蝕刻處理後做加熱處理所得之凹凸構造，藉由 Ni 電鑄形成的金屬基板的剖面構造的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 照片，可知凹凸滑順凸是平緩的山形，完全沒有看懸垂部份。另一方面，拍攝表示對在嵌段共聚物的蝕刻處理之後，未做第 2 加熱處理而得之凹凸構造，藉由 Ni(鎳)電鑄形成的金屬基板的剖面構造的 SEM 照片，確認到 Ni 部分形成含有懸垂部份構造的複雜的形狀的溝，樹脂浸入其內部之情形。

具有以如此之第 2 加熱步驟而得之山形構造 38 的基材 10，使用於作為後步驟的轉印用的母材。表示山形構造 38 的凹凸的平均間距，以 100~600nm 的範圍為佳，以 200~600nm 的範圍更佳。凹凸的平均間距，未滿上述下限，則對於可見光的波長間距過小，在於使用該母模所得的繞射光柵難以得到所需的可見光的繞射，超過上述上限，則在於使用該母模所得的繞射光柵的繞射角變小，無法充分發揮作為繞射光柵的作用。再者，凹凸的平均間距，係將繞射光柵的任意 $3\mu\text{m}$ 四方(長 $3\mu\text{m}$ 、寬 $3\mu\text{m}$)的測定區域以原子力顯微鏡測定求得凹凸分析影像(細節將於後述)。對於所得凹凸分析影像，施以包含 1 次傾斜修正的平坦化處理之後，藉由施以 2 維高速傅立葉轉換處理得到傅立葉轉換圖像。關於傅立葉轉換圖像的各點，求由傅立葉轉換圖像的原點的距離(單位： μm^{-1})與強度。接著，對在於相

同距離的點求強度的平均值。將如以上求得由傅立葉轉換圖像的原點的距離與強度的平均值的關係繪圖，以樣條函數施以擬合，使強度成為波峰的波數為平均波數 (μm^{-1})。關於平均間距，亦可以其他的方法，例如測定繞射光柵的任意 $3\mu\text{m}$ 四方 (長 $3\mu\text{m}$ 、寬 $3\mu\text{m}$) 的測定領域求凹凸分析影像，測定在於該凹凸分析影像中，100 點以上任意相鄰的凸部或相鄰的凹部的間隔，算出其平均求得凹凸的平均間距。

此外，表示山形構造 38 的凹凸的平均高度，以 $5\sim 200\text{nm}$ 的範圍為佳，以 $20\sim 200\text{nm}$ 的範圍更佳，進一步以 $50\sim 150\text{nm}$ 的範圍為佳。凹凸的平均高度未滿上述下限，由於對可見光的波長高度不足而繞射不充分，超過上述上限，則將所得繞射光柵用於作為有機電致發光元件的光取出口側的光學元件時，因電致發光層內部的電場分佈不均勻而使電場集中在特定處而發熱容易使元件損壞，此外，壽命亦容易變短。再者，凹凸的平均高度，係測定在於硬化樹脂層的表面凹凸的高度 (凹部及凸部在深度方向的距離) 時，指凹凸高度的平均值。此外，如此之凹凸高度的平均值，係將表面的凹凸形狀使用掃描式探針顯微鏡 (例如 SII 株式會公司製的產品名「E-sweep」等) 測定凹凸分析影像之後，測定 100 點以上在於該凹凸分析影像中，任意的凹部及凸部的深度方向的距離，採用求其平均所算出之值。

<種子層形成步驟以及電鑄步驟>

於上述所得母材之山形構造 38 的表面，如圖 2(E) 所

示，形成成為用於後續的電鑄處理之導電層的種子層 40。種子層 40，可藉由無電電鍍，濺鍍或蒸鍍形成。種子層 40 的厚度，在為使後續的電鑄步驟的電流密度均勻而使後續的電鑄步驟沉積的金屬層為一定厚度，以 10nm 以上為佳，以 100nm 以上更佳。種子層的材料，可舉例如鎳、銅、金、銀、鉑、鈦、鈷、錫、鋅、鉻、金鈷合金、金鎳合金、硼鎳合金、焊錫、銅鎳鉻合金、錫鎳合金、鎳鈮合金、鎳鈷磷合金或該等的合金。再者，種子層，可認為係相較於如圖 2(C)所示的複雜的剖面構造，較容易對如圖 2(D)所示的山形相對較滑順的構造全部且以均勻的厚度附著。

接著，於種子層 40 上，藉由電鑄(電鍍)沉積金屬層圖 2(F)。金屬層 50 的厚度，例如以包含種子層 40 的厚度，全體可為 10~3000 μm 的厚度。藉由電鑄沉積的金屬層 50 的材料，可使用用於種子層 40 之上述金屬種的任一。由金屬基板的鑄模的耐磨損性及剝離性等之觀點，以鎳為佳，此時，關於種子層 40 亦使用鎳為佳。在於電鑄之電流密度，由抑制橋而形成均勻的金屬層，並且縮短電鑄時間的觀點，例如可為 0.03~10A/cm²。再者，形成之金屬層 50，由後續對樹脂層的押付、剝離及清洗等的處理的容易性，具有適當的硬度及厚度為佳。以提升藉由電鑄形成的金屬層的硬度為目的，亦可於金屬層的表面實施類鑽碳(DLC)或鍍 Cr 加工處理。或者，進一步對金屬層做熱處理提高其表面硬度。

<剝離步驟>

將如上所得之包含種子層之金屬層 50，由具有凹凸構造的基材剝離成為父板之金屬基板。剝離方法，以物理性剝下亦無妨，亦可將第 1 均聚物及殘留之嵌段共聚物使用可溶解該等的有機溶劑，例如甲苯、四氫呋喃(THF)、氯仿等溶解去除。

<清洗步驟>

如上所述將金屬基板由具有山型構造 38 的基材 10 剝離時，如圖 2(G)所示，有如第 1 聚合物段等的聚合物的一部分 60 殘留於金屬基板之情形。如此之情形，可將該等殘留的部分 60 清洗去除。清洗方法，可使用濕式清洗或乾式清洗。濕式清洗，可以使用甲苯、四氫呋喃等的有機溶劑、界面活性劑、鹼性系溶液等的清洗去除。使用有機溶劑時，亦可以超音波清洗。此外，亦可進行電解清洗去除。乾式清洗，可藉由使用紫外線或電漿等的灰化去除。亦可組合使用濕式清洗與乾式清洗。於如此之清洗之後，亦可以純水或精製水衝洗，於乾燥後照射臭氧。如此得到具有所期望的凹凸構造的金屬基板(鑄模)70(圖 2(H))。

接著，參照圖 3(A)~圖 3(E)說明使用所得金屬基板 70，製造可用於有機電致發光元件等的繞射光柵的方法。

<金屬基板的脫模處理步驟>

使用金屬基板 70 作為鑄模將其凹凸構造轉印到樹脂時，為提升樹脂的脫模的脫模性，亦可對金屬基板 70 進行脫模處理。脫模處理，一般係以降低表面能的處方，雖無特別限制，可舉將氟系的材料或矽膠樹脂等的脫模劑如圖

3(A)所示地塗層於金屬基板 70 的凹凸表面 70a，或以氟系矽烷偶合劑處理的方法，於表面成膜類鑽碳等。

<對金屬基板的樹脂層的轉印步驟>

藉由使用所得金屬基板 70，將金屬基板的凹凸構造(圖案)轉印至樹脂層 80 製造母板。該轉印處理的方法，如圖 3(B)所示，例如將硬化性樹脂塗佈於透明支持基板 90 上後，將金屬基板 70 的凹凸構造押付在樹脂層 80 使樹脂層 80 硬化。透明支持基板 90，可舉例如，由玻璃等的透明無機材料所組成的基材；聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、環烯烴聚合物(COP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)等的樹脂所組成的基材；於該等樹脂所組成的基材的表面形成由 SiN、SiO₂、SiC、SiO_xN_y、TiO₂、Al₂O₃ 等的無機物所組成的氣體阻障層而成之層積基材；交互層積由該等樹脂所組成的基材及該等無機物所組成的氣體阻礙層而成之層積基材。此外，透明支持基板的厚度，可為 1~500 μm 的範圍。

硬化性樹脂，可舉例如，環氧樹脂、丙烯酸樹脂、尿烷樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、聚酯樹脂、酚樹脂、架橋型液晶樹脂。硬化性樹脂的厚度，以 0.5~500 μm 的範圍為佳。厚度未滿上述下限，則形成於硬化樹脂層表面的凹凸的高度容易不充分，超過上述上限，則硬化時所產生的樹脂的體積變化的影響變大而有無法良好地形成的可能性。

塗佈硬化性樹脂的方法，可舉例如，旋轉塗佈法、噴

塗法、浸漬法、滴下法、凹版印刷法、網版印刷法、凸版印刷法、模具塗佈法、淋幕法、噴墨法、濺鍍法等各種塗層方法。再者使硬化性樹脂硬化的條件，雖依使用的樹脂的種類不同，例如，硬化溫度以室溫~250℃的範圍，硬化時間以0.5分鐘~3小時的範圍為佳。此外，亦可藉由照射如紫外線或電子線等的能量線硬化的方法，此時的照射量以 $20\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ 的範圍為佳。

接著，由硬化後的硬化樹脂層 80 取下金屬基板 70。取下金屬基板 70 的方法並不限定於機械剝離法，可採用任意已知方法。如圖 3(C)所示，可得具有於透明支持基板 90 上形成有凹凸之硬化樹脂層 90 之樹脂膜構造體 100。樹脂膜構造體 100，可直接使用作為繞射光柵。

以 BCP 法之基板的製造方法，不僅可製造設於有機電致發光元件之光取出口側之繞射光柵，亦可用於製造使用於各種裝置之具有微細圖案的光學零件。例如，可使用於線柵型偏振片、抗反射膜、或者製造藉由設於太陽電池的光電轉換面側而賦予光封閉於太陽電池內部的效果的光學元件。

如此地可得具有所期望圖案的樹脂膜構造體 100，惟將樹脂膜構造體 100 的反轉圖案使用於作為繞射光柵時，與使用經由上述的金屬基板的轉印步驟而得之樹脂膜構造體 100 作為母板，製作樹脂膜構造體 100 時同樣地，將硬化性樹脂層 82 如圖 3(D)所示塗佈於其他的透明支持基板 92 上，將樹脂膜構造體 100 押付在硬化性樹脂層 82 使硬

化性樹脂層 82 硬化。接著，藉由將樹脂膜構造體 100，由硬化的硬化性樹脂層 82 剝離，可得如圖 3(E)110 所示之其他的樹脂膜構造體之複製品 110。進一步，將複製品 110 作為母模，實施上述轉印步驟，製造複製品 110 的反轉圖案的複製品，亦可以反轉圖案的複製品作為母模，重複上述轉印步驟形成子複製品。

