

(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
2012年10月4日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133414 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/18 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
G02B 5/02 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057945
- (22) 国際出願日: 2012年3月27日(27.03.2012)
- (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 2011-070258 2011年3月28日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): J X
日鉱日石エネルギー株式会社 (JX Nippon Oil &
Energy Corporation) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代
田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤 祐輔
(YUSUKE, Sato) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区
大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エネル

ギー株式会社内 Tokyo (JP). 西村 涼
(NISHIMURA, Suzushi) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千
代田区大手町二丁目6番3号 J X日鉱日石エ
ネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

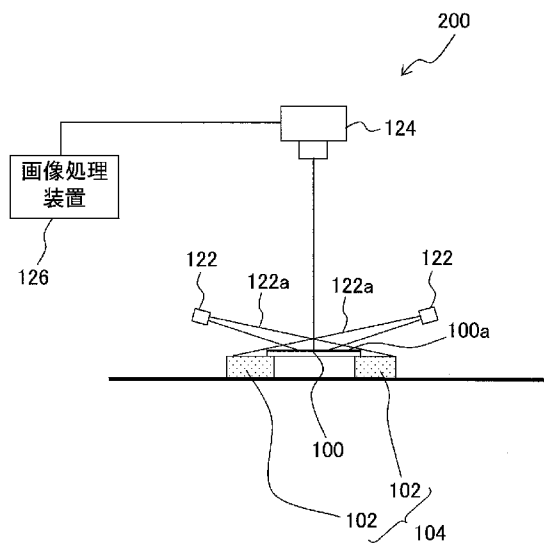
- (74) 代理人: 川北 喜十郎(KAWAKITA, Kijuro); 〒
1600022 東京都新宿区新宿一丁目5番4号 Y
K Bマイクガーデン Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
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,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SUBSTRATE HAVING TEXTURED STRUCTURE AND METHOD FOR
MANUFACTURING ORGANIC EL ELEMENTS USING SAME

(54) 発明の名称: 凹凸構造を有する基板の製造方法及びそれを用いた有機EL素子の製造方法

[図6]



(57) Abstract: A method for manufacturing a substrate hav-
ing an irregularly-textured surface for scattering light, said
method including: fabricating a substrate (100) having an ir-
regularly-textured surface; scanning the textured surface
(100a) of the fabricated substrate using light (122a) at an
angle to the normal of said surface and detecting the light
returning from said surface by means of a light-receiving
element (124) mounted in the direction of the normal of the
surface; and using a processing device (126) to determine
the amount of variation in the brightness of the textured
surface on the basis of the intensity of the received light. Or-
ganic EL elements having diffraction-grating substrates hav-
ing irregularly-textured surfaces can thus be produced with
high throughput.

(57) 要約: 光を散乱するための不規則な凹凸表
面を有する基板を製造する方法は、不規則な凹
凸表面を有する基板100を作製することと、
作製した基板の凹凸表面100aに法線方向に
対して傾斜した方向から検査光122aを照射し、
検査光の凹凸表面からの戻り光を凹凸表面
の法線方向に設置した受光素子124により検
出することと、受光した光強度に基づいて前記
凹凸表面の輝度ムラを処理装置126で判定す
ることを含む。不規則な凹凸表面を有する回折
格子基板を有する有機EL素子を高いスルー
プットで生産する。

126 IMAGE-PROCESSING DEVICE

WO 2012/133414 A1

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

凹凸構造を有する基板の製造方法及びそれを用いた有機EL素子の製造方法

技術分野

[0001] 有機エレクトロルミネッセント素子などの製造に使用される不規則な凹凸を有する基板の製造方法及びそれを用いた有機ELの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自己発光型の表示素子として有機エレクトロルミネッセント素子（または、有機発光ダイオードともいう。以下、「有機EL素子」と称する）が知られている。有機EL素子は、液晶素子に比べ、視認性が高く、バックライトが不要であるために軽量化が可能である。このため、次世代の表示素子として研究開発が盛んに行われている。

[0003] 有機EL素子では、正孔注入層から入った正孔と、電子注入層から入った電子が、それぞれ、発光層へ運ばれて、発光層内の有機分子上でそれらが再結合して有機分子を励起して、それにより光が放出される。それゆえ、有機EL素子を表示装置として使用するには、発光層からの光を素子表面から効率よく取り出す必要がある。このために、回折格子基板を有機EL素子の光取り出し面に設けることが特許文献1等で知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-236748

特許文献2：WO2011/007878A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、本出願人は、特許文献2において、所定の条件を満たすブロッ

ク共重合体を溶媒に溶解した溶液を基材上に塗布し、乾燥させてブロック共重合体のミクロ相分離構造を形成することにより、微細で不規則な凹凸パターンが形成された母型（金属基板）を得る方法を開示している。この方法は、ブロック共重合体の自己組織化する現象を用いてナノインプリント等を使用される母型を得ることができる。得られた母型にシリコン系ポリマーと硬化剤の混合液を滴下して硬化させて転写パターンを得た後、この転写パターンに硬化性樹脂を塗布したガラス基板を押しつけて紫外線により硬化性樹脂を硬化させることで、転写パターンが複製された回折格子が作製される。この回折格子上に、透明電極、有機層及び金属電極を積層することで得られた有機EL素子は、発光効率が十分に高く、十分に高度な外部取り出し効率を有しつつも、発光の波長依存性及び指向性が十分に低く、しかも電力効率が十分に高いことが確認されている。

[0006] 上記のような特許文献2において製造された回折格子を用いた有機EL素子であっても、携帯電話やテレビ画面などの表示装置や照明装置として使用する際には、表示面全体から均一な輝度で光が照射されることが望ましい。このため、有機EL素子の完成後に、有機EL素子からの照射が均一であること、すなわち、輝度ムラが許容範囲内であることを確認する必要がある。しかし、完成した有機EL素子の輝度ムラが許容範囲外であると判定されると、有機EL素子が欠陥品となり、前述のような回折格子上への多層の積層工程は無駄となってしまふ。特に、透明電極、有機層及び金属電極などの積層は、製造コストや手間のかかるプロセスであり、そのような欠陥品を低減して歩留まりを向上し、材料や製造コストの無駄を削減することが強く要望されている。

[0007] そこで、本発明の目的は、不規則な凹凸表面を有する回折格子基板を有する有機EL素子を高いスループットで生産する方法を提供することにある。また、本発明の別の目的は、光学部品として用いられる不規則な凹凸表面を有する基板の輝度ムラを評価する工程を備えた基板の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に従えば、光を散乱するための不規則な凹凸表面を有する基板を製造する方法であって、

前記不規則な凹凸表面を有する基板を作製することと、

前記作製した基板の凹凸表面に、該凹凸表面の法線方向に対して傾斜した方向から検査光を照射し、該検査光の前記凹凸表面からの戻り光を、前記凹凸表面の法線方向に設置した受光素子により検出することと、

受光した光強度に基づいて前記凹凸表面の輝度ムラを判定することを含む不規則な凹凸表面を有する基板の製造方法が提供される。

[0009] 本発明の基板の製造方法において、前記不規則な凹凸表面を有する基板を作製することは、ブロック共重合体の相分離を利用することを含めばその方法を問わないが、一例として、ブロック共重合体の相分離を加熱による相分離や溶媒相分離により進めることが挙げられる。加熱による相分離の場合、基材の表面に、少なくとも第1及び第2のポリマーからなるブロック共重合体溶液を塗布する工程と、前記基材上の塗膜を乾燥させる工程と、乾燥した塗膜を、前記ブロック共重合体のガラス転移温度より高い温度で加熱する第1加熱工程（ブロック共重合体を相分離する工程）と、前記第1加熱工程後に、塗膜のエッチング処理により第2ポリマーを除去して基材上に凹凸構造を形成するエッチング工程とを含み得る。さらに、前記エッチング処理された凹凸構造を、前記第1ポリマーのガラス転移温度より高い温度で加熱する第2加熱工程を含み得る。さらには、第2加熱工程後の前記凹凸構造上にシード層を形成する工程と、前記シード層上に電鍍により金属層を積層する工程と、前記金属層及び前記シード層から前記凹凸構造を有する基材を剥離することにより金属基板を得る工程を含み得る。第2加熱工程により、凹凸構造の凸部が山形化して、凹凸構造に電鍍によりモールドとしての金属層を積層しても金属層を容易に凹凸構から剥離することができる。前記得られた金属基板が前記不規則な凹凸表面を有する基板であってもよい。あるいは、前記得られた金属基板を、硬化性樹脂が塗布された透明基板上に押し付けて前

記硬化性樹脂を硬化させ、前記金属基板を取り外すことにより前記不規則な凹凸表面を有する基板を得てもよい。あるいは、前記得られた金属基板を、硬化性樹脂が塗布された基板上に押し付けて前記硬化性樹脂を硬化させ、前記金属基板を取り外すことにより基板上に凹凸構造を有する基板を形成し、当該凹凸構造を有する基板をゾルゲル材料が塗布された透明基板上に押しつけてゾルゲル材料を硬化させ、該基板を取り外すことによって、ゾルゲル材料からなる前記不規則な凹凸表面を有する基板を得てもよい。

[0010] 前記乾燥工程または第1加熱工程でブロック共重合体のマイクロ相分離構造が生じ得、前記マイクロ相分離構造がラメラ型であることが好適である。

[0011] 本発明の基板の製造方法において、前記不規則な凹凸表面を有する基板を作製することが、70℃以上の温度条件下において、熱により体積が変化するポリマーからなるポリマー膜の表面に蒸着膜を形成した後、前記ポリマー膜及び前記蒸着膜を冷却することにより、前記蒸着膜の表面に皺による凹凸を形成する工程と、前記蒸着膜上に母型材料を付着させ硬化させた後に、硬化後の母型材料を前記蒸着膜から取り外して母型を得る工程を含んでもよい。このような方法によっても不規則な凹凸表面を有効に作製することができる。この場合、前記熱により体積が変化するポリマーがシリコン系ポリマーであってもよい。

[0012] 本発明の基板の製造方法において、上記不規則な凹凸が疑似周期構造を有するときに、凹凸の平均周期を d 、検査光の中心波長を λ としたときに、 $0.5d \leq \lambda \leq 2.0d$ を満足することが好ましい。また、上記検査光が青色帯域の光であることが望ましい。さらに、前記検査光を前記表面へ法線方向に対して傾斜する入射角 α が $30^\circ < \alpha < 90^\circ$ となるように前記表面に照射することが好ましい。

[0013] 本発明の基板の製造方法において、前記受光素子が撮像装置であり、撮像装置の画素毎の出力から散乱光強度の最大値及び最小値を求め、最大値/最小値が1.5未満であるか否かを判定し得る。この基準により基板の輝度ムラを有効に判定することができる。

[0014] 本発明の基板の製造方法において、前記不規則な凹凸表面を有する基板がフィルム状基板（例えば、樹脂からなるフィルム状基板）、もしくはガラス基板であり、該フィルム状基板、もしくはガラス基板を前記検査光に対して連続的に移動させながら、該移動するフィルム状基板、もしくはガラス基板に検査光を照射してもよい。このような方法により基板をライン設備で連続的に効率よく製造することができる。

[0015] 本発明の基板の製造方法において、前記不規則な凹凸表面は、金属、樹脂またはゾルゲル材料から形成されていてもよい。

[0016] 本発明の第2の態様に従えば、本発明の基板を製造する方法を用いて凹凸表面を有する回折格子基板を作製し、前記回折格子基板の凹凸表面上に、透明電極、有機層及び金属電極を、順次積層して有機EL素子を製造することを特徴とする有機EL素子の製造方法が提供される。この有機EL素子の製造方法において、前記作製した回折格子基板の輝度ムラが所定の範囲内であると判定された場合にのみ、当該所定の範囲内の輝度ムラを有する回折格子基板の凹凸表面上に、前記透明電極、前記有機層及び前記金属電極を、順次積層して有機EL素子を製造することができる。こうすることで、輝度ムラが高い回折格子基板を予め除外し、均一な照度を生じる有機EL素子を高いスループットで製造することができる。前記作製した回折格子基板の前記輝度ムラが所定の範囲内であるか否かは、前記受光素子として用いた撮像装置の画素毎の出力から散乱光強度の最大値及び最小値を求め、最大値／最小値が1.5未満であるか否かにより判定することができる。

発明の効果

[0017] 本発明の基板の製造方法によれば、有機EL素子などの素子に用いられる不規則な凹凸構造を有する基板の輝度ムラを有効に計測しつつ、そのような基板を効率よく製造することができる。本発明の有機EL素子の製造方法によれば、有機EL素子とそれに用いる不規則な凹凸表面を有する基板との輝度ムラの特性を関連付けることによって高いスループットで有機EL素子を製造することができる。特に、基板の製造段階で、完成品の輝度ムラの発生

の予測及び完成品の評価をすることができるので、輝度ムラの判定に合格した基板を用いることで均一な照度を有する有機EL素子を一層確実に製造することができる。また、有機EL素子の照度の均一性（輝度ムラ）に不良があった場合でも、不良の発生段階が基板形成段階かあるいは素子そのものの形成段階であるかが分かるので、そのような事態に迅速に対応することができる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本発明の基板の製造方法を示すフローチャートである。
- [図2]BCP法による基板の作製プロセスを概念的に示す図である。
- [図3]電鍍後の基板の作製プロセスを概念的に示す図である。
- [図4]BCP法による基板の作製プロセスを示すフローチャートである。
- [図5]BKL法による基板の製造方法を示す概念的に示す図である。
- [図6]本発明の方法における基板の検査工程を概念的に示す図である。
- [図7]凹凸表面を有する基板の回折条件を概念的に示す図である。
- [図8]有機EL素子の断面構造を示す図である。
- [図9]実施例1で作製された回折格子基板の樹脂表面の原子間力顕微鏡による凹凸解析画像を示す図である。
- [図10]実施例1で作製された回折格子基板の樹脂表面の原子間力顕微鏡による凹凸解析画像から得られたフーリエ変換像を示す図である。
- [図11]図11(A)は、実施例1で観測された基板表面から像を示す写真であり、図11(B)は、図11(A)の写真の直線L1上の画素位置とそのピクセル値のプロファイルを示すグラフである。
- [図12]図12(A)は、実施例1で観測された基板表面から像を示す写真であり、図12(B)は、図12(A)の写真の直線L1上の画素位置とそのピクセル値のプロファイルを示すグラフである。
- [図13]実施例2で作製された回折格子基板の樹脂表面の原子間力顕微鏡による凹凸解析画像を示す図である。
- [図14]実施例2で作製された回折格子基板の樹脂表面の原子間力顕微鏡によ

る凹凸解析画像から得られたフーリエ変換像を示す図である。

[図15]図15(A)は、実施例2で観測された基板表面から像を示す写真であり、図15(B)は、図15(A)の写真の直線L2上の画素位置とそのピクセル値のプロファイルを示すグラフである。

[図16]図16(A)は、実施例2で観測された基板表面から像を示す写真であり、図16(B)は、図16(A)の写真の直線L2上の画素位置とそのピクセル値のプロファイルを示すグラフである。

[図17]フィルム状基板の連続成型及び検査ラインの概要を示す図である。

[図18]フィルム状基板の連続成型及び検査ラインの概要を示す図である。

[図19]青色LED、白色LED及び赤色LEDのLEDバー照明を用いて撮像された基板の凹凸表面の像の写真である。

[図20]図20(A)は、実施例1で観測された基板表面から像を示す写真であり、図20(B)は、図20(A)の写真の直線L3上の画素位置とそのピクセル値のプロファイルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明に従う基板の製造方法及び有機ELの製造方法の好適な実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

[0020] 本発明の基板の製造方法及び有機ELの製造方法の概要を図1のフローチャートに示す。最初に、以下に例示する基板作製工程に従って、不規則な凹凸構造を有する基板を製造する(S1)。次いで、得られた基板を後述する検査工程に従って基板表面の輝度を検査する(S2)。検査結果を後述する所定の判定工程に従って基板が均一な輝度分布を有するかどうかを判定する(S3)。基板が均一な輝度分布を有する場合には、この基板を用いて有機ELを製造する(S4)。基板が均一な輝度分布を有すると判定されなかった場合には、後述する後処理を施す(S5)。以下、各工程について図面を参照しながら説明する。

[0021] 1. 基板作製工程

本発明の基板の製造方法では、不規則な凹凸表面を有する基板が作製され

る。「不規則な凹凸表面を有する基板」とは、基板に形成された凹凸のパターンに規則性のない基板、特に、凹凸のピッチが均一ではなく、凹凸の向きに指向性がない基板を意味する。このような基板から散乱及び／または回折される光は、単一のまたは狭い帯域の波長の光ではなく、比較的広域の波長帯を有し、散乱光及び／または回折される光は指向性がなく、あらゆる方向に向かう。但し、上記「不規則な凹凸表面を有する基板」には、表面の凹凸の形状を解析して得られる凹凸解析画像に2次元高速フーリエ変換処理を施して得られるフーリエ変換像が円もしくは円環状の模様を示すような、すなわち、上記凹凸の向きの指向性はないものの凹凸のピッチの分布を有するような疑似周期構造を含む。それゆえ、このような疑似周期構造を有する基板においては、その凹凸ピッチの分布が可視光線を回折する限り、有機EL素子のような面発光素子などに使用される回折基板に好適である。一方で、光記録媒体や磁気記録媒体に見られる記録トラック（グループ）の全てが、同一方向に且つ同一ピッチで配列して形成されているような基板は、本発明の製造対象とならない。

[0022] 上記のような不規則な凹凸表面を有する基板を製造するには、以下に説明するような本出願人らによる特願2011-006487号に記載されたブロック共重合体の自己組織化(マイクロ相分離)を利用する方法(以下、適宜「BCP(Block Copolymer)法」という)や、本出願人らによるPCT/JP2010/062110号(WO2011/007878A1)に開示された蒸着膜上のポリマー膜を加熱・冷却することにポリマー表面の皺による凹凸を形成する方法(以下、適宜「BKL(Buckling)法」という)を用いることが好適である。各方法について説明する。

[0023] A. BCP法による基板の製造

BCP法による基板の製造について、図2~4を参照しながら説明する。

[0024] <ブロック共重合体溶液の調製工程>

BCP法に用いるブロック共重合体は、少なくとも、第1のホモポリマーからなる第1のポリマーセグメントと、第1のホモポリマーとは異なる第2

のホモポリマーからなる第2のポリマーセグメントとを有する。第2のホモポリマーは、第1のホモポリマーの溶解度パラメーターよりも $0.1 \sim 10$ (cal/cm^3)^{1/2}高い溶解度パラメーターを有することが望ましい。第1及び第2のホモポリマー溶解度パラメーターの差が 0.1 (cal/cm^3)^{1/2}未満では、ブロック共重合体の規則的なマイクロ相分離構造を形成し難たく、前記差が 10 (cal/cm^3)^{1/2}を超える場合はブロック共重合体の均一な溶液を調製することが難しくなる。

[0025] 第1のホモポリマー及び第2のホモポリマーとして用いることができるホモポリマーの原料となるモノマーとしては、例えば、スチレン、メチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、オクチルスチレン、メトキシスチレン、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、アクリロニトリル、アクリルアミド、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ジメチルシロキサン、乳酸、ビニルピリジン、ヒドロキシスチレン、スチレンスルホネート、イソプレン、ブタジエン、 ϵ カプロラク톤、イソプロピルアクリルアミド、塩化ビニル、エチレンテレフタレート、テトラフルオロエチレン、ビニルアルコールが挙げられる。これらの中でも、相分離形成が生じやすいことと、エッチングで凹凸を形成しやすいという観点から、スチレン、メチルメタクリレート、エチレンオキシド、ブタジエン、イソプレン、ビニルピリジン、乳酸を用いることが好ましい。

[0026] また、第1のホモポリマー及び第2のホモポリマーの組合せとしては、スチレン系ポリマー（より好ましくはポリスチレン）、ポリアルキルメタクリレート（より好ましくはポリメチルメタクリレート）、ポリエチレンオキシド、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリビニルピリジン、及びポリ乳酸

からなる群から選択される2種の組合せを挙げることができる。これらの組合せの中でも、エッチング処理により一方のホモポリマーを優先的に除去することにより、ブロック共重合体に形成される凹凸の深さを更に深くすることができるという観点から、スチレン系ポリマー及びポリアルキルメタクリレートの組合せ、スチレン系ポリマー及びポリエチレンオキシドの組合せ、スチレン系ポリマー及びポリイソプレンの組合せ、スチレン系ポリマー及びポリブタジエンの組合せがより好ましく、スチレン系ポリマー及びポリメチルメタクリレートの組合せ、スチレン系ポリマー及びポリイソプレンの組合せ、スチレン系ポリマー及びポリブタジエンの組合せが特に好ましい。より好ましくは、ポリスチレン（PS）とポリメチルメタクリレート（PMMA）の組合せである。

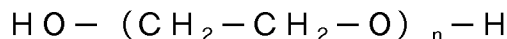
[0027] 前記ブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ）は、500000以上であることが好ましく、1000000以上であることがより一層好ましく、1000000～5000000であることが特に好ましい。数平均分子量が500000未満では、ブロック共重合体のミクロ相分離構造により形成される凹凸の平均ピッチが小さくなり、得られる回折格子の凹凸の平均ピッチが不十分となる。特に、有機ELに使用される回折格子の場合は、可視領域の波長範囲に渡って照明光を回折する必要があることから、平均ピッチとして100～600nmが望ましく、この点からブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ）は、500000以上であることが好ましい。一方、出願人の実験によると、後述するように、ブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ）が500000以上になると、エッチング工程後に第2加熱工程を行わないと、電鍍によって所望の凹凸パターンを得ることが難しくなることが分かっている。