接著，說明進一步使用所得樹脂膜構造體 100 作為母模，製作由凝膠溶膠材料組成之具有凹凸之構造體（以下，適宜稱為「凝膠溶膠構造體」或稱為「凝膠溶膠材料基板」）之方法。使用凝膠溶膠材料形成具有凹凸圖案的基板的方法，主要具有：調製溶膠溶液的溶液調製步驟；在基板上塗佈調製之溶膠溶液的塗佈步驟；乾燥塗佈於基板的溶膠溶液的塗膜之乾燥步驟；轉押付形成有轉印圖案之鑄模之押付步驟；煅燒押付鑄模之塗膜之煅燒步驟；由鑄模剝離塗膜之剝離步驟；及煅燒塗膜之煅燒步驟。以下，依序說明各步驟。

為藉由凝膠溶膠法形成轉印圖案之塗膜，首先調製溶膠溶液（溶液調製步驟）。例如，於基板上，以凝膠溶膠法合成二氧化矽時，調製金屬烷氧基金屬（二氧化矽前驅物）之溶膠溶液。二氧化矽的前驅物，可舉四甲氧基矽烷（MTES）、四乙氧基矽烷（TEOS）、四異丙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丁氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、四第二丁氧基矽烷、四第三丁氧基矽烷等的四烷氧基金屬單體；甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、

異丙基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基甲矽烷、乙基三乙氧基甲矽烷、丙基三乙氧基甲矽烷、異丙基三乙氧基甲矽烷、苯基三乙氧基甲矽烷、甲基三丙氧基矽烷、乙基三丙氧基矽烷、丙基三丙氧基矽烷、異丙基三丙氧基矽烷、苯基三丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、丙基三異丙氧基矽烷、異丙基三異丙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷等的三烷氧基金屬單體；或將該等單體少量聚合之聚合物；對上述材料的一部分導入官能基或聚合物為特徵之複合材料等的金屬烷氧基金屬。再者，金屬乙醯醋酸酯、金屬羧酸酯、氧氯化物、氯化物或該等的混合物等，惟並非限定於該等。此外，金屬種，在 Si 之外，可舉 Ti、Sn、Al、Zn、Zr、In 等，或該等的混合物等，惟並非限定於該等。亦可使用適宜混合上述氧化金屬的前驅物者。

使用 TEOS 與 MTES 的混合物時，其混合比，可例如以莫耳 1：1。該溶膠溶液，可藉由進行水解及聚凝合反應生成非晶性二氧化矽。於合成條件，為調整溶液的 pH，可添加鹽酸等的酸或氨等的鹼。pH 以 4 以下或 10 以上為佳。此外，為進行水解，亦可加水。加入的水量，對金屬烷氧氯化物種，以莫耳比可為 1.5 倍以上。

溶劑，可舉例如甲醇、乙醇、異丙醇 (IPA)、丁醇等的醇類；己烷、庚烷、辛烷、癸烷、環己烷等的脂肪烴類；苯、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯等的芳香烴類；乙醚、四氫呋喃、二氧雜環乙烷等的醚類；丙酮、丁酮、異佛爾

酮、環己酮等的酮類；丁氧乙醚、己基氧乙醇、甲氧基-2-丙醇、苄基氧乙醇等的醚醇類；乙二醇、丙二醇等二醇類；乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、丙二醇單甲醚醋酸酯等的二醇醚類；醋酸乙酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯等的酯類、酚、氯酚等的酚；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等的醯胺類；氯仿、二氯甲烷、四氯乙烷、一氯苯、二氯苯等的鹵素系溶劑；2 硫化碳等的含雜元素化合物；水及該等的混合溶劑。特別是以乙醇及異丙醇為佳，此外，對該等混合水者亦佳。

添加劑，可使用調整黏度之聚乙二醇、聚環氧乙烷、羥丙基纖維素、聚乙烯醇或，溶液安定劑的三乙醇胺等的烷醇胺、乙醯丙酮等的 β -雙酮、 β -酮酯、甲醯胺、二甲基甲醯胺、二氧雜環乙烷等。

將如上所述地調製的溶膠溶液塗佈於基板上(塗佈步驟)。基板，可使用玻璃、石英、矽基板等的無機材料所組成的基板，或聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、環烯烴聚合物(COP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、聚亞醯胺(PI)、聚芳酯等的樹脂基板。基板可為透明亦可為不透明。只要可由該基板所得之凹凸圖案基板用於製造後述之有機電致發光元件，則基板以具備耐熱性、UV 光等的耐光性的基板為佳。由此觀點，基板，以玻璃、石英或矽基板等的無機材料所組成的基板更佳。於基板上，為提升密著性，亦可表面處理或設置易接著層，以防止水分或氧等的氣體的滲入

的目的，亦可設置氣體阻障層等。塗佈方法，可使用棒塗佈法、旋轉塗佈法、噴灑塗佈法、浸漬塗佈法、模具塗佈法、噴墨法等之任意塗佈方法，由可將溶膠溶液均勻地塗佈於相對較大面積的基板上，可於溶膠溶液凝膠化之前迅速地完成塗佈，則以棒塗佈法、模具塗佈法及旋轉塗佈法為佳。再者，由於在後面的步驟藉由凝膠溶膠材料層形成所期望的凹凸圖案，故基板表面(包含有表面處理或易接著層之情形)以平坦為佳，該基板本身並不具有所期望的凹凸圖案。

塗佈步驟之後，為使塗佈之塗膜(以下，亦適宜稱為「凝膠溶膠材料層」)中的溶劑蒸發，將基板保持於大氣中或減壓下(乾燥步驟)。接著，將樹脂膜構造體 100(鑄模)押付在塗膜(按壓步驟)。此時，可使用按壓輥輪將樹脂膜構造體 100 押付。於輥輪製程，與壓製式相比，由於鑄模與塗膜的接觸時間短，故具有可防止因鑄模、基板及設置基板的載台等的熱膨脹係數差而使圖案崩潰，因凝膠溶液中的溶劑突沸而在圖案中發生氣體的氣泡、殘留氣體痕，因與基板(塗膜)為線接觸，可使轉印壓力及剝離力較小，容易應付大面積化，按壓時不會咬入氣泡等的優點。此外，亦可在押付樹脂膜構造體 100 的同時加熱。

對塗膜(凝膠溶膠材料層)押付作為鑄模的樹脂膜構造體 100 之後，亦可對塗膜煨燒(煨燒步驟)。藉由煨燒使塗膜進行凝膠化，將圖案固化，在剝離的時不容易崩潰。進行煨燒時，於大氣中以 40~150℃ 的溫度加熱為佳。再者，

煨燒並不一定要進行。

由按壓步驟或煨燒步驟後的塗膜(凝膠溶膠材料層)剝離樹脂膜構造體 100。於按壓時使用輓輪，則相較於板狀鑄模剝離力較小，塗膜不會殘留於鑄模而容易地由塗膜剝離鑄模。

由基板的塗膜(凝膠溶膠材料層)剝離樹脂膜構造體 100 之後，將塗膜煨燒(煨燒步驟)。藉由煨燒使包含於構成塗膜的二氧化矽(非晶二氧化矽)中的氫氧基等脫離而使塗膜更堅固。煨燒，係以 200~1200℃ 的溫度進行 5 分鐘~6 小時左右為佳。藉此塗膜硬化得到具有對應樹脂膜構造體 100 的凹凸圖案的凹凸圖案膜的凝膠溶膠構造體(繞射光柵)，即於平坦的基板上直接形成具有不規則的凹凸圖案的凝膠溶膠材料層的凝膠溶膠構造體(繞射光柵)。此時，凝膠溶膠材料層的二氧化矽，按照燒成溫度，燒成時間成為非晶質或結晶質，或者非晶質與結晶質的混合狀態。

使用樹脂膜構造體 100 複製複製品 110(或凝膠溶膠構造體)時，或使用所得複製品 110(或凝膠溶膠構造體)進一步複製其他的複製品時，亦可於樹脂膜構造體 100 或複製品 110 的形成有凹凸圖案的面，藉由蒸鍍法或濺鍍法等的气相層積膜。藉由如此地層積膜，於其表面塗佈樹脂等進行轉印等時，可降低與該樹脂(例如 UV 硬化樹脂)之密著性，使母模容易剝下。此外，如此之蒸鍍膜，可舉例如，鋁、金、銀、鉑、鎳等的金屬、氧化鋁等的金屬氧化物。此外，如此之膜的厚度，以 5~500nm 為佳。如此之厚度，

未滿上述下限，則難以得到均勻的膜，充分地降低密著性的效果變弱，超過上述上限，則母模的形狀容易變鈍。樹脂膜構造體 100 或複製品 110 的硬化樹脂層係以 UV 硬化樹脂組成時，亦可於樹脂硬化後，再次，照射紫外光等，適宜進行後熟化。

此外，於圖 3(B)及(D)所示步驟，分別對透明支持基板 90、92 塗佈硬化性樹脂 80、82，惟亦可直接在母模的金屬基板 70 或硬化的樹脂層 80 的表面，塗佈硬化性樹脂，將硬化後取下者作為母模。或者，亦可取代於母模表面塗佈樹脂，對樹脂的塗膜押付母模，使該樹脂硬化而得之硬化樹脂的凹凸膜作為母模。

B. 以 BKL 法之基板的製造方法

BKL 法係如 WO2011/007878A1 所詳細地記載，包含：在於 70°C 以上的溫度條件下，於可藉由熱使體積變化的聚合物所組成的聚合物膜的表面形成蒸鍍膜之後，藉由將上述聚合物膜及上述蒸鍍膜冷卻，藉由褶皺於上述蒸鍍膜的表面形成凹凸的步驟（凹凸形狀形成步驟）；及將上述母模材料押付在上述蒸鍍膜上使之硬化之後，由上述蒸鍍膜取下母模材料得到母模的步驟（母模形成步驟）。

圖 5(A)~(D)係用於說明在於以 BKL 法的繞射光柵的製造方法的母模的製造方法之良好的一實施形態之示意圖。圖 5(A)係示意表示在於母模的製造方法於聚合物膜的表面形成蒸鍍膜的狀態的剖面圖；圖 5(B)係示意表示將聚合物膜及蒸鍍膜冷卻以褶皺在蒸鍍膜的表面形成凹凸的狀態的

剖面圖；圖 5(C)係示意表示使母模材料附著硬化於形成有凹凸的蒸鍍膜上的狀態的剖面圖；圖 5(D)係示意表示由蒸鍍膜取下硬化後的母模的狀態的剖面圖。

在於凹凸形狀形成步驟，首先，準備可藉由熱使體積變化的聚合物所組成的聚合物膜。可藉由熱使體積變化的聚合物，可適宜使用可藉由加熱或冷卻使體積變化者（例如，熱膨脹係數為 50ppm/K 以上者），但由於聚合物的熱膨脹係數與蒸鍍膜的熱膨脹係數差很大，且具有很高的柔軟性，容易在蒸鍍膜表面藉由褶皺形成凹凸的觀點，以矽膠系聚合物更佳，以含有聚二甲基矽氧烷的矽膠系聚合物特別佳。此外，如此地形成聚合物膜的方法，例如可採用旋轉塗佈法、浸漬法、滴下法、凹版印刷法、網版印刷法、凸版印刷法、模具塗佈法、淋幕法、噴墨法、噴塗法、濺鍍法、真空蒸鍍法等。再者，如此之聚合物膜的厚度，以 10~5000 μm 的範圍為佳，以 10~2000 μm 的範圍更佳。