[0028] 前記ブロック共重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）は1.5以下であることが好ましく、1.0～1.35であることがより好ましい。このような分子量分布が1.5を超えると、ブロック共重合体の規則的なミクロ相分離構造を形成することが容易でなくなる。

- [0029] なお、前記ブロック共重合体の数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値である。
- [0030] 前記ブロック共重合体における前記第1のポリマーセグメントと前記第2のポリマーセグメントとの体積比 (第1のポリマーセグメント : 第2のポリマーセグメント) は、自己組織化によりラメラ構造を創生させるために、3 : 7 ~ 7 : 3 であることが望ましく、4 : 6 ~ 6 : 4 であることがより好ましい。体積比が前記範囲外である場合には、ラメラ構造に起因する凹凸パターンを形成することが困難となる。
- [0031] BCP法に用いるブロック共重合体溶液は、前記ブロック共重合体を溶媒中に溶解して調製する。そのような溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類 ; ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類 ; ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類 ; アセトン、メチルエチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン類 ; ブトキシエチルエーテル、ヘキシルオキシエチルアルコール、メトキシ-2-プロパノール、ベンジルオキシエタノール等のエーテルアルコール類 ; エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリグリム、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル類 ; 酢酸エチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類 ; フェノール、クロロフェノール等のフェノール類 ; N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類 ; クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒 ; 2 硫化炭素等の含ヘテロ元素化合物 ; これらの混合溶媒が挙げられる。前記ブロック共重合体溶液における前記ブロック共重合体の含有率は、ブロック共重合体溶液 100 質量% に対して、0.1 ~ 15 質量% であることが好ましく、0.3 ~ 5 質量% であることがより好ましい。

[0032] また、前記ブロック共重合体溶液は、他のホモポリマー（その溶液中に含まれるブロック共重合体中の前記第1のホモポリマー及び前記第2のホモポリマー以外のホモポリマー：例えば、ブロック共重合体中の前記第1のホモポリマー及び前記第2のホモポリマーの組合せがポリスチレン及びポリメチルメタクリレートの組合せである場合には、ポリスチレンとポリメチルメタクリレート以外の種類のホモポリマーであればよい。）、界面活性剤、イオン性化合物、消泡剤、レベリング剤等を更に含有していてもよい。

[0033] 他のホモポリマーを含有することにより、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を改良することができる。例えば、マイクロ相分離構造により形成される凹凸の深さをより深くするために、ポリアルキレンオキシドを用いることができる。このようなポリアルキレンオキシドとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドがより好ましく、ポリエチレンオキシドが特に好ましい。また、このようなポリエチレンオキシドとしては、下記式：



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

で表されるものが好ましい。

このような n の値が前記下限未満では、分子量が低すぎて、高温での熱処理で揮発・蒸発などにより失われ、他のホモポリマーを含有させる前記効果が乏しくなり、前記上限を超えると、分子量が高すぎて分子運動性が低いため、相分離の速度が遅くなりマイクロ相分離構造の形成に悪影響を及ぼす。

[0034] また、このような他のホモポリマーの数平均分子量（ M_n ）は460～22000であることが好ましく、2200～46000であることがより好ましい。このような数平均分子量が前記下限未満では、分子量が低すぎて、高温での熱処理で揮発・蒸発などにより失われ、他のホモポリマーを含有させる前記効果が乏しくなり、前記上限を超えると分子量が高すぎて分子運動性が低いため、相分離の速度が遅くなりマイクロ相分離構造の形成に悪影響を及ぼす。

- [0035] このような他のホモポリマーの分子量分布 (M_w/M_n) は 1.5 以下であることが好ましく、1.0~1.3 であることがより好ましい。分子量分布が前記上限を超えるとミクロ相分離の形状の均一性が保持され難くなる。なお、このような数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミアエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値である。
- [0036] また、BCP法において他のホモポリマーを用いる場合、前記ブロック共重合体中の前記第1のホモポリマー及び前記第2のホモポリマーの組合せがポリスチレン及びポリメチルメタクリレートの組合せ (ポリスチレン-ポリメチルメタクリレート) であり、且つ前記他のホモポリマーがポリアルキレンオキシドであることが好ましい。このように、ポリスチレン-ポリメチルメタクリレートのブロック共重合体とポリアルキレンオキシドとを組み合わせることで、垂直方向の配向性が更に向上して、表面の凹凸の深さを更に深くすることが可能となるとともに、製造時の熱処理時間を短縮することも可能となる。
- [0037] 前記他のホモポリマーを用いる場合には、その含有量は、前記ブロック共重合体 100 質量部に対して、100 質量部以下であることが好ましく、5 質量部~100 質量部であることがより好ましい。このような他のホモポリマーの含有量が前記下限未満では他のホモポリマーを含有させることにより得られる効果が乏しくなる。
- [0038] また、前記界面活性剤を用いる場合には、その含有量は、前記ブロック共重合体 100 質量部に対して、10 質量部以下であることが好ましい。さらに、前記イオン性化合物を用いる場合には、その含有量は、前記ブロック共重合体 100 質量部に対して、10 質量部以下であることが好ましい。
- [0039] また、前記ブロック共重合体溶液中に前記他のホモポリマーを含有させる場合、前記ブロック共重合体と前記他のホモポリマーとの総量の含有率は、ブロック共重合体溶液中に、0.1~15 質量%であることが好ましく、0.3~5 質量%であることがより好ましい。このような総量の含有率が前記

下限未満では必要な膜厚を得るために前記溶液を十分な膜厚で均一に塗布することが容易でなく、前記上限を超えると溶媒に均一に溶けた溶液を調製することが比較的困難となる。

[0040] <ブロック共重合体溶液の塗布工程>

B C P法を用いた基板の製造方法に従えば、図2 (A) に示すように、上記のように調製したブロック共重合体溶液を基材10上に塗布して薄膜30を形成する。基材10としては特に制限はないが、例えば、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド (P P S) 、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、ポリシクロオレフィン等の樹脂基板；ガラス、オクタデシルジメチルクロロシラン (O D S) 処理ガラス、オクタデシルトリクロロシラン (O T S) 処理ガラス、オルガノシリケート処理ガラス、シリコン基板等の無機基板；アルミニウム、鉄、銅等の金属基板が挙げられる。また、基材10は、配向処理等の表面処理を施したものであってもよい。なお、このようにガラスなどの基板表面を、O D S やオルガノシリケートなどで処理することで、後述の加熱工程において、ラメラ構造、シリンドー構造、球状構造などのマイクロ相分離構造が表面に対して垂直に配列しやすくなる。これはブロック共重合体成分と基材表面との間の界面エネルギー差を小さくすることで、ブロック共重合体を構成する各ブロックのドメインが垂直配向しやすくなるからである。

[0041] 前記ブロック共重合体溶液を塗布する方法としては、特に限定されず、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、滴下法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、ダイコート法、カーテンコート法、インクジェット法を採用することができる。

[0042] 前記ブロック共重合体の薄膜30の厚みとしては、後述する乾燥後の塗膜の厚みが、10～3000nmであることが好ましく、50～500nmであることがより好ましい。

[0043] <乾燥工程>

ブロック共重合体溶液よりなる薄膜30を基材10上に塗布した後に、基材10上の薄膜30を乾燥させる。乾燥は、大気雰囲気中で行うことができる。乾燥温度は、薄膜30から溶媒を除去できる温度であれば特に制限はないが、例えば、30～200℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。なお、乾燥により、前記ブロック共重合体がマイクロ相分離構造を形成し始めることにより薄膜30の表面に凹凸が見られることがある。

[0044] <第1加熱工程>

乾燥工程後に、薄膜30をブロック共重合体のガラス転移温度 (T_g) 以上の温度で加熱する (第1加熱工程またはアニール工程)。この加熱工程 (マイクロ相分離構造を生じさせる工程の一例) によってブロック共重合体の自己組織化が進行し、図2 (B) に示すようにブロック共重合体が第1ポリマーセグメント32と第2ポリマーセグメント34の部分にマイクロ相分離する。加熱温度が、ブロック共重合体のガラス転移温度未満であるとポリマーの分子運動性が低く、ブロック共重合体の自己組織化が十分に進行せず、マイクロ相分離構造を十分に形成できなくなるか、あるいはマイクロ相分離構造を十分に生じさせるための加熱時間が長くなる。また、この加熱温度の上限は、前記ブロック共重合体が熱分解しない温度であればよく特に制限はない。第1加熱工程は、オープンなどを用いて大気雰囲気下で行うことができる。なお、加熱温度を徐々に高めて乾燥及び加熱工程を連続的に行ってよい。こうすることで乾燥工程は加熱工程に含まれることになる。

[0045] <エッチング工程>

第1加熱工程後に、薄膜30のエッチング処理を行う。第1ポリマーセグメント32と第2ポリマーセグメント34は分子構造が相違するため、エッチングされ易さも異なる。それゆえ、それらのポリマーセグメント、すなわちホモポリマーの種類に応じたエッチング処理によりブロック共重合体を構成する一方のポリマーセグメント (第1ポリマーセグメント32) を選択的に除去することができる。エッチング処理により、マイクロ相分離構造から第1ポリマーセグメント32が除去されることにより、塗膜に顕著な凹凸構造

が現れる。前記エッチング処理としては、例えば、反応性イオンエッチング法、オゾン酸化法、加水分解法、金属イオン染色法、紫外線エッチング法等を用いたエッチング法を採用することができる。また、前記エッチング処理として、前記ブロック共重合体の共有結合を酸、塩基及び還元剤からなる群から選択される少なくとも1種で処理して前記共有結合を切断し、その後、一方のポリマーセグメントだけを溶解する溶媒等でミクロ相分離構造が形成された塗膜を洗浄することにより、ミクロ相分離構造を保ったまま、一方のポリマーセグメントのみを除去する方法を採用してもよい。後述する実施形態においては、操作の容易性などの観点から紫外線エッチングを用いた。

[0046] <第2加熱工程>

上記エッチング工程により得られた薄膜30の凹凸構造36に第2の加熱またはアニール処理を施す。第2の加熱処理における加熱温度は、エッチング後に残留した第1ポリマーセグメント32のガラス転移温度以上、すなわち、第1ホモポリマーのガラス転移温度以上であることが望ましく、例えば、第1ホモポリマーのガラス転移温度以上で且つ第1ホモポリマーのガラス転移温度より70℃高い温度以下であることが望ましい。この加熱温度が、第1ホモポリマーのガラス転移温度未満であると、電鍍後に所望の凹凸構造、すなわち、なめらかな山形構造が得られないか、あるいは加熱に長時間を要することになる。第1ホモポリマーのガラス転移温度よりかなり高いと第1ポリマーセグメント32が溶融したり、形状が大きく崩れるので好ましくない。この点でガラス転移温度～ガラス転移温度より70℃程度の範囲で加熱するのが望ましい。第2の加熱処理も第1の加熱処理と同様に、オーブン等を用いて大気雰囲気下で行うことができる。