在於凹凸形狀形成步驟，接著，以 70°C 以上的溫度條件下，於聚合物膜 27 的表面上形成蒸鍍膜 28（參照圖 5(A)）。形成蒸鍍膜 28 時的溫度需為 70°C 以上，惟以 90°C 以上更佳。上述未滿溫度 70°C，則無法在蒸鍍膜的表面藉由褶皺充份形成凹凸。形成蒸鍍膜 28 的方法，可適宜採用蒸鍍法、濺鍍法等習知的方法。該等方法之中，由可維持形成在聚合物膜表面上的凹凸的形狀的觀點，採用蒸鍍法為佳。此外，蒸鍍膜 28 的材質並無特別限定，可舉例如，鋁、金、銀、鉑、鎳等的金屬；氧化鋁等的金屬氧化物。

在於凹凸形狀形成步驟，接著，藉由冷卻聚合物膜 27 及蒸鍍膜 28，藉由褶皺於蒸鍍膜 28 的表面形成凹凸(參照圖 5(B))。如此地，由於聚合物膜 27 的熱膨脹係數與蒸鍍膜 28 的熱膨脹係數之間有所差距，故圖 5(A)所示聚合物膜 27 及蒸鍍膜 28 分別因熱而使體積變化，如圖 5(B)所示，可藉由褶皺於蒸鍍膜 28 的表面形成凹凸(所謂屈曲圖案或所謂塗林圖案)。此外，冷卻後的聚合物膜 27 及蒸鍍膜 28 的溫度以 40°C 以下為佳。冷卻後的聚合物膜 27 及蒸鍍膜 28 的溫度超過上述上限時，有難以藉由褶皺於蒸鍍膜的表面形成凹凸的趨勢。再者，冷卻聚合物膜 27 及蒸鍍膜 28 時的降溫速度以 1~80°C/分的範圍內為佳。上述降溫速度未滿上述下限，則凹凸有緩和的趨勢，另一方面，超過上述上限，則有容易在聚合物膜或蒸鍍膜的表面產生裂紋等的損傷的趨勢。

在於母模形成步驟，首先，如圖 5(C)所示，使母模材料 29 附著在蒸鍍膜 28 上硬化。如此之母模材料 29 並無特別限定，例如鎳、矽、碳化矽、鈿、玻璃碳、石英、二氧化矽等的無機物；矽酮系聚合物(矽橡膠)、聚胺酯橡膠、降冰片烯樹脂、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、液晶聚合物等的樹脂組成物。該等母模材料 29 之中，以成形性、細微形狀的追隨性、脫模的觀點，以矽酮系聚合物、鎳、矽、碳化矽、鈿、玻璃碳、石英、二氧化矽為佳，以矽酮系聚合物更佳，以含有聚二甲基矽氧烷的矽酮系聚合物特別佳。此外，如

此地地使母模材料 29 附著的方法，並無特別限定，可採用例如真空蒸鍍法；旋轉塗佈法、噴塗法、浸漬法、滴下法、凹版印刷法、網版印刷法、凸版印刷法、模具塗佈法、淋幕法、噴墨法、濺鍍法等之各種塗層方法。此外，使母模材料 29 硬化的條件，雖依使用的母模材料的種類而異，例如，硬化溫度以室溫~250°C 的範圍，硬化時間以 0.5 分鐘~3 小時的範圍為佳。此外，亦可藉由照射如紫外線或電子線等之能線使之硬化的方法，此時之照射量以 $20\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 的範圍為佳。

在於母模形成步驟，之後，如圖 5(D)所示，將硬化後的母模材料 29 由蒸鍍膜 28 取下得到母模 29。如此地將母模 29 由蒸鍍膜 28 取下的方法並無特別限定，可適宜採用習知的方法。

在於 BKL 法，亦可使用以聚合物膜得到的母模 29 反複上述凹凸形狀形成步驟及上述母模形成步驟。如此可使形成於母模表面的褶皺變深，可使形成於母模表面的凹凸的平均高度變大。

此外，亦可以於所得母模 29 的表面塗佈樹脂(用於母模材料的材料)使之硬化之後，將此取下者作為母模，再者，亦可取代於所得母模 29 表面塗佈樹脂，將上述母模 29 押付在樹脂的塗膜，以該樹脂硬化而得之硬化樹脂的凹凸膜作為母模。如此地，使凹凸反轉之樹脂膜亦可利用作為母模。

再者，亦可由母模 29 經由 1 以上個中間性母模，藉由

反覆凹凸的反轉及轉印製造最終的母模。如此之中間性母模，可利用如上所述適宜將凹凸構造反轉或轉印者。此外，如此地，反復凹凸的反轉及轉印製造母模時，在轉印母模的凹凸構造時，使用樹脂膜等的剝離困難的沒有柔軟性的基板(例如玻璃)時，為使凹凸構造的轉印構造容易，亦可經由一旦轉印到具有柔軟性的材料(例如塑膠膜或矽酮橡膠)，而有容易使凹凸構造(奇偶相合)與使用的母模相合的趨勢。此外，亦可對該等的中間性母模塗佈可藉由熱而體積會變化的聚合物，使之硬化而得之聚合物膜作為母模

29，進一步，反覆上述凹凸形狀形成步驟及上述母模形成步驟。此外，中間性母模係由 UV 硬化樹脂組成時，亦可於其製造時照射紫外光得到中間性母模後，再次照射紫外光進行後熟成。如此地，對由 UV 硬化樹脂組成的母模，再次，照射紫外光進行後熟成，可提升母模的架橋度，而有提升機械性強度及耐藥品性的趨勢。

此外，亦可對母模(包含中間性母模)，利用習知的方法施以鍍敷處理將母模金屬模具化。如此地藉由鍍敷化而金屬模具化，有可得機械性強度優良，可重複使用的母模的趨勢。藉由將如此地鍍敷化的母模使用於作為奈米壓印等的鑄模，可量產對硬化樹脂基板反覆轉印既定的凹凸圖案的樹脂基板。可用於如此之鍍敷化的材料，可舉鎳、銅、鐵、鎳鈷合金、鎳鐵合金等。再者，如此之鍍敷層的厚度，由機械性強度及製作金屬模具所需時間等的觀點，以 $50\ \mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 為佳。

然後，在於本發明，可將如此地實施 BKL 法所得之母模（母模 29，或使用以聚合物膜得到的母模 29 反覆上述凹凸形狀形成步驟及上述母模形成步驟所得之母模等），用於作為形成上述繞射光柵之母模。此外，亦可以與將上述 BCP 法所得之樹脂膜構造體，進一步用於作為母模製作由凝膠溶膠材料組成的具有凹凸的凝膠溶膠構造體同樣地，將實施 BKL 法所得之樹脂基板，進一步作為母模製做由凝膠溶膠材料組成的具有凹凸的凝膠溶膠構造體。

此外，亦可將 BKL 法所得之母模在於大氣壓下以 80~200°C 程度的溫度條件加熱 1~48 小時左右者，用於作為製造繞射光柵之母模。藉由如此地加熱母模，可得繞射光柵，特別是作為有機電致發光元件用的具有良好的凹凸構造的繞射光柵。

2. 基板的檢查步驟

以如上所述的 BCP 法或 BKL 法所得之基板（包含由凝膠溶膠材料形成的具有凹凸構造的基板），具有不規則的凹凸表面，說明檢查如此之基板的光學特性，特別是關於亮度暈的步驟（圖 1 的步驟 S2）。再者，亮度暈，可認為係因基板的凹凸的特定的間距的局部分佈、特定方向的凹凸的局部分佈、凹凸的深度的暈等所產生者。使用如圖 6 所示的裝置 200 觀測由具有不規則的凹凸表面的基板 100 的凹凸方面的散射光。裝置 200，具有：隔著既定的距離配置於地板面的一對黑色區塊 102 所組成的載台 104；於載台 104 的斜上方對載台中心對稱地配置之一對光源 122；於載台

104 的中心上方隔著既定距離配置的攝影元件 124；連接於攝影裝置 124 的影像處理裝置 126。光源 122，可使用可照射指向性高且照明既定寬度(面積)的光 122a 的任意光源。可使用例如，複數 LED 向一方陣列狀埋設的 LED 棒狀燈。攝影元件 124，只要可將由基板 100 的整個區域的散射光 2 維受光的像素的元件，可為任意的攝影元件，可良好地使用數位相機及二維色彩亮度計等。再者，在於攝影元件的像素數至少以 30 個以上為佳。影像處理裝置 126，係處理攝影元件 124 所擷取的像素數據的電腦。使用如此之裝置 200，以如下的順序觀測由基板 100 的凹凸表面 100a 的散射光。由觀測的散射光求亮度分佈。

將基板 100 使其凹凸表面 100a 朝上地配置於載台 104 上，對基板 100 的凹凸表面 100a，來自光源 122 的光由斜上方，例如，對基板 100 的凹凸表面 100a 的法線方向呈 80° 左右的入射角照射。由照射光的基板 100 的凹凸表面 100a，光向各種方向散射。於散射光亦包含由凹凸表面的繞射光。散射光之中，由基板 100 的凹凸表面 100a 的全部領域大致朝向法線方向的光，藉由攝影元件 124 受光。因此，在攝影元件 124 的視野之中，包含基板 100 的凹凸表面 100a 的邊端地對基板 100 配置攝影元件 124。將每個像素所感測的影像數據藉由影像處理裝置 126 處理，求對應於基板 100 的凹凸表面 100a 的 2 維位置的光強度。再者，在此係例示基板 100 對地板面平行地配置之圖，將基板以支持體等使之直立的狀態，或以某角度傾斜的狀態亦無妨。

在此，基板 100 的凹凸表面 100a 的凹凸，係如圖 7 所示的矩形的凹凸圖案，則依照布拉格的繞射條件發生繞射。使入射光與繞射光柵面的法線所成角(入射角)為 α ，繞射光與繞射光柵的法線所成角(繞射角)為 β ，則可成立以下的關係式。

$$d(\sin \alpha \pm \sin \beta) = m \lambda$$

或者

$$\sin \alpha \pm \sin \beta = Nm \lambda$$

在此， d 係繞射光柵的週期(間距)， N 係每 1mm 之溝條數， m 係繞射次數($m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$)， λ 係波長。

根據上述關係式， $m=0$ 的繞射光(0 次光)，無關於波長 λ 會正反射。因此，斜向入射的入射光的 0 次光，並不會朝向攝影元件 124 的方向，不會入射攝影元件 124。此外， $m \neq 0$ 時，滿足上述關係式的繞射角 β 則每波長 λ 不同，依繞射光柵的間距 d 與入射角 α 亦會變化。因此，依波長 λ 、入射角 α 、溝條數 N (或週期 d)有無法觀測到繞射光的情形。例如假定入射角 $\alpha = 80^\circ$ ，由溝條數 $N = 3000$ 條/mm ($d = 333\text{nm}$) 的繞射光柵的 +1 下繞射光($m = +1$)，則可知在於波長 $\lambda = 700\text{nm}$ ，成 $\sin \beta = 1.12$ ，無法得到繞射光。因此，可知在於圖 6 所示的裝置 200 的構成，以相對較淺的角度(即大的入射角)將光斜向入射，朝正面方向得到 1 下繞射光，基於上述關係式可知入射角 α 對繞射光柵的週期 d 的比有所限制。特別是，不產生較 1 次高冪次的繞射($\pm 2, \pm 3, \dots$)，使繞射效率高的 1 次繞射光引入在於基板的法線