[0047] 本発明者の実験によると、エッチング工程により得られた塗膜の凹凸構造36をマスター（母型）として後述する電鍍により金属型に凹凸構造を転写したが、所望の転写パターンが得難いことが分かった。特に、この問題はブロック共重合体の分子量が大きいほど顕著であった。前述のように、ブロック共重合体の分子量はミクロ相分離構造、ひいてはそこから得られる回折格

子のピッチに深く関係している。それゆえ、有機EL素子のような用途に回折格子を用いる場合、可視領域のように広範囲で且つ比較的長波長の波長帯を含む波長領域で回折が生じるようなピッチの分布が必要となる。これを実現するためには、比較的高い分子量のブロック共重合体を用いた場合であっても、電鍍によりそのような所望のピッチ分布を有する凹凸構造を確実に得る必要がある。本発明では、エッチングにより得られた凹凸構造を加熱処理することで、その後の電鍍工程でも凹凸構造が十分に反映された金属基板（モールド）を得ることができた。

[0048] この理由として本発明者は以下のように考察している。エッチング後の凹凸構造36では、凹凸構造により画定される溝の側面が粗く、厚み方向と直交する方向に向かって凹凸（オーバーハングを含む）が発生している複雑な断面構造と考えられる。このような複雑な断面構造により以下のような三つの問題が生じる。

i) 複雑な断面構造には、電鍍のためのシード層が付着しない部分が生じ、電鍍によって金属層を均一に堆積させることが困難となる。この結果、得られる金属基板は機械的強度が低くなるとともに、金属基板の変形およびパターン欠損などの欠陥の発生原因となると考えられる。

ii) 電鍍（電気めっき）では、めっきされる物体の形状によって各部分のめっきの厚さが異なり、特に、めっき金属は物体の凸部や出っ張った角に引き寄せられやすく、凹部やへこんだ部分には引き寄せられにくい。このような理由からもエッチング後の複雑な凹凸の断面構造は、均一な膜厚の電鍍膜を得難い。

iii) たとえ、上記のような複雑な断面構造が電鍍により金属基板に転写することができたとしても、その金属基板を硬化性樹脂に押し付けて凹凸形状を転写しようとする、硬化性樹脂は金属基板の複雑な断面構造の隙間に侵入するために、金属基板を硬化後の樹脂から剥離することができないか、あるいは、金属基板の強度の弱い部分が破断し、パターン欠損が起こる。なお、従来はこの問題を防止するためにポリジメチルシロキサン（PDMS）で

転写を繰り返していた。

[0049] このBCP法では、エッチング後の凹凸構造を加熱することで、溝の側面を構成する第1ポリマーセグメント32がアニール処理されて、第1ポリマーセグメント32により画成される断面形状が図2(D)に概念的に示すように比較的滑らかな傾斜面からなり、基材から上方に向かって先細りの山形(本願では「山形構造」と称する)になしている。このような山形構造では、オーバーハングは現れず、第1ポリマーセグメント32に堆積された金属層は、その逆パターンに複製されるので、容易に剥離される。このような第2加熱工程の作用により、上記3つの問題点は解決することができることが明らかとなった。本出願人によると、ブロック共重合体のエッチング処理後に加熱処理して得られた凹凸構造からNi電鍍により形成した金属基板の断面構造を示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真を撮影したところ、凹凸は滑らかで凸はなだらかな山形であり、オーバーハングは全く見られないことが分かっている。一方、ブロック共重合体のエッチング処理後に第2加熱処理せずに得られた凹凸構造からNi(ニッケル)電鍍により形成した金属基板の断面構造を示すSEM写真では、Ni部分がオーバーハング構造を含む複雑な形状の溝を形成しており、その内部に樹脂が浸入している様子が確認されている。

[0050] こうして第2加熱工程で得られた山形構造38を有する基材10は、後工程の転写用のマスターとして使用される。山形構造38を表す凹凸の平均ピッチとしては、100~600nmの範囲であることが好ましく、200~600nmの範囲であることがより好ましい。凹凸の平均ピッチが前記下限未満では、可視光の波長に対してピッチが小さくなりすぎるため、かかる母型を用いて得られる回折格子において必要な可視光の回折が生じにくく、前記上限を超えると、かかる母型を用いて得られる回折格子の回折角が小さくなり、回折格子としての機能を十分に発揮できなくなる。なお、凹凸の平均ピッチは、回折格子の任意の3 μ m角(縦3 μ m、横3 μ m)の測定領域を原子間力顕微鏡で測定して凹凸解析画像を求める(詳細は後述する)。得ら

れた凹凸解析画像に対し、1次傾き補正を含むフラット処理を施した後に、2次元高速フーリエ変換処理を施すことによりフーリエ変換像を得る。フーリエ変換像の各点について、フーリエ変換像の原点からの距離（単位： μm^{-1} ）と強度を求める。続いて、同じ距離にある点については強度の平均値を求める。以上のようにして、求められたフーリエ変換像の原点からの距離と強度の平均値の関係をプロットし、スプライン関数によりフィッティングをかけ、強度がピークとなる波数を平均波数（ μm^{-1} ）とした。平均ピッチについては、別の方法、たとえば、回折格子の任意の $3\mu\text{m}$ 角（縦 $3\mu\text{m}$ 、横 $3\mu\text{m}$ ）の測定領域を測定して凹凸解析画像を求め、かかる凹凸解析画像中における、任意の隣り合う凸部同士又は隣り合う凹部同士の間隔を100点以上測定し、その平均を算出して凹凸の平均ピッチを求めてもよい。

[0051] また、山形構造38を表す凹凸の平均高さは5～200nmの範囲であることが好ましく、20～200nmの範囲であることがより好ましく、50～150nmの範囲であることが更に好ましい。凹凸の平均高さが前記下限未満では、可視光の波長に対し高さが不足するため回折が不十分となり、前記上限を超えると、得られた回折格子を有機EL素子の光取り出し口側の光学素子として利用した場合に、EL層内部の電界分布が不均一となり特定の箇所に電界が集中することによる発熱によって素子が破壊されやすくなり、また寿命が短くなり易くなる。なお、凹凸の平均高さとは、硬化樹脂層の表面における凹凸の高さ（凹部及び凸部との深さ方向の距離）を測定した場合において、凹凸の高さの平均値のことをいう。また、このような凹凸の高さの平均値は、表面の凹凸の形状を走査型プローブ顕微鏡（例えば、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の製品名「E-sweep」等）を用いて凹凸解析画像を測定した後に、かかる凹凸解析画像中における、任意の凹部及び凸部との深さ方向の距離を100点以上測定し、その平均を求めて算出される値を採用する。

[0052] <シード層形成工程及び電鍍工程>

上記のようにして得られたマスターの山形構造38の表面に、図2（E）

に示すように、後続の電鍍処理のための導電層となるシード層40を形成する。シード層40は、無電解めっき、スパッタまたは蒸着により形成することができる。シード層40の厚みとして、後続の電鍍工程における電流密度を均一にして後続の電鍍工程により堆積される金属層の厚みを一定にするために、10nm以上が好ましく、より好ましくは100nm以上である。シード層の材料として、例えば、ニッケル、銅、金、銀、白金、チタン、コバルト、錫、亜鉛、クロム、金・コバルト合金、金・ニッケル合金、ホウ素・ニッケル合金、はんだ、銅・ニッケル・クロム合金、錫ニッケル合金、ニッケル・パラジウム合金、ニッケル・コバルト・リン合金、またはそれらの合金などを用いることができる。なお、シード層は、図2(C)に示したような複雑な断面構造に比べて、図2(D)に示したような山形の比較的滑らかな構造に漏れなくしかも均一な厚みで付着し易くなると考えられる。

[0053] 次に、シード層40上に電鍍（電界メッキ）により金属層を堆積させる図2(F)。金属層50の厚みは、例えば、シード層40の厚みを含めて全体で10～3000 μ mの厚さにすることができる。電鍍により堆積させる金属層50の材料として、シード層40として用いることができる上記金属種のいずれかを用いることができる。金属基板のモールドとしての耐摩耗性や、剥離性などの観点からは、ニッケルが好ましく、この場合、シード層40についてもニッケルを用いることが好ましい。電鍍における電流密度は、ブリッジを抑制して均一な金属層を形成するとともに、電鍍時間の短縮の観点から、例えば、0.03～10A/cm²にし得る。なお、形成した金属層50は、後続の樹脂層の押し付け、剥離及び洗浄などの処理の容易性からすれば、適度な硬度及び厚みを有することが望ましい。電鍍により形成される金属層の硬度を向上させる目的で、金属層の表面にダイヤモンドライクカーボン(DLC)処理やCrめっき加工処理を実施してもよい。あるいは、金属層をさらに熱処理してその表面硬度を高くしても良い。

[0054] <剥離工程>

上記のようにして得られたシード層を含む金属層50を、凹凸構造を有す

る基材から剥離してファザーとなる金属基板を得る。剥離方法は物理的に剥がしても構わないし、第1ホモポリマー及び残留するブロック共重合体を、それらを溶解する有機溶媒、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン（THF）、クロロホルムなどを用いて溶解して除去してもよい。

[0055] <洗浄工程>

上記のように金属基板を山型構造38を有する基材10から剥離するとき、図2（G）に示すように、第1ポリマーセグメントのようなポリマーの一部60が金属基板に残留する場合がある。このような場合には、それらの残留した部分60を洗浄にて除去することができる。洗浄方法としては、湿式洗浄や乾式洗浄を用いることができる。湿式洗浄としてはトルエン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤、界面活性剤、アルカリ系溶液での洗浄などにより除去することができる。有機溶剤を用いる場合には、超音波洗浄を行ってもよい。また電解洗浄を行うことにより除去しても良い。乾式洗浄としては、紫外線やプラズマを使用したアッシングにより除去することができる。湿式洗浄と乾式洗浄を組み合わせてもよい。このような洗浄後に、純水や精製水でリンスし、乾燥後にオゾン照射してもよい。こうして所望の凹凸構造を有する金属基板（モールド）70が得られる（図2（H））。

[0056] 次に、得られた金属基板70を用いて、有機EL素子などに用いられる回折格子を製造する方法について図3（A）～図3（E）を参照して説明する。

[0057] <金属基板の離型処理工程>

モールドとしての金属基板70を用いてその凹凸構造を樹脂に転写する際に、樹脂からの離型を向上させるために金属基板70に離型処理を行ってもよい。離型処理としては、表面エネルギーを下げる処方が一般的であり、特に制限はないが、フッ素系の材料やシリコン樹脂等の離型剤を図3（A）に示すように金属基板70の凹凸表面70aにコーティングしたり、フッ素系のシランカップリング剤で処理する方法、ダイヤモンドライクカーボンを表面に成膜することなどが挙げられる。