方向的攝影元件的理由，使用光柵的週期與同程度的波長，具體而言，使用繞射光柵的週期 d 的 0.5 到 2.0 倍的波長 λ ($0.5d \leq \lambda \leq 2.0d$)，特別是 0.5 到 1.5 倍的波長 λ ($0.5d \leq \lambda \leq 1.5d$) 的光為佳。檢查光不是單一波長，而具有波長域時， λ 係中心波長的意思。

另一方面，關於入射角，例如，研究將本發明之對象的具有不規則凹凸表面的基板，適用於有機電致發光元件之情形。將如此之具有不規則凹凸構造的基板，用於有機電致發光的時，不規則的凹凸表面的凹凸間距，由發明者們的實驗已知以 100nm~600nm 為佳，特別是以 150nm~600nm 為佳(參照例如 W02011/007878A1)。對具有間距為 150nm~600nm 的不規則凹凸表面的基板，使用例如波長 470nm 的光作為光源時，入射角 α ，由發明者的實驗瞭解以 $30^\circ < \alpha < 90^\circ$ 為佳，以 $60^\circ < \alpha < 85^\circ$ 更佳。入射角未滿 30° ，則由於繞射效率低，而亮度下降，故無法明顯地觀察到亮度暈。此外，可均勻地照射光的面積變窄而可評估的區域亦變窄，並且有正反射光進入攝影元件之虞等的問題。以繞射效率及亮度暈的點，入射角 α 的下限以 60° 更佳。另一方面，入射角 α 超過 90° ，則照射到基板背，使反射光量下降。金屬板等的不透明體，則觀察本身變的不可能。此外，入射角 α 超過 85° ，則即使使用高指向性的光源，亦無法有效地照射樣品表面，進入攝影元件的光量不充分。

3. 判定步驟

接著，基於以上的檢查步驟所得之結果，評估・判定

基板是否具有均勻的亮度分佈(圖 1 的步驟 S3)。以下，說明關於在攝影元件使用數位相機時的評估判定方法。由上述檢查步驟所得之攝影元件的各像素的輸出讀取像素值。像素值係各像素的散射(繞射)光的強度或亮度。關於基板的凹凸表面整個區域的像素值，求最大值、最小值及平均值。判斷最大值、最小值及平均值是否在所期望的容許範圍內。此外，判斷關於其強度分佈是否在所期望的範圍。例如，求最大值對最小值的比，可根據最大值/最小值的大小判定亮度暈。在於本發明的基板及於該基板保持其凹凸地層積電極與有機層的本發明的有機電致發光元件，本發明者發現，上述像素值的最大值/最小值在 1.5 以上，則該有機電致發光元件的發光的均勻性明顯地惡化，即亮度暈超過容許範圍。使用如此之有機電致發光元件的照明及顯示器等不適合作為產品。惟可按照亮度暈的容許限度，即所要求的亮度均勻性及用途，設定上述像素值的最大值/最小值作為限值。或者，亦可將散射強度差(散射強度的離散)以下式表示，藉由與預先設定之值比較而判定。

$$\text{散射強度差} = (\text{最大值} - \text{最小值}) / (\text{最大值} + \text{最小值}) \times 100$$

關於平均像素值，可以如下的方法評估。關於測定之像素值進行灰階轉換處理。關於攝影影像上的既定的方向(X 或 Y 方向)的直線上的各像素的像素值，藉由求灰階的像素值，求該直線上的散射光光度的(剖面)輪廓。為使亮度暈的評估容易，攝影元件可記錄的最大像素值(一般的數位相機則 255)為 MAX 時，在於上述直線上的像素值(灰階

後)的平均值(像素平均值),以 $0.2\text{MAX}\sim 0.8\text{MAX}$ 為佳。

在於上述評估及判定步驟,最大值對最小值的比,散射強度差、或平均像素值,被判定在所期望的範圍內時,使用該基板依照後述的製程製造有機電致發光元件。散射強度差與平均像素值判定在所期望的範圍以外時,進行後處理(圖 1 的步驟 S5)。於後處理,分析基板的缺陷(亮度暈)係來自於垃圾、缺陷、週期性誤差、隨機誤差分析。起因於垃圾等的附著物之情形,則對基板使用加壓空氣吹走附著物等進行修復,之後,再次進行上述檢查。再者,將上述檢查,對複數基板以連續式或批次式進行時,可設置基於檢查結果,辨別最大值對最小值的比、散射強度差、或平均像素值在於所望的範圍內者與範圍外者之步驟。關於在範圍內者,例如,可供給有機電致發光元件等的製造線依序製造有機電致發光元件。關於在範圍外者,可匯總進行缺陷分析或廢棄。

<有機電致發光元件的製造方法>

接著,使用於 BCP 法及 BKL 法所例示的方法所得之樹脂膜基板(或是,以玻璃基板或凝膠溶膠材料形成凹凸的基板)之中,使用於上述判定步驟合格的基板製造有機電致發光元件。該製造方法之中,參照圖 8 說明關於由樹脂膜基板組成的繞射光柵。

首先,如圖 8 所示,於樹脂膜 100(基板)之樹脂層 80(參照圖 3(C))上,將以符號 3 表示的透明電極,維持形成於樹脂 80 表面之凹凸構造地層積。透明電極 3 的材料,可使

用例如，氧化銦、氧化鋅、氧化錫及該等的複合體之銦錫氧化物(ITO)、金、鉑、銀、銅。該等之中，由透明性及導電性的觀點，以 ITO 為佳。透明電極 3 的厚度，以 20~500nm 的範圍為佳。厚度，未滿上述下限，則導電性容易不充分，超過上述上限，則透明性不充分而有難以充分地將發光的電致發光光向外部取出的可能性。層積透明電極 3 的方法，可適宜採用蒸鍍法、濺鍍法等之習知方法。該等方法之中，由提升密著性的觀點，以濺鍍法為佳。再者，亦可在樹脂層 80 上設置透明電極 3 之前，於樹脂膜 100 的樹脂層 80 的相反側黏貼玻璃基板。

接著，在透明電極 3 上，將圖 8 所示符號 4 表示的有機層，維持形成於樹脂 80 表面上的凹凸形狀地層積。如此之有機層 4，只要是可用於有機電致發光元件之有機層者即可，並無特別限制，可適宜利用習知之有機層。此外，如此之有機層 4，亦可為層積各種有機膜之層積體，例如，可為如圖 8 所示，由正極緩衝層 11、電洞傳輸層 12 及電子傳輸層 13 所組成的層積體。在此，正極緩衝層 11 的材料，可舉例如，銅酞菁、PEDOT 等。此外，電洞傳輸層 12 的材料，可舉例如三苯胺、三苯二胺衍生物(TPD)、聯苯胺、吡唑、苯乙烯胺、脞、三苯甲烷、咪唑等的衍生物。再者，電子傳輸層 13 的材料，可舉例如，鋁喹啉錯合物(Alq)、二氮雜菲衍生物、噁唑衍生物、三唑衍生物、聚苯基喹喔啉衍生物、矽雜環戊二烯衍生物。此外，如此之有機層 4，亦可為例如，由三苯胺衍生物所組成的電洞注入層，與蔥

等的螢光性有機固體所組成的發光層的層積體，或由如此之發光層與芘衍生物所組成的電子注入層的層積體，或該等電洞注入層、發光層及電子注入層的層積體。

有機層 4，亦可係由電洞傳輸層、發光層及電子傳輸層所組成的層積體。此時，電洞傳輸層的材料，可舉酞菁衍生物、萘酞菁衍生物、紫質衍生物、N,N'-雙(3-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(TPD)或 4,4'-雙[N-(萘基)-N-苯基胺基]聯苯(α -NPD)等的芳香族二胺化合物、噁唑、噁二唑、三唑、咪唑、咪唑烷酮、二苯乙烯衍生物、吡唑啉衍生物、四氫咪唑、聚芳烷、丁二烯、4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)N-苯基胺基)三苯胺(m-MTDATA)，並非限定於該等。

此外，發光層，係為使透明電極所注入的電洞與金屬電極所注入的電子再結合而發光所設置，可使用於作為發光層的材料，可使用蔥、萘、芘、四環素、暈苯、芘、萘芘、鄰苯芘、聯苯丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素、噁二唑、雙苯並噁唑啉、雙苯乙烯、環戊二烯、鋁喹啉錯合物(Alq3)等的有機金屬錯合物、三-(p-三聯苯-4-基)胺、1-芳基-2,5-二(2-噁吩基)吡咯衍生物、吡喃、喹吖啶酮、紅螢烯、二苯乙烯衍生物、二苯乙烯亞芳基衍生物、二苯乙烯胺衍生物、及各種螢光色素等。此外，適宜混合選自由該等化合物之中的發光材料亦佳。此外，亦可適宜使用由旋轉多重態顯示發光的材料系，例如產生磷光發光的磷光發光材料，及於分子內的一部分具有由該等組成的部位

的化合物。再者，上述磷光發光材料包含銨等的重金屬為佳。

亦可將上述發光材料作為客體對載子遷移率高的主體材料摻雜，利用偶極-偶極交互作用(福斯特(Förster)機構)、電子交換交互作用(德克斯特(dexter)機構)發光。此外，電子傳輸層的材料，可舉硝基取代芴衍生物、聯苯醌衍生物、硫代吡喃二氧化物衍生物、萘芘等的多環四羧酸酐、碳二亞胺、亞芴基甲烷衍生物、蔥醌二甲烷衍生物、及蔥酮衍生物、噁二唑衍生物、鋁喹啉錯合物(Alq_3)等的有機金屬錯合物等。再者，在於上述噁二唑衍生物，於噁二唑環的氧原子以硫原子取代的硫代噁二唑衍生物、已知作為拉電子基的具有喹啉環的喹啉衍生物，亦可用於作為電子運輸材料。再者，亦可使用將該等材料導入高分子鏈，或將該等材料作為高分子的主鏈的高分子材料。再者，電洞傳輸層或電子傳輸層亦可兼任發光層的作用。此時，透明電極與後述之金屬電極之間的有機層成為 2 層。

再者，由對如此之有機層 4 的電荷注入或電洞注入較容易的觀點，亦可於透明電極 3 上或有機層 4 上，設置氟化鋰(LiF)、 Li_2O_3 等的金屬氟化物、Ca、Ba、Cs 等的活性高的鹼土金屬、有機絕緣材料等所組成的層。

有機層 4 係由正極緩衝層 11、電洞傳輸層 12、及電子傳輸層 13 所組成的層積體時，由維持形成於硬化樹脂層表面的凹凸形狀的觀點，正極緩衝層 11、電洞傳輸層 12 及電子傳輸層 13 的厚度，分別以 1~50nm 的範圍、5~200nm

的範圍及 5~200nm 的範圍為佳。此外，有機層 4，係由電洞傳輸層、發光層及電子傳輸層所組成的層積體時，電洞傳輸層、發光層及電子傳輸層的厚度，分別以 1~200nm 的範圍、5~100nm 的範圍及 5~200nm 的範圍為佳。層積有機層 4 的方法，可適宜採用蒸鍍法、濺鍍法、模具塗佈法等習知的方法。該等方法之中，由維持形成於樹脂 80 表面上的凹凸形狀的觀點，以蒸鍍法為佳。

在於有機電致發光元件形成步驟，接著，如圖 8 所示，於有機層 4 上將以符號 5 表示的金屬電極，以維持形成於樹脂 80 的表面的凹凸形狀地層積。金屬電極 5 的材料，可適宜使用工作函數小的物質，並無特別限定，可舉例如，鋁、MgAg、MgIn、AlLi。此外，金屬電極 5 的厚度，以 50~500nm 的範圍為佳。厚度未滿上述下限，則導電性容易下降，超過上述上限，則有難以維持凹凸形狀的可能性。金屬電極 5，可採用蒸鍍法、濺鍍法等習知方法層積。該等方法之中，由維持形成於樹脂 80 表面的凹凸構造的觀點，以蒸鍍法為佳。如此，可得如圖 8 所示構造之有機電致發光元件 400。

由於以 BCP 法製造的基材 100 上面的樹脂 80 具有山形構造，故透明電極 3、有機層 4 及金屬電極 5，容易分別維持樹脂 80 的山形構造地層積，可充分抑制有機層 4 所產生光在於各界面全反射而在元件的內部反覆地多重反射。此外，亦可將在於透明支持基板與空氣的界面全反射的光，藉由繞射效果使之再出射。再者，由於透明電極 3、有機

層 4 及金屬電極 5 容易成為與形成在樹脂層 80 表面的山型構造相同的構造，結果，透明電極 3 與金屬電極 5 的電極之間距部分會變短。因此，相較於透明電極 3 與金屬電極 5 的電極間距離均一者，在施加電壓時可期待電場強度的增加，亦可提升有機電致發光元件的發光效率。

在於依照本發明的基板的製造方法製造的繞射光柵(基板)及包含其之有機電致發光元件，形成於繞射光柵的表面(硬化之硬化性樹脂表面)之凹凸的平均高度，如上所述，以 5~200nm 的範圍為佳，以 20~200nm 的範圍更佳，進一步以 50~150nm 的範圍為佳。

在於依照本發明所製造的繞射光柵(基板)及包含其之有機電致發光元件，形成於繞射光柵的表面(硬化之硬化性樹脂表面)之凹凸的平均間距，如上所述，以 100~600nm 的範圍為佳，以 200~600nm 的範圍更佳。

以下，以實施例及比較例，具體說明本發明，惟本發明不應受限於該等實施例。

<實施例 1>

於該實施例，使用 BCP 法製造具有凹凸表面的基板，接著，使用製造的基板製造有機電致發光元件。首先，準備如下由聚苯乙烯(以下，適宜簡稱為「PS」)，及聚甲基丙烯酸甲酯(以下，適宜簡稱為「PMMA」)所組成之 Polymer Source 公司製的嵌段共聚物。

PS 段的 $M_n=868,000$ ，

PMMA 段的 $M_n=857,000$ ，

嵌段共聚物的 $M_n=1,725,000$ ，

PS 段與 PMMA 段的體積比 (PS : PMMA)=53:47，

分子量分佈 (M_w/M_n)=1.30，

PS 段的 $T_g=96^\circ\text{C}$ ，

PMMA 段的 $T_g=110^\circ\text{C}$

在於嵌段共聚物之第 1 及第 2 聚合物段的體積比 (第 1 聚合物段 : 第 2 聚合物段)，係以聚苯乙烯的密度為 1.05g/cm^3 ，聚甲基丙烯酸甲酯的密度為 1.19g/cm^3 計算。聚合物段或聚合物的數目平均分子量 (M_n) 及重量平均分子量 (M_w)，係使用凝膠滲透層析 (TOSO(股)製，型號「GPC-8020」，串聯 TSK-GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000 及 SuperH4000) 測定。聚合物段的玻璃轉移點 (T_g) 係使用示差掃描熱量計 (Perkin-Elmer 公司製，產品名「DSC7」)，對 $0\sim 200^\circ\text{C}$ 的溫度範圍，以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速度升溫測定。聚苯乙烯及聚甲基丙烯酸甲酯的溶解度參數分別係 9.0 及 9.3 (參照化學手冊 應用篇 修定 2 版)。

對該嵌段共聚物 150mg 及作為聚環乙烷 38mg 之東京化成製聚乙二醇 4,000 ($M_w=3000$ ， $M_w/M_n=1.10$)，加入甲苯使總量成 10g 地溶解之。將該溶液以孔徑 $0.5\mu\text{m}$ 的膜過濾器過濾得到嵌段共聚物溶液。將所得嵌段共聚物溶液，於作為基材之聚苯硫醚膜 (TORAY(股)製) 上，以旋轉塗佈以 200~250nm 的膜厚塗佈。旋轉塗佈，係以旋轉速度 500rpm 進行 10 秒之後，接著以 800rpm 進行 30 秒。將以旋轉塗佈塗佈之薄膜於室溫放置 10 分鐘進行乾燥。

接著，將形成薄膜之基板，於 170°C 的烘箱中加熱 5 小時(第 1 退火處理)。於加熱後的薄膜表面，可觀察到凹凸，可知構成薄膜之嵌段共聚物有微層分離(參照圖 2(B))。

將如上所述加熱之薄膜，以如下做蝕刻處理，將基材上的 PMMA 選擇去除分解。對薄膜，使用高壓水銀燈以 30J/cm² 的照射強度照射紫外線。接著，將薄膜浸漬於醋酸中，以去離子水清洗之後，乾燥。結果，於基板上形成明顯較藉由上述加熱處理所顯現於膜表面的凹凸更深的凹凸圖案(參照圖 2(C))。

接著，為使藉由蝕刻處理形成的凹凸圖案變形為山形構造(山形化處理)，將基材於 140°C 的烘箱中進行加熱處理 1 小時(第 2 退火處理)(參照圖 2(D))。

於上述山形化處理的薄膜的表面，藉由濺鍍，形成 10nm 程度薄的鎳層作為電流種子層(參照圖 2(E))。接著，將該附有薄膜之基材放入磺胺酸鎳浴中，以溫度 50°C，電鑄(最大電流密度 0.05A/cm²)處理使鎳析出到厚度 250 μm(參照圖 2(F))。由如此所得之鎳電鑄體機械性的剝離附有薄膜之基材(參照圖 2(G))。接著，將鎳電鑄體浸漬於日本西碧化學製的客美奏 2303 中，以 50°C 邊攪拌清洗 2 小時。之後，藉由反覆 3 次對鎳電鑄體塗佈丙烯酸系 UV 硬化樹脂使之硬化、剝離，去除附著於電鑄體表面的一部分聚合物成分(參照圖 2(H))。

接著，將鎳電鑄體浸漬於大金化成品銷售公司製 HD-2101TH 約 1 分鐘，乾燥之後，靜置一晚。第二天，將

鎳電鑄體，進漬於大金化成成品銷售公司製 HDTH 約 1 分鐘，進行超音波處理清洗。如此地得到脫模處理的鎳鑄模(鎳基板)(參照圖 3(A))。

接著，於 PET 基板(東洋紡製，Cosmo Shine A-4100)上，塗佈氟系 UV 硬化性樹脂，藉由邊以鎳鑄模押付，將紫外線以 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射使氟系 UV 硬化性樹脂硬化(參照圖 3(B))。樹脂硬化之後，鎳鑄模由硬化之樹脂剝離(參照圖 3(C))。如此地得到由轉印鎳鑄模的表面形狀的附有樹脂膜的 PET 基板所組成的繞射光柵。

關於該繞射光柵，使用原子力顯微鏡(SII nanotechnology 公司製的附有環境控制單元的掃描式探針顯微鏡「NanonaviII 工作站/E-sweep」)得到樹脂表面的凹凸形狀的分析影像。原子力顯微鏡的分析條件，如下所示。

測定模式：動態力模式

探針：SI-DF40(材質：Si、臂寬： $40\mu\text{m}$ 、探針尖端直徑： 10nm)

測定氣氛：大氣中

測定溫度： 25°C 。

將所得繞射光柵的樹脂表面的凹凸分析影像示於圖 9。

<凹凸的平均高度>

測定於繞射光柵的任意位置之 $3\mu\text{m}$ 四方(長 $3\mu\text{m}$ 、寬 $3\mu\text{m}$)的測定區域，如上所述求得凹凸分析影像。測定 100 點以上在於該凹凸分析影像中，任意的凹部及凸部的深度

方向的距離，算出其平均作為凹凸的平均高度(深度)。於此例所得之分析影像，凹凸圖案的平均高度為 62nm。

<傅立葉轉換圖像>

測定於繞射光柵的任意 $3\mu\text{m}$ 四方(長 $3\mu\text{m}$ 、寬 $3\mu\text{m}$) 的測定區域，如上所述求得凹凸分析影像。對於所得凹凸分析影像，施以包含 1 次傾斜修正的平坦化處理之後，藉由施以 2 維高速傅立葉轉換處理得到傅立葉轉換圖像。將所得之傅立葉轉換圖像示於圖 10。由圖 10 所示結果亦可明顯地確認，傅立葉轉換圖像係以波數的絕對值為 $0\mu\text{m}^{-1}$ 之原點為大致中心之圓形圖樣，且上述圓形圖樣存在於波數絕對值在 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下的範圍內的區域內。

再者，傅立葉轉換圖像的圓形圖樣，係在於傅立葉轉換圖像藉由亮點的集合而被觀測的圖樣。在此所說「圓形」，係亮點所集合的圖樣看起來像大致圓形的形狀，亦包含看起來外形的一部分成為凸狀或凹狀的概念。亮點集合的圖樣亦有看起來像大致圓環狀，此時，以「圓環狀」表現。再者，「圓環類」，亦包含環的外側的圓或內側的圓的形狀看起來像大致圓形的形狀者，且所關環的外側的圓與內側的圓的外形的一部分看起來像凸狀或凹狀者之概念。此外，所謂「圓狀或圓環狀的圖樣存在於波數的絕對值為 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下(以 $1.25\sim 10\mu\text{m}^{-1}$ 更佳、進一步以 $1.25\sim 5\mu\text{m}^{-1}$ 為佳)的範圍內的區域內」，係指構成傅立葉轉換圖像的亮點中的 30%以上(以 50%以上更佳，進一步以 80%以上為佳，以 90%以上特別佳)的輝點存在於波數的絕

對值在 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下 (以 $1.25 \sim 10 \mu\text{m}^{-1}$ 更佳、進一步以 $1.25 \sim 5 \mu\text{m}^{-1}$ 為佳) 的範圍內的區域內。再者，關於凹凸構造的圖案與傅立葉轉換圖像的關係，已知如下。於凹凸構造本身沒有間距分佈或指向性時，傅立葉轉換圖像亦顯現隨機的圖案 (沒有圖樣)，然而凹凸構造在 XY 方向全體為等向但有樹脂分佈時，顯現圓或圓環狀的傅立葉轉換圖像。此外，凹凸構造具有單一間距時，顯現於傅立葉轉換圖像的圓環有變銳利的傾向。