[0058] <金属基板の樹脂層への転写工程>

得られた金属基板70を用いて、金属基板の凹凸構造（パターン）を樹脂層80に転写することでマザーを製造する。この転写処理の方法として、図3（B）に示すように、例えば、硬化性樹脂を透明支持基板90に塗布した後、金属基板70の凹凸構造を樹脂層80に押し付けつつ樹脂層80を硬化させる。透明支持基板90として、例えば、ガラス等の透明無機材料からなる基材；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンテレナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、シクロオレフィンポリマー（COP）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリスチレン（PS）等の樹脂からなる基材；これらの樹脂からなる基材の表面にSiN、SiO₂、SiC、SiO_xN_y、TiO₂、Al₂O₃等の無機物からなるガスバリア層を形成してなる積層基材；これらの樹脂からなる基材及びこれらの無機物からなるガスバリア層を交互に積層してなる積層基材が挙げられる。また、透明支持基板の厚みは、1～500μmの範囲にし得る。

[0059] 硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ウレア樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、架橋型液晶樹脂が挙げられる。硬化性樹脂の厚みは0.5～500μmの範囲であることが好ましい。厚みが前記下限未満では、硬化樹脂層の表面に形成される凹凸の高さが不十分となり易く、前記上限を超えると、硬化時に生じる樹脂の体積変化の影響が大きくなり凹凸形状が良好に形成できなくなる可能性がある。

[0060] 硬化性樹脂を塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、滴下法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、ダイコート法、カーテンコート法、インクジェット法、スパッタ法等の各種コート方法を採用することができる。さらに、硬化性樹脂を硬化させる条件としては、使用する樹脂の種類により異なるが、例えば、硬化温度が室温～250℃の範囲であり、硬化時間が0.5分～3時間の範囲であることが好ましい。また、紫外線や電子線のようなエネルギー線を照射

することで硬化させる方法でもよく、その場合には、照射量は $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 5 \text{ J} / \text{cm}^2$ の範囲であることが好ましい。

[0061] 次いで、硬化後の硬化樹脂層 80 から金属基板 70 を取り外す。金属基板 70 を取り外す方法としては、機械的な剥離法に限定されず、任意の知られた方法を採用することができる。こうして図 3 (C) に示すように、透明支持基板 90 上に凹凸が形成された硬化樹脂層 90 を有する樹脂フィルム構造体 100 を得ることができる。樹脂構造体 100 はそのまま回折格子として使用し得る。

[0062] BCP 法による基板の製造方法は、有機 EL 素子の光取り出し口側に設けられる回折格子を製造するためだけではなく、各種のデバイスに使用される微細パターンを有する光学部品の製造に用いることができる。例えば、ワイヤグリッド偏光子、反射防止フィルム、あるいは太陽電池の光電変換面側に設置することにより太陽電池内部への光閉じ込め効果を付与するための光学素子を製造するために使用することができる。

[0063] こうして所望のパターンを有する樹脂フィルム構造体 100 を得ることができるが、樹脂フィルム構造体 100 の反転パターンを回折格子として使用する場合には、上記の金属基板の転写工程を経て得られた樹脂フィルム構造体 100 をマザーとして用いて、樹脂フィルム構造体 100 を作成したときと同様に、図 3 (D) に示すように別の透明支持基材 92 上に硬化性樹脂層 82 を塗布して、樹脂フィルム構造体 100 を硬化性樹脂層 82 に押し付けて硬化性樹脂層 82 を硬化させる。次いで、樹脂フィルム構造体 100 を、硬化した硬化性樹脂層 82 から剥離することにより、図 3 (E) に示すような別の樹脂フィルム構造体であるレプリカ 110 を得ることができる。さらに、レプリカ 110 を母型として上記転写工程を実施してレプリカ 110 の反転パターンのレプリカを製造してもよく、反転パターンのレプリカを母型として上記転写工程を再度繰り返して子レプリカを形成してもよい。

[0064] 次に、得られた樹脂フィルム構造体 100 をさらに母型として用いてゾルゲル材料からなる凹凸を有する構造体（以下、適宜、「ゾルゲル構造体」ま

たは「ゾルゲル材料基板」という)を作製する方法を説明する。ゾルゲル材料を用いて凹凸パターンを有する基板の形成方法は、主に、ゾル溶液を調製する溶液調製工程、調製されたゾル溶液を基板に塗布する塗布工程、基板に塗布されたゾル溶液の塗膜を乾燥する乾燥工程、転写パターンが形成されたモールドを押し付ける押圧工程、モールドが押し付けられた塗膜を仮焼成する仮焼成工程、モールドを塗膜から剥離する剥離工程、及び塗膜を本焼成する本焼成工程を有する。以下、各工程について順に説明する。

[0065] ゾルゲル法によりパターンが転写される塗膜を形成するため、最初にゾル溶液を調製する(溶液調製工程)。例えば、基板上に、シリカをゾルゲル法で合成する場合は、金属アルコキシド(シリカ前駆体)のゾル溶液を調製する。シリカの前駆体として、テトラメトキシシラン(MTE S)、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-ブトキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*t*-ブトキシシラン等のテトラアルコキシドモノマーや、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン等のトリアルコキシドモノマーや、これらモノマーを少量重合したポリマー、前記材料の一部に官能基やポリマーを導入したことを特徴とする複合材料などの金属アルコキシドが挙げられる。さらに、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレート、オキシ塩化物、塩化物や、それらの混合物などが挙げられるが、これらに限定されない。また、金属種としては、Si以外にTi、

Sn、Al、Zn、Zr、Inなどや、これらの混合物などが挙げられるが、これらに限定されない。上記酸化金属の前駆体を適宜混合したものをを用いることもできる。

[0066] TEOSとMTESの混合物を用いる場合には、それらの混合比は、例えばモル比で1：1にすることができる。このゾル溶液は、加水分解及び重縮合反応を行わせることによって非晶質シリカを生成する。合成条件として溶液のpHを調整するために、塩酸等の酸またはアンモニア等のアルカリを添加する。pHは4以下もしくは10以上が好ましい。また、加水分解を行うために水を加えてもよい。加える水の量は、金属アルコキシド種に対してモル比で1.5倍以上にすることができる。

[0067] 溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、ブタノール等のアルコール類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン類、ブトキシエチルエーテル、ヘキシルオキシエチルアルコール、メトキシ-2-プロパノール、ベンジルオキシエタノール等のエーテルアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類、フェノール、クロロフェノール等のフェノール類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒、2硫化炭素等の含ヘテロ元素化合物、水、およびこれらの混合溶媒が挙げられる。特に、エタノールおよびイソプロピルアルコールが好ましく、またそれらに水を混合したのも好ましい。

[0068] 添加物としては、粘度調整のためのポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコールや、溶液安定剤であるトリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、アセチルアセトンなどの β -ジケトン、 β -ケトエステル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサンなどを用いることが出来る。

[0069] 上記のように調製したゾル溶液を基板上に塗布する（塗布工程）。基板として、ガラスや石英、シリコン基板等の無機材料からなる基板やポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンテレナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、シクロオレフィンポリマー（COP）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリスチレン（PS）、ポリアミド（PI）、ポリアリレート等の樹脂基板を用い得る。基板は透明でも不透明でもよい。この基板から得られた凹凸パターン基板を後述する有機EL素子の製造に用いるのであれば、基板は耐熱性、UV光等に対する耐光性を備える基板が望ましい。この観点から、基板として、ガラスや石英、シリコン基板等の無機材料からなる基板がより好ましい。基板には密着性を向上させるために、表面処理や易接着層を設けるなどをしてよいし、水分や酸素等の気体の浸入を防ぐ目的で、ガスバリア層を設けるなどしてもよい。塗布方法として、バーコート法、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法などの任意の塗布方法を使用することができるが、比較的大面積の基板にゾル溶液を均一に塗布可能であること、ゾル溶液がゲル化する前に素早く塗布を完了させることができることからすれば、バーコート法、ダイコート法及びスピンコート法が好ましい。なお、後の工程でゾルゲル材料層による所望の凹凸パターンが形成されるため基板表面（表面処理や易接着層がある場合にはそれらも含めて）は平坦でよく、この基板自体は所望の凹凸パターンを有さない。

[0070] 塗布工程後、塗布した塗膜（以下、適宜、「ゾルゲル材料層」とも言う）中の溶媒を蒸発させるために基板を大気中もしくは減圧下で保持する（乾燥工程）。次いで樹脂フィルム構造体100（モールド）を塗膜に押し付ける

(押圧工程)。この際、押圧ロールを用いて樹脂フィルム構造体100を押し付けてもよい。ロールプロセスでは、プレス式と比較して、モールドと塗膜とが接する時間が短いため、モールドや基板及び基板を設置するステージなどの熱膨張係数の差によるパターンくずれを防ぐことができること、ゲル溶液中の溶媒の突沸によってパターン中にガスの気泡が発生したり、ガス痕が残ることを防止することができること、基板(塗膜)と線接触するため、転写圧力及び剥離力を小さくでき、大面積化に対応し易いこと、押圧時に気泡をかみ込むことがないなどの利点を有する。また、樹脂フィルム構造体100を押し付けながら加熱してもよい。

[0071] 塗膜(ゾルゲル材料層)にモールドとしての樹脂フィルム構造体100を押し付けた後、塗膜を仮焼成してもよい(仮焼成工程)。仮焼成することにより塗膜のゲル化を進め、パターンを固化し、剥離の際に崩れにくくする。仮焼成を行う場合は、大気中で40~150℃の温度で加熱することが好ましい。なお、仮焼成は必ずしも行う必要はない。

[0072] 押圧工程または仮焼成工程後の塗膜(ゾルゲル材料層)から樹脂フィルム構造体100を剥離する。押圧の際にロールを使用すると、プレート状モールドに比べて剥離力は小さくてよく、塗膜がモールドに残留することなく容易にモールドを塗膜から剥離することができる。

[0073] 基板の塗膜(ゾルゲル材料層)から樹脂フィルム構造体100が剥離された後、塗膜を本焼成する(本焼成工程)。本焼成により塗膜を構成するシリカ(アモルファスシリカ)中に含まれている水酸基などが脱離して塗膜がより強固となる。本焼成は、200~1200℃の温度で、5分~6時間程度行うのが良い。こうして塗膜は硬化して樹脂フィルム構造体100の凹凸パターンに対応する凹凸パターン膜を有するゾルゲル構造体(回折格子)、すなわち、平坦な基板上に不規則な凹凸パターンを有するゾルゲル材料層が直接形成されたゾルゲル構造体(回折格子)が得られる。この時、ゾルゲル材料層であるシリカは、焼成温度、焼成時間に応じて非晶質または結晶質、または非晶質と結晶質の混合状態となる。