上述凹凸分析影像的 2 維高速傅立葉轉換處理，可使用具備 2 維高速傅立葉轉換處理軟體的電腦的電子影像處理而容易地進行。

影像分析所得傅立葉轉換圖像的結果，波數 $2.38 \mu\text{m}^{-1}$ 最強。即，平均間距為 420nm 。平均間距可如下求得。關於傅立葉轉換圖像的各點，求由傅立葉轉換圖像的原點的距離 (單位： μm^{-1}) 與強度。接著，對於在相同距離的點求強度的平均值。將如以上，求得之傅立葉轉換圖像的原點的距離與強度的平均值的關係繪圖，藉由樣條函數施以擬合，強度成為波峰的波數作為平均波數 (μm^{-1})。關於平均間距，以其他的方法，例如以測定繞射光柵的任意的 $3 \mu\text{m}$ 四方 (長 $3 \mu\text{m}$ 、寬 $3 \mu\text{m}$) 的測定領域，求凹凸分析影像，測定 100 點以上該凹凸分析影像中的任意相鄰凸部或相鄰凹部的間隔，算出其平均求凹凸的平均間距等的方法計算亦無妨。

關於如述所得之基板，將圖 6 所示裝置設置於暗房

內，以如下條件觀測基板的散射光強度分佈。載台裝置 104 的一對黑色長方體狀區塊的高度為 40mm、黑色區塊的距離為 27mm。基板係設置 30mm×30mm 的正方形的基板。由地面的高度 160mm 的位置設置發光中心波長 470nm，發光部面積 119mm×160mm 的一對高指向性 LED 棒狀照明 (CCS 株式會社製 LDL2-119×16BL)。LED 棒狀照明係由水平向地面傾斜 10° 的狀態設置，2 條 LED 棒狀照明的距離成 307mm。使用數位相機作為攝影元件 124，設置在由基板表面距離 770mm 的位置。使 LED 照明以最大輸出 (各 5.7W) 發光進行攝影。數位相機的型式及拍攝條件如下所示。

照相機：Canon EOS Kiss X3，

鏡頭：EF-S18-55mm F3.5-5.6 IS，

快門速度：1/100 秒，

ISO 感度：3200，

光圈：F5.6，

白平衡：標準，

圖片樣式：標準，

像素值 0-255。

對所得來自數位相機的影像抽出藍色的像素值，將該像素值以灰階表示。此外，如圖 11(A)所示，僅抽出在於影像的 Y 方向的大致中心位置之延在於 X 方向的直線 L1 上的像素值，輸出對 X 方向的像素位置的像素值的輪廓。再者，剖面輪廓僅輸出作為後述的有機電致發光元件而元件化的部分 (圖 11(A) 虛線框內)。將所得對 X 方向的像素位

置的像素值的輪廓示於圖 11(B)。平均像素值為 113，最大像素值為 128，最小像素值為 100。藉由該等值，最大像素值/最小像素值為 1.28，可知未滿判定基準值的 1.5。

接著，於所得繞射光柵的樹脂層上，將透明電極(ITO，厚度：120nm)以濺鍍法，將電洞傳輸層[N,N'-聯苯-NN'-雙(3-甲基苯基)-1,1'-聯苯-4,4'-二胺，厚度：40nm]、電子傳輸層(8-羥基喹啉鋁厚度：30nm)、氟化鋰層(厚度：1.5nm)及金屬電極(鋁，厚度：150nm)，以維持形成於硬化樹脂層的表面的凹凸形狀地分別以蒸鍍法層積，得到有機電致發光元件。於所得有機電致發光元件的金屬電極側施加負的，於透明電極側施加正的電壓地連接直流電源，施加 3V 的電壓，以數位相機攝影發光狀態。有機電致發光元件的發光係以 520nm 為中心波長的發光。以數位相機的拍攝條件，除快門速度變更為 1/1600 以外，以與上述基板的拍攝條件相同。

關於所得之數位相機的影像，抽出綠色的像素值，將該像素值以灰階表示。如圖 12(A)所示，僅抽出在於影像的 Y 方向的大致中心位置的延在於 X 方向的直線 L1(與基板上的直線 L1 相同位置)上的像素值，輸出對 X 方向的像素位置的像素值的輪廓。將所得 X 方向的像素位置的像素值的輪廓示於圖 12(B)。平均像素值為 99，最大像素值為 105，最小像素值為 89。由該等值，最大像素值/最小像素值為 1.18，可知未滿判定基準值的 1.5。此外，圖 12(B)的輪廓大致與圖 11(B)的輪廓的傾向一致，可知基板的散

射光的分佈反映有機電致發光元件的散射光分佈。由此可知，在於有機電致發光元件的製造製程，於檢查完成之有機電致發光元件的亮度暈之前，藉由檢查及評估繞射光柵基板的散射光，即可預先把握有機電致發光元件的發光特性(亮度暈)。如此地，藉由將有機電致發光元件及用於其之具有不規則的凹凸表面的基板的亮度暈的特性相關聯，可以高的產率製造有機電致發光元件。特別是，在於基板的製造階段，即可預測完成品的亮度暈的發生及評估完成品，故可去除亮度暈的判定為不合格的基板，僅使用合格的基板，可更加確實地製造具有均勻的照度的有機電致發光元件。

<實施例 2>

於該實施例，使用 BKL 法製造具有凹凸表面的基板，接著，使用製造的基板製造有機電致發光元件。首先，於基材(材質：玻璃、大小：20mm×12mm)上，將矽酮系聚合物[矽酮橡膠(Wacker Chemi 公司製，產品名「Elastosil RT601」)90 質量%與硬化劑 10 質量%的混合樹脂組成物，以旋轉塗佈法塗佈，以 100°C 加熱 1 小時使之硬化形成矽酮系聚合物膜。

接著，於矽酮系聚合物膜上，藉由蒸鍍法，以溫度 100°C，壓力 1×10^{-3} Pa 的條件下，形成鋁蒸鍍膜(厚度：10nm)，之後，花 30 分鐘，冷卻至室溫(25°C)之後，將壓力恢復到大氣壓(1.013×10^5 Pa)。形成於矽酮系聚合物膜上的鋁蒸鍍膜的表面形成有凹凸。接著，於鋁蒸鍍膜上，將矽酮系聚

合物 [矽酮橡膠 (Wacker Chemi 公司製，產品名「Elastosil RT601」)90 質量%與硬化劑 10 質量%的混合樹脂組成物，以滴下法塗佈，以 100°C 加熱 1 小時，使之硬化後，由鋁蒸鍍膜取下得到母模 (M-1B)。

於所得母模 (M-1B) 上，藉由蒸鍍法，以溫度 100°C，壓力 1×10^{-3} Pa 的條件下，形成鋁蒸鍍膜 (厚度：10nm)，之後，花 30 分鐘，冷卻至室溫 (25°C) 之後，將壓力恢復到大氣壓 (1.013×10^5 Pa)。形成於母模 (M-1B) 上的鋁蒸鍍膜的表面形成有凹凸。接著，於鋁蒸鍍膜上，將矽酮系聚合物 [矽酮橡膠 (Wacker Chemi 公司製，產品名「Elastosil RT601」)90 質量%與硬化劑 10 質量%的混合樹脂組成物，以滴下法塗佈，以 100°C 加熱 1 小時，使之硬化後，由鋁蒸鍍膜取下得到母模 (M-2B)。再者，於所得母模 (M-2B) 上，藉由蒸鍍法，以溫度 100°C，壓力 1×10^{-3} Pa 的條件下，形成鋁蒸鍍膜 (厚度：10nm)，之後，花 30 分鐘，冷卻至室溫 (25°C) 之後，將壓力恢復到大氣壓 (1.013×10^5 Pa)。形成於母模 (M-2B) 上的鋁蒸鍍膜的表面形成有凹凸。接著，於鋁蒸鍍膜上，將矽酮系聚合物 [矽酮橡膠 (Wacker Chemi 公司製，產品名「Elastosil RT601」)90 質量%與硬化劑 10 質量%的混合樹脂組成物，以滴下法塗佈，以 100°C 加熱 1 小時，使之硬化後，由鋁蒸鍍膜取下得到母模 (M-3B)。

(i) 製作繞射光柵

準備 50mm×50mm 的玻璃基板 (Matsunami 公司製，產品名「Micro slide glass」) 及硬化性樹脂 (Norland Optical

Adhesive 公司製，產品名「NOA 61」)，於玻璃基板上塗佈硬化性樹脂，之後，藉由步進重複模式，將母模(M-3B)，於縱、橫方向分別各 2 次邊押付硬化性樹脂 2' 照射 1 小時紫外線使之硬化，得到於玻璃基板 1 的大致中央部的 40mm×24mm 的區域形成凹凸之硬化樹脂層 2 之繞射光柵。該製程的詳細情況，可參照例如，谷口淳著，初學者手冊 38「第一次的奈米壓印技術」興業調查會 p51。對如此所得之繞射光柵的樹脂表面，藉由使用於實施例 1 之原子力顯微鏡求得凹凸分析影像，如圖 13 所示。以原子力顯微鏡之觀測及分析條件與實施例 1 相同。

<凹凸的平均高度>

測定繞射光柵的任意的 $3\mu\text{m}$ 四方(長 $3\mu\text{m}$ 、寬 $3\mu\text{m}$) 的測定領域，如上所述地求凹凸分析影像。測定 100 點以上在於該凹凸分析影像中的任意凹部或凸部的深度方向的距離，算出其平均求凹凸的平均高度(深度)。由此例所得之分析影像之凹凸圖案的平均高度為 35nm。

<傅立葉轉換圖像>

測定於繞射光柵的任意 $3\mu\text{m}$ 四方(長 $3\mu\text{m}$ 、寬 $3\mu\text{m}$) 的測定區域，如上所述求得凹凸分析影像。對於所得凹凸分析影像，施以包含 1 次傾斜修正的平坦化處理之後，藉由施以 2 維高速傅立葉轉換處理得到傅立葉轉換圖像。將所得之傅立葉轉換圖像示於圖 14。由圖 14 所示結果亦可明顯地確認，傅立葉轉換圖像係以波數的絕對值為 $0\mu\text{m}^{-1}$ 之原點為大致中心之圓形圖樣，且上述圓形圖樣存在於波

數絕對值在 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下的範圍內的區域內。

將所得傅立葉轉換圖像，影像分析的結果，波數以 $2.67 \mu\text{m}^{-1}$ 最強。即，平均間距為 375nm。

對如上述所得基板，除玻璃基板的尺寸不同之外，以與實施例 1 相同的條件，使用圖 6 所示的裝置觀測基板的散射光強度分佈。再者，玻璃係以形成有凹凸的區域的中心與攝影區域的中心一致地配置。使用的數位相機及拍攝條件與實施例 1 相同條件。