[0074] 樹脂フィルム構造体100を用いてレプリカ110（またはゾルゲル構造体）を複製する際、または得られたレプリカ110（またはゾルゲル構造体）を用いてさらに別のレプリカを複製する際には、樹脂フィルム構造体100またはレプリカ110の凹凸パターンが形成された面に蒸着法またはスパッタ法などの気相法により膜を積層してもよい。このように膜を積層することにより、その表面に樹脂を塗布する等して転写等を行う際に、その樹脂（例えばUV硬化樹脂）との密着性を低下させることができ、母型を剥がし易くなる。また、このような蒸着膜は、例えば、アルミニウム、金、銀、白金、ニッケル等の金属、酸化アルミニウム等の金属酸化物が挙げられる。また、このような膜の厚みとしては5～500nmであることが好ましい。このような厚みが前記下限未満では均一な膜が得られにくく十分な密着性の低下効果が薄れ、前記上限を超えると母型の形状がなまり易くなる。樹脂フィルム構造体100またはレプリカ110の硬化樹脂層がUV硬化樹脂からなる場合には、樹脂硬化後に、再度、紫外光を照射するなどして、適宜ポストキュアを行ってもよい。

[0075] また、図3（B）及び（D）に示した工程では透明支持基板90，92に硬化性樹脂80，82をそれぞれ塗布したが、母型である金属基板70または硬化した樹脂層80の表面に直接、硬化性樹脂を塗布し、硬化後に取り外したものを母型としてもよい。あるいは、母型の表面に樹脂を塗布する代わりに、樹脂の塗膜に母型を押し付け、かかる樹脂を硬化させて得られる硬化樹脂の凹凸膜を母型としてもよい。

[0076] B. BKL法による基板の製造方法

BKL法は、WO2011/007878A1に詳しく記載されているように、70℃以上の温度条件下において、熱により体積が変化するポリマーからなるポリマー膜の表面に蒸着膜を形成した後、前記ポリマー膜及び前記蒸着膜を冷却することにより、前記蒸着膜の表面に皺による凹凸を形成する工程（凹凸形状形成工程）と、前記蒸着膜上に母型材料を付着させ硬化させた後に、硬化後の母型材料を前記蒸着膜から取り外して母型を得る工程（母

型形成工程) とを含む。

[0077] 図5 (A) ~ (D) は、BKL法による回折格子の製造方法における母型の製造方法の好適な一実施形態を説明するための模式図である。図5 (A) は、母型の製造方法においてポリマー膜の表面に蒸着膜を形成した状態を模式的に示す断面図であり、図5 (B) は、ポリマー膜及び蒸着膜を冷却することにより蒸着膜の表面に皺による凹凸を形成した状態を模式的に示す断面図であり、図5 (C) は、凹凸が形成された蒸着膜上に母型材料を付着させ硬化させた状態を模式的に示す断面図であり、図5 (D) は、硬化後の母型を蒸着膜から取り外した状態を模式的に示す断面図である。

[0078] 凹凸形状形成工程においては、先ず、熱により体積が変化するポリマーからなるポリマー膜を準備する。熱により体積が変化するポリマーとしては、加熱又は冷却により体積が変化するもの（例えば、熱膨張係数が50 ppm/K以上のもの）を適宜使用することができるが、ポリマーの熱膨張係数と蒸着膜の熱膨張係数との差が大きく、高い柔軟性を有しているために、蒸着膜の表面に皺による凹凸が形成しやすいという観点から、シリコン系ポリマーがより好ましく、ポリジメチルシロキサンを含有するシリコン系ポリマーであることが特に好ましい。また、このようにポリマー膜を形成する方法としては、例えば、スピコート法、ディップコート法、滴下法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、ダイコート法、カーテンコート法、インクジェット法、スプレーコート法、スパッタ法、真空蒸着法等を採用することができる。さらに、このようなポリマー膜の厚みとしては、10~5000 μm の範囲であることが好ましく、10~2000 μm の範囲であることがより好ましい。

[0079] 凹凸形状形成工程においては、次に、70°C以上の温度条件下において、ポリマー膜27の表面に蒸着膜28を形成する（図5 (A) 参照）。蒸着膜28を形成する際の温度は70°C以上であることが必要であるが、90°C以上であることがより好ましい。前記温度が70°C未満では、蒸着膜の表面に皺による凹凸を十分に形成することができない。蒸着膜28を形成する方法

としては、蒸着法、スパッタ法等の公知の方法を適宜採用することができる。これらの方法の中でも、ポリマー膜の表面に形成されている凹凸の形状を維持するという観点から、蒸着法を採用することが好ましい。また、蒸着膜 28 の材質は特に限定されないが、例えば、アルミニウム、金、銀、白金、ニッケル等の金属、酸化アルミニウム等の金属酸化物が挙げられる。

[0080] 凹凸形状形成工程においては、次いで、ポリマー膜 27 及び蒸着膜 28 を冷却することにより、蒸着膜 28 の表面に皺による凹凸を形成する（図 5（B）参照）。このように、ポリマー膜 27 の熱膨張係数と蒸着膜 28 の熱膨張係数との間には差があるため、図 5（A）に示すようなポリマー膜 27 及び蒸着膜 28 がそれぞれ熱により体積が変化して、図 5（B）に示すように、蒸着膜 28 の表面に皺による凹凸（いわゆるバックリングパターン、又は、いわゆるチューリングパターン）を形成することができる。また、冷却後のポリマー膜 27 及び蒸着膜 28 の温度は 40℃以下であることが好ましい。冷却後のポリマー膜 27 及び蒸着膜 28 の温度が前記上限を超える場合には、蒸着膜の表面に皺による凹凸を形成しにくくなる傾向にある。さらに、ポリマー膜 27 及び蒸着膜 28 を冷却する際の降温速度は 1～80℃/分の範囲内とすることが好ましい。前記降温速度が前記下限未満では、凹凸が緩和されてしまう傾向にあり、他方、前記上限を超えると、ポリマー膜又は蒸着膜の表面にクラック等の傷が発生しやすくなる傾向にある。

[0081] 母型形成工程においては、先ず、図 5（C）に示すように、蒸着膜 28 上に母型材料 29 を付着させ硬化させる。このような母型材料 29 としては、特に限定されず、例えば、ニッケル、ケイ素、炭化ケイ素、タンタル、グラッシーカーボン、石英、シリカ等の無機物；シリコーン系ポリマー（シリコーンゴム）、ウレタンゴム、ノルボルネン樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、アクリル、液晶ポリマー等の樹脂組成物が挙げられる。これらの母型材料 29 の中でも、成形性、微細形状の追従性、型離れという観点から、シリコーン系ポリマー、ニッケル、ケイ素、炭化ケイ素、タンタル、グラッシーカーボン、石

英、シリカがより好ましく、シリコン系ポリマーが更により好ましく、ポリジメチルシロキサンを含有するシリコン系ポリマーであることが特に好ましい。また、このように母型材料 29 を付着させる方法としては、特に限定されず、例えば、真空蒸着法；スピコート法、スプレーコート法、ディップコート法、滴下法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、ダイコート法、カーテンコート法、インクジェット法、スパッタ法等の各種コート方法を採用することができる。また、母型材料 29 を硬化させる条件としては、使用する母型材料の種類により異なるが、例えば、硬化温度が室温～250℃の範囲であり、硬化時間が0.5分～3時間の範囲であることが好ましい。また、紫外線や電子線のようなエネルギー線を照射することで硬化させる方法でもよく、その場合には、照射量は $20\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 10\text{ J} / \text{cm}^2$ の範囲であることが好ましい。

- [0082] 母型形成工程においては、その後、図5(D)に示すように、硬化後の母型材料 29 を蒸着膜 28 から取り外して母型 29 を得る。このように母型 29 を蒸着膜 28 から取り外す方法としては、特に限定されず、適宜公知の方法を採用することができる。
- [0083] BKL法においては、ポリマー膜として得られた母型 29 を用いて前記凹凸形状形成工程及び前記母型形成工程を繰り返してもよい。このようにして、母型の表面に形成されている皺を深くすることができ、母型の表面に形成されている凹凸の平均高さを大きくすることができる。
- [0084] また、得られた母型 29 の表面に樹脂（母型材料に用いた材料）を塗布して硬化させた後、これを取り外したものを母型としてもよく、更に、得られた母型 29 の表面に樹脂を塗布する代わりに、樹脂の塗膜に前記母型 29 を押し付け、かかる樹脂を硬化させて得られる硬化樹脂の凹凸膜を母型としてもよい。このように、凹凸を反転させた樹脂膜も母型として利用できる。
- [0085] さらに、母型 29 から 1 以上の中間的な母型を介して、凹凸の反転や転写を繰り返すことにより最終的な母型を製造してもよい。このような中間的な母型としては、上述のようにして適宜凹凸構造を反転又は転写させたものを

利用できる。また、このように、凹凸の反転や転写を繰り返して母型を製造した場合には、母型の凹凸構造を転写する際に、樹脂膜等の剥離が困難な柔軟性のない基板（例えばガラス）を用いた場合にも凹凸構造の転写を容易にするために、一旦柔軟性のある材料（例えばプラスチックフィルムやシリコーンゴム）への転写を介することも可能となり、用いた母型と凹凸構造を合わせる（偶奇を合わせる）ことが容易になる傾向にある。また、これらの中間的な母型に熱により体積が変化するポリマーを塗布し、硬化させて得られたポリマー膜を母型 29 とし、更に、前記凹凸形状形成工程及び前記母型形成工程を繰り返してもよい。また、中間的な母型が UV 硬化樹脂からなる場合には、その製造時に紫外光を照射して中間的な母型を得た後、再度、紫外光を照射してポストキュアを行ってもよい。このようにして、UV 硬化樹脂からなる母型に再度、紫外光を照射してポストキュアを行うことにより、母型の架橋度が向上し、機械的強度や耐薬品性が向上する傾向にある。

[0086] また、母型（中間的な母型を含む）に対して、公知の方法を利用してメッキ処理を施して母型を金属金型化してもよい。このようにしてメッキ化して金属金型化することにより、機械的強度に優れ、繰り返し使用が可能な母型を得られる傾向にある。このようにしてメッキ化した母型をナノインプリント等のモールドとして使用することで、硬化樹脂基板に繰り返し転写して所定の凹凸パターンを有する樹脂基板を量産することが可能となる。このようなメッキ化に利用できる材料としては、ニッケル、銅、鉄、ニッケルコバルト合金、ニッケル鉄合金等が挙げられる。なお、このようなメッキ層の厚みは、機械的な強度や金型作製に要する時間等の観点から、 $50\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ であることが好ましい。

[0087] そして、本発明においては、このようにして BKL 法を実施して得られる母型（母型 29 や、ポリマー膜として得られた母型 29 を用いて前記凹凸形状形成工程及び前記母型形成工程を繰り返して得られる母型等）を、前記回折格子を形成するための母型として用いることができる。また、前記 BCP 法を得られた樹脂フィルム構造体をさらに母型として用いてゾルゲル材料か

らなる凹凸を有するゾルゲル構造体を作製したのと同様にして、BKL法を実施して得られた樹脂基板をさらに母型としてゾルゲル材料からなる凹凸を有するゾルゲル構造体を作製してもよい。

[0088] また、BKL法得られた母型を大気圧下において80～200℃程度の温度条件で1～48時間程度加熱したものを、回折格子の製造に用いる母型として用いてもよい。このようにして母型を加熱することにより、回折格子として、特に、有機EL素子用として良好な凹凸構造を有する回折格子が得られる。

[0089] 2. 基板の検査工程

上記のようなBCP法やBKL法により得られた基板（ゾルゲル材料から形成された凹凸構造を有する基板を含む）は、不規則な凹凸表面を有しており、そのような基板の光学特性、特に、輝度ムラについて検査する工程（図1の工程S2）について説明する。なお、輝度ムラは、基板の凹凸の特定のピッチの局所的分布、特定方向の凹凸の向きの局所的分布、凹凸の深さのムラなどにより生じるものと考えられる。図6に示すような装置200を用いて不規則な凹凸表面を有する基板100の凹凸面からの散乱光を観測する。装置200は、所定の距離を隔てて床面に配置された一対の黒色ブロック102からなるステージ104と、ステージ104の斜め上方にステージ中心に対して対称な位置に配置された一対の光源122と、ステージ104の中心の上方に所定距離を隔てて配置された撮像素子124と、撮像装置124に接続された画像処理装置126とを有する。光源122は、指向性が高く且つ所定の幅（面積）を照明する光122aを照射できる任意の光源を用い得る。例えば、複数のLEDが一方向にアレイ状に埋設されたLEDバーライトを用いることができる。撮像素子124は、基板100の全域からの散乱光を2次元的に受光できる画素を有する素子であれば任意の撮像素子でよく、デジタルカメラや二次元色彩輝度計などが好適に用いられる。なお、撮像素子における画素数は少なくとも30個以上あることが好ましい。画像処理装置126は、撮像素子124により検出された画素データを処理するコ

ンピュータである。このような装置 200 を用いて以下のような手順で基板 100 の凹凸表面 100 a からの散乱光を観測する。観測した散乱光から輝度分布を求める。

[0090] 基板 100 をステージ 104 上にその凹凸表面 100 a が上向きになるように配置し、基板 100 の凹凸表面 100 a に、光源 122 からの光が斜め上方から、例えば、基板 100 の凹凸表面 100 a の法線方向に対して 80 ° 前後の入射角で照射する。光照射された基板 100 の凹凸表面 100 a からは種々の方向に光が散乱する。散乱光には凹凸表面からの回折光も含まれている。散乱光のうち基板 100 の凹凸表面 100 a の全ての領域からほぼ法線方向に向かう光が撮像素子 124 により受光されるようにする。このためには撮像素子 124 の視野の中に基板 100 の凹凸表面 100 a の端部が含まれるように撮像素子 124 を基板 100 に対して配置する。画素毎に検出された画像データを画像処理装置に 126 により画像処理して、基板 100 の凹凸表面 100 a の 2 次元的な位置に対応する光強度を求める。なお、ここでは基板 100 が床面に対して平行に配置されている図を例示したが、基板は支持体等により直立した状態、あるいはある角度で傾斜した状態であってもかまわない。

[0091] ここで、基板 100 の凹凸表面 100 a の凹凸が、図 7 に示すような矩形の凹凸パターンであると、ブラッグの回折条件に従って回折が起こる。入射光と回折格子面の法線とのなす角（入射角）を α 、回折光と回折格子の法線とのなす角（回折角）を β とすると、以下の関係式が成り立つ。

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

あるいは、

$$\sin \alpha \pm \sin \beta = N m \lambda$$

ここで、 d は回折格子の周期(ピッチ)、 N は 1 mm あたりの溝本数、 m は回折次数 ($m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$)、 λ は波長である。

[0092] 上記関係式により、 $m = 0$ の回折光 (0 次光) は、波長 λ に拘わらず正反射する。このため、斜め入射する入射光の 0 次光は、撮像素子 124 の方向

に向かわず、撮像素子124には入射しない。また $m \neq 0$ のときは、上記関係式を満足する回折角 β は波長 λ ごとに異なり、回折格子の周期 d と入射角 α によっても変化する。したがって波長 λ 、入射角 α 、溝本数 N （または周期 d ）によっては回折光が観測できない場合がある。たとえば、入射角 $\alpha = 80^\circ$ 、溝本数 $N = 3000$ 本/mm ($d = 333$ nm)の回折格子からの+1次回折光($m = +1$)を想定すると、波長 $\lambda = 700$ nmでは $\sin \beta = 1.12$ となり、回折光が得られないことが分かる。それゆえ、図6に示すような装置200の構成において、比較的浅い角度で（すなわち、大きい入射角で）光を斜め入射し、正面方向に向かって1次回折光を得るためには、上記関係式に基づいて回折格子の周期 d に対する入射角 α の比が制限されることが分かる。特に、1次より高次の回折（ ± 2 、 ± 3 、 \dots ）を生じさせずに、回折効率の高い1次回折光を基板の法線方向にある撮像素子に導入させるという理由により、格子の周期と同程度の波長、具体的には、回折格子の周期 d の0.5倍から2.0倍の波長 λ ($0.5d \leq \lambda \leq 2.0d$)、特に0.5倍から1.5倍の波長 λ ($0.5d \leq \lambda \leq 1.5d$)の光を用いることが好ましい。検査光が単一波長ではなく、波長域を有する場合は、 λ は中心波長を意味する。

[0093] 一方、入射角については、例えば、本発明の対象である不規則な凹凸表面を有する基板を、有機EL素子に適用する場合を検討してみる。そのような不規則な凹凸構造を有する基板を有機ELに用いる場合には、不規則な凹凸表面の凹凸ピッチが100nm~600nm、特に、150nm~600nmであることが望ましいことが望ましいことが発明者らの実験により分かっている（例えば、WO2011/007878A1を参照）。150nm~600nmの範囲のピッチを有する不規則な凹凸表面を有する基板に対して、光源波長として例えば、470nmの波長の光を用いたときには、入射角 α は、 $30^\circ < \alpha < 90^\circ$ が好ましく、より好ましくは $60^\circ < \alpha < 85^\circ$ であることが発明者の実験より明らかとなった。入射角が 30° 未満だと回折効率が低く、輝度が下がるために輝度ムラが明瞭に観察されない。また、

均一に光照射できる面積が狭くなるため評価エリアが狭くなる、さらには正反射光が撮像素子に入る恐れが出てくる、などの問題が生じる。回折効率及び輝度ムラの点では入射角 α の下限は 60° であることが一層好ましい。一方、入射角 α が 90° を超えると、基板裏面に照射されることになり、反射光量が低下する。金属板などの不透明体だと観察自体が不可能となる。また、入射角 α が 85° を超えると、高指向性光源を用いてもサンプル表面を効率よく照射できず、撮像素子に入る光量が不十分である。

[0094] 3. 判定工程

次に、上の検査工程で得られた結果に基づいて、基板が均一な輝度分布を有するかどうかを評価・判定する（図1の工程S3）。以下では、撮像素子にデジタルカメラを用いた場合の評価・判定方法について説明する。上記検査工程で得られた撮像素子の各画素の出力からピクセル値を読み取る。ピクセル値は各画素の散乱（回折）光の強度または輝度に対応する。基板の凹凸表面全域のピクセル値について、最大値、最小値及び平均値を求める。最大値、最小値及び平均値が所望の許容範囲内であるかを判断する。また、その強度分布についても所望の範囲であるかを判断する。例えば、最小値に対する最大値の比を求め、最大値／最小値の大きさによって輝度ムラを判定することができる。本発明の基板およびこの基板にその凹凸が保持されるように電極と有機層を積層した本発明の有機EL素子においては、前記ピクセル値の最大値／最小値が1.5以上になると、該有機EL素子の発光の均一性が明らかに悪化する、すなわち輝度ムラが許容範囲を超えることを本発明者は見出した。そのような有機EL素子を用いた照明やディスプレイなどは製品として不適である。ただし、輝度ムラの許容限度、すなわち要求される輝度の均一性や用途に応じて、閾値たる前記ピクセル値の最大値／最小値を設定することができる。あるいは、散乱強度差（散乱強度のばらつき）を下記式のように表わして、予め定めた値と比較することで判定してもよい。

$$\text{散乱強度差} = (\text{最大値} - \text{最小値}) / (\text{最大値} + \text{最小値}) \times 100$$

[0095] 平均ピクセル値については次のような方法で評価することができる。測定

されたピクセル値についてグレー諧調に変換する処理を行う。撮像画像上で所定の方向（XまたはY方向）の直線上の各画素のピクセル値についてのグレー諧調されたピクセル値を求めることで、当該直線上の散乱光光度の（断面）プロファイルが求められる。輝度ムラの評価を容易にするには、撮像素子に記録することができる最大ピクセル値（一般的なデジタルカメラであれば255）をMAXとしたときに、上記直線上におけるピクセル値（諧調後）の平均値（ピクセル平均値）は、 $0.2MAX \sim 0.8MAX$ であることが好ましい。

[0096] 上記評価及び判定工程において、最小値に対する最大値の比、散乱強度差、もしくは平均ピクセル値が所望の範囲内である判定された場合には、この基板を用いて後述のプロセスに従って有機EL素子を製造する。散乱強度差や平均ピクセル値が所望の範囲外である判定された場合には、後処理を施す（図1の工程S5）。後処理として、基板の欠陥（輝度ムラ）がゴミ、キズ、周期的エラー、ランダムエラーによるものかを分析する。ゴミなどの付着物に起因する場合には、基板表面に加圧エアを適用して付着物を吹き飛ばすなどしてリペアを行うことができ、その後、再度上記検査を行う。なお、上記検査を複数の基板について連続式またはバッチ式で行う場合には、検査結果に基づいて最小値に対する最大値の比、散乱強度差、もしくは平均ピクセル値が所望の範囲内であるものと範囲外であるものを分別する工程を設けることができる。範囲内であるものについて、例えば、有機EL素子等の製造ラインに供給して有機EL素子を順次製造することができる。範囲外のものについては、まとめて欠陥分析や廃棄を行うことができる。

[0097] <有機EL素子の製造方法>

次に、BCP法やBKL法に例示されるような方法を用いて得られた樹脂フィルム基板（または、ガラス基板またはゾルゲル材料で凹凸が形成された基板）のうち、前記の判定工程で合格した基板を用いて有機EL素子を製造する。この製造方法のうち、樹脂フィルム基板からなる回折格子について、図8を参照しながら説明する。