對所得來自數位相機的影像抽出藍色的像素值，將該像素值以灰階表示。此外，如圖 15(A)所示，僅抽出在於影像的 Y 方向的大致中心位置之延在於 X 方向的直線 L2 上的像素值，輸出對 X 方向的像素位置的像素值的輪廓。再者，圖 15(A)係僅表示後述之元件化作為有機電致發光元件之部分之圖像。將所得對 X 方向的像素位置的像素值的輪廓示於圖 15(B)。平均像素值為 118，最大像素值為 149，最小像素值為 69。藉由該等值，最大像素值/最小像素值為 2.16，可知超過判定基準值的 1.5。

(ii) 製作有機電致發光元件

雖然如上述所得之繞射光柵基板的散射強度差超過容許值，但於該基板之硬化樹脂層上，將透明電極(ITO，厚度：120nm)以濺鍍法，將電洞傳輸層[N, N'-聯苯-NN'-雙(3-甲基苯基)-1, 1'-聯苯-4, 4'-二胺，厚度：40nm]、電子傳輸層(8-羥基喹啉鋁厚度：30nm)、氟化鋰層(厚度：1.5nm)及金屬電極(鋁，厚度：150nm)，以維持形成於硬化

樹脂層的表面的凹凸形狀地分別以蒸鍍法層積，得到有機電致發光元件(參照圖 8)。於所得有機電致發光元件的金屬電極側施加負的，於透明電極側施加正的電壓地連接直流電源，施加 3V 的電壓，以數位相機攝影發光狀態。有機電致發光元件的發光係以 520nm 為中心波長的發光。以數位相機的拍攝條件，除快門速度變更為 1/1600 以外，以與上述基板的拍攝條件相同。

關於所得之數位相機的影像，抽出綠色的像素值，將該像素值以灰階表示。如圖 16(A)所示，僅抽出在於影像的 Y 方向的大致中心位置的延在於 X 方向的直線 L2(與基板上的直線 L2 相同位置)上的像素值，輸出對 X 方向的像素位置的像素值的輪廓。將所得 X 方向的像素位置的像素值的輪廓示於圖 16(B)。平均像素值為 151，最大像素值為 183，最小像素值為 114。由該等值，最大像素值/最小像素值為 1.61，可知超過判定基準值的 1.5。但是，圖 16(B)的輪廓大致與圖 15(B)的輪廓的傾向一致，可知基板的散射光的分佈反映有機電致發光元件的散射光分佈。由此可知，在於有機電致發光元件的製造製程，於檢查完成之有機電致發光元件的亮度暈之前，藉由檢查及評估繞射光柵基板的散射光，去除亮度暈的判定為不合格的基板，僅使用合格的基板，可更加確實地製造具有均勻的照度的有機電致發光元件。

<實施例 3>

於實施例 1 及 2，在於檢查步驟的光源使用發光中心

波長 470nm 的藍色光源，惟對實施例 1 所得之樹脂基板使用白色 LED 及紅色 LED，評估散射光的看起來的感覺。於圖 19 表示使用藍色 LED(實施例 1)、白色 LED 及紅色 LED 的 LED 棒型照明拍攝的基板的凹凸表面的影像照片。由此照片在於紅色 LED，幾乎沒有觀察到圖案暈(亮度暈)，樹脂基板上的異物被強調，而在於白色 LED，看起來感覺在藍色與紅色之間，即得到圖案暈與樹脂基板上的異物的雙方被強調的圖像。由實施例 1 及實施例 2 可知，起因於亮度暈的是圖案暈，故預測間距在 100~600nm 之有機電致發光元件用的繞射光柵基板的亮度暈的檢查系的光源，以藍色光源(例如，中心波長為 430nm~485nm)為佳。

<實施例 4>

於該實施例，以與實施例 1 同樣地使用 BCP 法得到脫模處理的鎳鑄模(鎳基板)。接著，於 PET 基板(東洋紡織(股)公司製易接著 PET 膜，Cosmo Shine A-4100)上，塗佈氟系 UV 硬化性樹脂，邊將鎳鑄模押付，照射 600mJ/cm² 的 UV 光使氟系 UV 硬化性樹脂硬化。樹脂硬化後，將鎳鑄模由硬化樹脂剝離。如此地得到附有轉印鎳鑄模表面形狀之樹脂膜之 PET 基板所組成的繞射光柵鑄模。接著，對混合乙醇 24.3g、水 2.16g 及濃鹽酸 0.0094g 的溶液，滴入四乙氧基矽烷(TEOS)2.5g 及甲基三乙氧基甲矽烷(MTES)2.1g，以 23℃、濕度 45%攪拌 2 小時得到溶膠溶液。將該溶膠溶液棒塗層於 15×15×0.11cm 的鈉玻璃板上。棒塗佈使用刮刀機(YOSHIMITSU SEIKI 公司製)。雖然該刮刀機係設計成塗膜

的膜厚為 $5\ \mu\text{m}$ ，但於刮刀黏上厚度 $35\ \mu\text{m}$ 的醃亞胺膠帶將塗膜的膜厚調整為 $40\ \mu\text{m}$ 。塗佈後，於經過 60 秒之後，接著，將以與實施例 1 同樣製作之附有轉印鎳鑄模的表面形狀之樹脂膜 PET 基板所組成的繞射光柵，以如下所述的方法，藉由按壓輥輪押付於玻璃板上的塗膜。

首先，將形成有鑄模圖案的面，由玻璃基板的一端向另一端，使 23°C 的按壓輥輪邊旋轉押付於玻璃基板上的塗膜。按壓結束之後，馬上將基板移動到加熱盤上，以 100°C 加熱基板(煨燒)。持續加熱 5 分鐘之後，由加熱盤取下基板，將鑄膜由基板以手工剝離。鑄膜對基板的角度(剝離角度)以約 30° 剝離。

接著，將基板使用烘箱，以 300°C 加熱 60 分鐘，進行煨燒得到繞射光柵基板。之後，評估轉印於塗膜之圖案。

對該繞射光柵，將表面的凹凸形狀使用實施例 1 所使用的原子力顯微鏡得到分析影像。原子力顯微鏡的分析條件與實施例 1 相同。測定於繞射光柵的任意 $3\ \mu\text{m}$ 四方(長 $3\ \mu\text{m}$ 、寬 $3\ \mu\text{m}$)的測定區域，與實施例 1 同樣地得到凹凸分析影像。由所得分析影像凹凸圖案的平均高度為 56nm 。關於傅立葉轉換圖像，係以波數的絕對值為 $0\ \mu\text{m}^{-1}$ 之原點為大致中心之圓形圖樣，且確認上述圓形圖樣存在於波數絕對值在 $10\ \mu\text{m}^{-1}$ 以下的範圍內的區域內。影像分析所得傅立葉轉換圖像的結果，波數 $2.38\ \mu\text{m}^{-1}$ 最強。即，平均間距為 420nm 。關於上述所得之基板，數位相機及拍攝條件使用與實施例 1 相同，使用圖 6 所示裝置觀測基板的散射光

強度分佈。對所得來自數位相機的影像抽出藍色的像素值，將該像素值以灰階表示。如圖 20(A)所示，僅抽出在於影像的 Y 方向的大致中心位置之延在於 X 方向的直線 L3 上的像素值，輸出對 X 方向的像素位置的像素值的輪廓。對 X 方向的像素位置之像素值的輪廓示於圖 20(B)。由數位相機的影像，以與實施例 1 同樣地，藉由輸出之剖面輪廓算出平均像素值、最大像素值、及最小像素值，結果平均像素值為 205.6，最大像素值為 221.0，最小像素值為 181.0。比較該等值，最大像素值/最小像素值為 1.22，可知未滿判定基準值的 1.5。

以上，藉由實施例說明本發明的方法，惟本發明並非限定於該等，可以各種態樣實施。於上述實施例，係以 BCP 法及 BKL 法製造基板，惟只要可製造具有不規則的凹凸表面的基板的方法，亦可使用其他的方法。此外，於上述實施例，電鑄用的基板、藉由電鑄形成的金屬基板(鑄模)、由金屬基板形成之樹脂基板係平板，惟亦可為曲面狀。例如，亦可藉由電鑄將金屬基板形成為滾筒狀，作成附有凹凸圖案的滾筒。此外，關於製造之基板及使用其製造的有機電致發光元件，係以圖 6 所示裝置測定評估散射光強度，惟亦可於膜輸送系上部設置線傳感器攝影機，藉由監視散射光強度，可適用於大型的玻璃基板或長條膜捲取於捲筒上的膜。

此外，於上述實施例之檢查步驟及評估、判定步驟之對象的基板，雖然在於 BCP 法係使用電鑄所形成的金屬基

板成型之樹脂基板，惟只要是具有可製造該塊樹脂基板之不規則凹凸表面的基板以任何階段(製程步驟)所得之基板，均可作為檢查對象。例如，BCP 法的第 2 加熱步驟前的基板(參照圖 2(C))，於第 2 加熱步驟所得之具有山形凹凸表面之基板(參照圖 2(D)、圖 2(E))，具有以電鑄步驟所得之凹凸表面的金屬基板(參照圖 2(H))，亦可作為檢查步驟及其後步驟的對象。或者，使用金屬基板成型之樹脂基板或以其作為母模藉由轉印直接得到或藉由反覆轉印間接地得到的樹脂基板或凝膠溶膠材料基板亦可作為對象。關於 BKL 法，形成凹凸之任何階段的凹凸表面的基板(參照例如圖 5(B))，亦可作為檢查步驟及其後的步驟的對象。再者，使用 BKL 法所獲得之聚合物膜的母模進行轉印直接或間接得到的基板及凝膠溶膠材料基板，亦可作為上述檢查步驟及其後的步驟的對象。

使用如上所述的電鑄所形成之附有凹凸滾筒(輓輪)量產基板及有機電致發光元件而連續製造時，亦可以如下的線上評估。例如，於圖 17 所示基板製造線設備 250，塗佈 UV 硬化樹脂之膜 131，經由中間輓子 142，送至轉印用 Ni(鎳)輓輪 136，藉由轉印用 Ni 輓輪 136，將凹凸圖案轉印到 UV 硬化樹脂，藉由設於轉印用 Ni 輓輪 136 附近的 UV 照射機 133 的 UV 光硬化，而連續地成型轉印膜 141。轉印膜 141 的成型的部分，係經由中間輓滾子 144 送至下游側，為觀察凹凸形狀的暈，由設置於輸送線下游側的檢查用照明 132 照明入射光 146，以相對配置於轉印膜 141 之線傳感器攝

像機 134 測定繞射光・散射光強度。轉印膜 141 可以捲取部 138 捲取而輸送。如此地，於基板製造線設備 250，可連續地轉印凹凸圖案，且可檢查轉印膜 141 的既定處而判定其好壞。

於圖 18 表示，改良圖 17 所示基板製造線設備 250 的基板製造線設備 300。於轉印部 150，塗佈於膜 131 上的 UV 硬化樹脂，邊藉由轉印用 Ni 輥輪 136 轉印凹凸形狀，藉由對轉印用 Ni 輥輪 136 夾著膜 131 相對配置之 UV 照射機 133 的 UV 光，連續成型硬化轉印膜 141。於輸送方向下流側的檢查部 170，設置有一對檢查用照明 132 及測定由此投射之入射光 146 的繞射光・散射光的強度分佈的區域照相機(或二維色彩亮度計)134。於轉印部 150，邊連續地輸送膜 141，於檢查部 170，如膜 141 以間歇地輸送地，膜蓄積機構 160 設於轉印部 150 與檢查部 170 之間。於膜蓄積機構 160，例如具備上側升降輥輪 166、168，下側升降輥輪 164 及中間輥子 162、172，藉由使上側升降輥輪 166、168 及下側升降輥輪 164 適宜上下移動，可使膜蓄積機構 160 所送出的膜 141 斷斷續續地停止。

於上述實施例，係於檢查步驟測定散射光強度而觀測亮度暈，惟亦可藉由評估基板的凹凸圖案的均勻性而評估有機電致發光元件的色度均勻性。此時，可使用二維色彩亮度計作為攝影元件。

於上述實施例，係說明關於有機電致發光元件用的基板的製造，惟不僅如此，本發明亦可使用於製造可用於太

陽電池的具有凹凸表面的基板。對由太陽電池板的正面的太陽光，具有凹凸構造之基板，可認為具有將太陽光的前進方向變橫方向的功能，故可將如此之太陽電池的轉換效率的預測、面內分佈的評估，以檢查步驟及評估・判定步驟進行。

[產業上的可利性]

根據本發明，可將用於有機電致發光元件等的裝置的具有不規則的凹凸表面的基板，邊進行亮度暈的檢查，而有效地製造。此外，製造具備具有不規則的凹凸表面的繞射光柵基板的有機電致發光元件時，可藉由使有機電致發光元件與用於其之具有不規則的凹凸表面的基板的亮度暈的特性相關聯，可於基板的製造階段預測完成品的亮度暈的發生及完成品的評估，故可去除亮度暈的判定在不合格的基板，僅使用合格的基板而可更佳確實且以高的產率製造具有均勻的照度的有機電致發光元件。再者，即使有機電致發光元件的照度的均一性有不良之情形，由於可在不良的產生階段知道是基板形成階段或元件本身的形成階段，故可迅速地應付如此之情形。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示本發明的基板的製造方法的流程圖。

圖 2(A)至圖 2(H)係示意表示以 BCP 法的基板的製作製程之圖。

圖 3(A)至圖 3(E)係示意表示電鑄後的基板的製作製程之圖。

圖 4 係表示以 BCP 法的基板的製作製程的流程圖。

圖 5(A)至圖 5(D)係示意表示以 BKL 法的基板的製造方法之圖。

圖 6 係示意表示在於本發明之方法方面之基板檢查步驟之圖。

圖 7 係示意表示具有凹凸表面的基板的繞射條件之圖。

圖 8 係表示具有電致發光元件的剖面構造之圖。

圖 9 係表示實施例 1 所製作的繞射光柵基板的樹脂表面以原子力顯微鏡之凹凸分析影像之圖。

圖 10 係表示實施例 1 所製作的繞射光柵基板的樹脂表面以原子力顯微鏡之凹凸分析影像之傅立葉轉換像之圖。

圖 11(A)係於實施例 1 所觀測由基板表面顯示圖像的照片，圖 11(B)係表示圖 11(A)的照片的直線 L1 上的像素位置與該像素值之曲線之圖表。

圖 12(A)係於實施例 1 所觀測由基板表面顯示圖像的照片，圖 12(B)係表示圖 12(A)的照片的直線 L1 上的像素位置與該像素值之曲線之圖表。

圖 13 係表示實施例 2 所製作的繞射光柵基板的樹脂表面以原子力顯微鏡之凹凸分析影像之圖。

圖 14 係表示實施例 2 所製作的繞射光柵基板的樹脂表面以原子力顯微鏡之凹凸分析影像之傅立葉轉換像之圖。

圖 15(A)係於實施例 2 所觀測由基板表面顯示圖像的照片，圖 15(B)係表示圖 15(A)的照片的直線 L2 上的像素位置與該像素值之曲線之圖表。

圖 16(A)係於實施例 2 所觀測由基板表面顯示圖像的照片，圖 16(B)係表示圖 16(A)的照片的直線 L2 上的像素位置與該像素值之曲線之圖表。

圖 17 係表示膜狀基板的連續成型及檢查線的概要之圖。

圖 18 係表示膜狀基板的連續成型及檢查線的概要之圖。

圖 19 係使用藍色 LED、白色 LED 及紅色 LED 的 LED 棒照明成像的基板的凹凸表面的圖像的照片。

圖 20(A)係實施例 1 所觀測由基板表面顯示圖像的照片，圖 20(B)係表示圖 20(A)的照片的直線 L3 上的像素位置與該像素值之曲線之圖表。

【主要元件符號說明】

100~基板；	100a~凹凸表面；
102~黑色區塊；	104~載台；
122~光源；	122a~光；
124~攝影元件；	126~影像處理裝置；
131~膜；	132~檢查用照明；
133~UV 照射機；	134~線傳感器攝像機；
136~轉印用 Ni 輥輪；	141~轉印膜；

- | | |
|--------------|-----------------|
| 142~中間輓子； | 146~入射光； |
| 150~轉印部； | 160~膜蓄積機構； |
| 164~下側升降輓輪； | 166、168~上側升降輓輪； |
| 170~檢查部； | 200~裝置； |
| 250~基板製造線設備； | 300~基板製造線設備。 |

七、申請專利範圍：

1. 一種基板的製造方法，製造具有使光散色之不規則的凹凸表面之基板，包含：

製作上述不規則的凹凸表面的基板；

於隔著既定的距離配置於地板面的一對區塊所組成的載台上，配置上述製作的基板，藉由於該載台的斜上方對該載台的中心以對稱的位置配置之一對光源，於該基板的該凹凸表面，由對該凹凸表面的法線方向傾斜的方向照射檢查光，該檢查光由上述凹凸表面的反射光，以設置於上述凹凸表面的法線方向且在該載台的中心的上方隔著既定距離的攝影裝置感測；

根據受光的光強度，使用連接於該攝影裝置的影像處理裝置，從該攝影裝置的每個像素的輸出所求得的散射光強度的最大值及最小值，求得作為該凹凸表面的亮度暈之該散射光強度的該最大值/該最小值，當所求得的該亮度暈在既定範圍內，判定上述製作的基板合格，當所求得的該亮度暈在既定範圍外，判定上述製作的基板不合格，

在照射上述檢查光而檢出該反射光時，上述檢查光向該凹凸表面的入射角度以固定的角度被固定。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的基板的製造方法，其中上述基板上的不規則的凹凸表面，凹凸的平均間距為 100nm~600nm、平均高度為 5~200nm 的範圍。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的基板的製造方法，其中其中製作具有上述不規則的凹凸表面的基板，係包含：

於基材的表面上，塗佈至少由第 1 及第 2 聚合物所組成的嵌段共聚物溶液的步驟；

使上述基材上的塗膜乾燥的步驟；及

使上述乾燥的嵌段共聚物塗膜產生細微相分離構造之步驟。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述的基材的製造方法，其中產生上述細微相分離構造的步驟，包含將上述乾燥的塗膜，以較上述嵌段共聚物的玻璃轉移溫度高的溫度加熱之第 1 加熱步驟；

進一步，包含上述基材的製造方法，於上述第 1 加熱步驟之後，藉由塗膜的蝕刻處理去除第 2 聚合物，在基材上形成凹凸構造的蝕刻步驟。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述的基材的製造方法，其中進一步，將藉由上述蝕刻步驟理蝕刻處理之凹凸構造，以較上述第 1 聚合物的玻璃轉移溫度高的溫度加熱的第 2 加熱步驟。

6. 如申請專利範圍第 4 項所述的基材的製造方法，其中進一步，包含：於上述蝕刻步驟之後，於上述凹凸構造上形成種子層的步驟；

於上述種子層上以電鑄層積金屬層之步驟；及

藉由由上述金屬層及上述種子層剝離具有上述凹凸構造的基材得到金屬基材的步驟。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的基材的製造方法，其中進一步，包含：於形成種子層的步驟之前，將上述蝕刻

處理之凹凸構造，以較上述第 1 聚合物的玻璃轉移溫度高的溫度加热的第 2 加熱步驟。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述的基板的製造方法，其中將上述所得金屬基板，押付於塗佈硬化性樹脂之透明基板上使上述硬化性樹脂硬化，藉由取下上述金屬基板，得到具有上述不規則凹凸表面的基板。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述的基板的製造方法，其中將上述所得金屬基板，押付於塗佈硬化性樹脂之基板上使上述硬化性樹脂硬化，藉由取下上述金屬基板，形成於基板上具有凹凸構造之基板，將具有該凹凸構造之基板押付於塗佈凝膠溶膠材料之透明基板上使凝膠溶膠材料硬化，藉由取下該基板，得到具有由凝膠溶膠材料組成之具有上述不規則的凹凸表面的基板。

10. 如申請專利範圍第 6 項所述的基板的製造方法，其中具有上述不規則的凹凸表面的基板係由金屬形成。

11. 如申請專利範圍第 3 項所述的基板的製造方法，其中上述細微相分離構造係薄板型。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述的基板的製造方法，其中製作具有上述不規則的凹凸表面的基板，包含：

在於 70°C 以上的溫度條件下，於可藉由熱使體積變化的聚合物所組成的聚合物膜的表面形成蒸鍍膜之後，藉由將上述聚合物膜及上述蒸鍍膜冷卻，於上述蒸鍍膜的表面藉由褶皺形成凹凸的步驟；

使母模材料附著硬化於上述蒸鍍膜上後，將硬化後的

母模材料由上述蒸鍍膜取下，得到母模之步驟。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述的基板的製造方法，其中上述藉由熱使體積變化的聚合物係矽酮系聚合物。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述的基板的製造方法，其中上述不規則的凹凸具有類似週期構造時，以凹凸的平均週期為 d ，檢查光的中心波長為 λ 時，滿足 $0.5d \leq \lambda \leq 2.0d$ 。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述的基板的製造方法，其中上述檢查光係藍色區域的光。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述的基板的製造方法，其中上述檢查光對上述表面的法線方向的傾斜的入射角 α 以 $30^\circ < \alpha < 90^\circ$ 照射上述表面。

17. 如申請專利範圍第 1 項所述的基板的製造方法，其中該散射光強度的該最大值/該最小值未滿 1.5，判定上述製作之基板合格，該最大值/該最小值為 1.5 以上，判定上述製作之基板不合格。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述的基板的製造方法，其中上述具有不規則的凹凸表面的基板係膜狀或板狀基板，使該膜狀基板對上述檢查光連續地移動，對該移動的膜狀基板或玻璃基板照射檢查光。

19. 一種有機電致發光元件的製造方法，其特徵在於：使用申請專利範圍第 1 至 18 項中任一項所述的基板的製造方法製作具有凹凸表面之繞射光柵基板，

於上述繞射光柵基板的凹凸表面上依序層積透明電

極、有機層及金屬電極製造有機電致發光元件。

20. 如申請專利範圍第 19 項所述的有機電致發光元件的製造方法，其中僅於上述所製作的繞射光柵基板判定合格之情形，於判定合格的該繞射光柵基板的凹凸表面上，依序層積上述透明電極、上述有機層及上述金屬電極，製造有機電致發光元件。

八、圖式：如後所示。