先ず、図8に示すように、樹脂フィルム100（基板）の樹脂層80（図3（C）参照）上に、符号3で表される透明電極を、樹脂80の表面に形成されている凹凸構造が維持されるようにして積層する。透明電極3の材料としては、例えば、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、金、白金、銀、銅が用いられる。これらの中でも、透明性と導電性の観点から、ITOが好ましい。透明電極3の厚みは20～500nmの範囲であることが好ましい。厚みが前記下限未満では、導電性が不十分となり易く、前記上限を超えると、透明性が不十分となり発光したEL光を十分に外部に取り出せなくなる可能性がある。透明電極3を積層する方法としては、蒸着法、スパッタ法等の公知の方法を適宜採用することができる。これらの方法の中でも、密着性を上げるという観点から、スパッタ法が好ましい。なお、透明電極3を樹脂層80上に設ける前に、樹脂フィルム100の樹脂層80と反対側にガラス基板を張り付けてもよい。

[0098] 次に、透明電極3上に、図8に示す符号4で表される有機層を、樹脂80の表面に形成されている凹凸の形状が維持されるようにして積層する。このような有機層4は、有機EL素子の有機層に用いることが可能なものであればよく、特に制限されず、公知の有機層を適宜利用することができる。また、このような有機層4は、種々の有機薄膜の積層体であってもよく、例えば、図8に示すような陽極バッファ層11、正孔輸送層12、及び電子輸送層13からなる積層体であってもよい。ここで、陽極バッファ層11の材料としては、例えば、銅フタロシアニン、PEDOT等が挙げられる。また、正孔輸送層12の材料としては、例えば、トリフェニルアミン、トリフェニルジアミン誘導体（TPD）、ベンジジン、ピラゾリン、スチリルアミン、ヒドラゾン、トリフェニルメタン、カルバゾール等の誘導体が挙げられる。さらに、電子輸送層13の材料としては、例えば、アルミニウムキノリノール錯体（Alq）、フェナンスロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェニルキノキサリン誘導体、シロール誘導体が挙げ

られる。また、このような有機層4は、例えば、トリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、或いはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層との積層体や、またはこれらの正孔注入層、発光層、及び電子注入層との積層体であってもよい。

[0099] 有機層4は、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層からなる積層体であってもよい。この場合、正孔輸送層の材料としては、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N, N' -ビス(3-メチルフェニル) - (1, 1' -ビフェニル) - 4, 4' -ジアミン(TPD)や4, 4' -ビス[N-(ナフチル) - N-フェニル-アミノ]ビフェニル(α -NPD)等の芳香族ジアミン化合物、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、テトラヒドロイミダゾール、ポリアリールアルカン、ブタジエン、4, 4', 4'' -トリス(N-(3-メチルフェニル)N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0100] また、発光層は、透明電極から注入された正孔と金属電極から注入された電子とを再結合させて発光させるために設けられており、発光層に使用できる材料としては、アントラセン、ナフタレン、ピレン、テトラセン、コロネン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、アルミニウムキノリノール錯体(AIq3)などの有機金属錯体、トリ-(p-ターフェニル-4-イル)アミン、1-アリール-2, 5-ジ(2-チエニル)ピロール誘導体、ピラン、キナクリドン、ルブレン、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ジスチリルアミン誘導体及び各種蛍光色素等を用いることができる。またこれらの化合物のうちから選択される発光材料を適宜混合して用いることも好ましい。また、スピン多重項からの発光を示す材料系、

例えば燐光発光を生じる燐光発光材料、およびそれらからなる部位を分子内の一部に有する化合物も好適に用いることができるが挙げられる。なお、前記燐光発光材料はイリジウムなどの重金属を含むことが好ましい。

[0101] 上述した発光材料をキャリア移動度の高い宿主材料中にゲスト材料としてドーピングして、双極子-双極子相互作用（フェルスター機構）、電子交換相互作用（デクスター機構）を利用して発光させても良い。また、電子輸送層の材料としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルミニウムキノリノール錯体（Alq3）などの有機金属錯体などが挙げられる。さらに上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。なお、正孔輸送層もしくは電子輸送層が発光層の役割を兼ねていてもよい。この場合、透明電極と後述する金属電極の間の有機層は2層となる。

[0102] さらに、このような有機層4への電荷注入又は正孔注入を容易にするという観点から、透明電極3上或いは有機層4上に、フッ化リチウム（LiF）、 Li_2O_3 等の金属フッ化物、Ca、Ba、Cs等の活性の高いアルカリ土類金属、有機絶縁材料等からなる層を設けてもよい。

[0103] 有機層4が陽極バッファ層11、正孔輸送層12、及び電子輸送層13からなる積層体である場合、硬化樹脂層の表面に形成されている凹凸の形状を維持するという観点から、陽極バッファ層11、正孔輸送層12、及び電子輸送層13の厚みは、それぞれ1~50nmの範囲、5~200nmの範囲、及び5~200nmの範囲であることが好ましい。また、有機層4が正孔輸送層、発光層、及び電子輸送層からなる積層体である場合、正孔輸送

層、発光層、及び電子輸送層の厚みは、それぞれ1～200nmの範囲、5～100nmの範囲、及び5～200nmの範囲であることが好ましい。有機層4を積層する方法としては、蒸着法、スパッタ法、ダイコート法等の公知の方法を適宜採用することができる。これらの方法の中でも、樹脂80の表面に形成されている凹凸の形状を維持するという観点から、蒸着法が好ましい。

[0104] 有機EL素子形成工程においては、次いで、図8に示すように、有機層4上に符号5で表される金属電極を、樹脂80の表面に形成されている凹凸の形状が維持されるようにして積層する。金属電極5の材料としては、仕事関数の小さな物質を適宜用いることができ、特に限定されないが、例えば、アルミニウム、MgAg、MgIn、AlLiが挙げられる。また、金属電極5の厚みは50～500nmの範囲であることが好ましい。厚みが前記下限未満では、導電性が低下し易く、前記上限を超えると、凹凸形状の維持が困難となる可能性がある。金属電極5は、蒸着法、スパッタ法等の公知の方法を採用して積層することができる。これらの方法の中でも、樹脂80の表面に形成されている凹凸構造を維持するという観点から、蒸着法が好ましい。こうして、図8に示すような構造の有機EL素子400が得られる。

[0105] BCP法で製造した基材100上の樹脂80が山形構造を有しているので、透明電極3、有機層4及び金属電極5がそれぞれ樹脂80の山形構造が維持されるようにして積層され易く、有機層4で生じた光が各界面において全反射して素子の内部において多重反射を繰り返すことを十分に抑制できる。また、透明支持基板と空気との界面において全反射してしまった光を、回折効果により再出射させることもできる。さらに、透明電極3、有機層4及び金属電極5もまた樹脂層80の表面に形成されている山型構造と同様の構造になり易いので、その結果、透明電極3と金属電極5との電極間距離が部分的に短くなる。そのため、透明電極3と金属電極5との電極間距離が均一なものと比較して、電圧印加時において電界強度の増加を見込むことができ、有機EL素子の発光効率を向上させることもできる。

[0106] 本発明の基板の製造方法に従って製造された回折格子（基板）及びそれを含む有機EL素子において、回折格子の表面（硬化した硬化性樹脂表面）に形成されている凹凸の平均高さは、前述のように5～200nmの範囲であることが好ましく、20～200nmの範囲であることがより好ましく、50～150nmの範囲であることが更に好ましい。

[0107] 本発明に従って製造された回折格子（基板）及びそれを含む有機EL素子において、回折格子の表面（硬化した硬化性樹脂表面）に形成されている凹凸の平均ピッチは、前述のように100～600nmの範囲であることが好ましく、200～600nmの範囲であることがより好ましい。

[0108] 以下、本発明を、実施例及び比較例により、具体的に説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

[0109] <実施例1>

この実施例では、BCP法を用いて凹凸表面を有する基板を製造し、次いで、製造された基板を用いて有機EL素子を製造する。最初に、下記のようなポリスチレン（以下、適宜「PS」と略する）とポリメチルメタクリレート（以下、適宜「PMMA」と略する）とからなるPolymer Source社製のブロック共重合体を用意した。

PSセグメントの $M_n = 868,000$ 、

PMMAセグメントの $M_n = 857,000$ 、

ブロック共重合体の $M_n = 1,725,000$ 、

PSセグメントとPMMAセグメントの体積比（PS：PMMA）= 53：47、

分子量分布（ M_w/M_n ）= 1.30、

PSセグメントの $T_g = 96^\circ\text{C}$ 、

PMMAセグメントの $T_g = 110^\circ\text{C}$

[0110] ブロック共重合体における第1及び第2のポリマーセグメントの体積比（第1のポリマーセグメント：第2のポリマーセグメント）は、ポリスチレンの密度が $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ であり、ポリメチルメタクリレートの密度が1.

1.9 g/cm³であるものとして算出した。ポリマーセグメント又はポリマーの数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (東ソー (株) 製、型番「GPC-8020」、TSK-GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000及びSuperH4000を直列に接続したもの) を用いて測定した。ポリマーセグメントのガラス転移点 (T_g) は、示差走査熱量計 (Perkin-Elmer社製、製品名「DSC7」) を用いて、0~200°Cの温度範囲について20°C/minの昇温速度にて昇温しつつ測定した。ポリスチレン及びポリメチルメタクリレートの溶解度パラメーターはそれぞれ9.0及び9.3である (化学便覧 応用編 改定2版参照)。

[0111] このブロック共重合体150mgとポリエチレンオキシドとして38mgの東京化成製ポリエチレングリコール4,000 (M_w=3000、M_w/M_n=1.10) に、トルエンを、総量が10gになるように加えて溶解させた。この溶液を孔径0.5µmのメンブレンフィルターでろ過してブロック共重合体溶液を得た。得られたブロック共重合体溶液を、基材としてのポリフェニレンスルフィドフィルム (東レ (株) 製トレリーナ) 上に、スピコートにより200~250nmの膜厚で塗布した。スピコートは、回転速度500rpmで10秒間行った後、引き続いて800rpmで30秒間行った。スピコートで塗布された薄膜を室温で10分間放置して乾燥した。

[0112] 次いで、薄膜が形成された基材を、170°Cのオーブン中で5時間加熱した (第1アニール処理)。加熱後の薄膜の表面には、凹凸が観察されて、薄膜を構成するブロック共重合体がマイクロ層分離していることが分かった (図2B参照)。

[0113] 上記のように加熱された薄膜を、以下のようにしてエッチング処理して基材上のPMMAを選択的に分解除去する。薄膜に、高圧水銀灯を用いて30J/cm²の照射強度で紫外線を照射した。次いで、薄膜を酢酸中に浸漬し、イオン交換水で洗浄した後、乾燥した。この結果、上記加熱処理により薄膜

表面に現れた凹凸よりも明らかに深い凹凸パターンが基材上に形成された(図2C参照)。

[0114] 次いで、エッチング処理により形成された凹凸パターンを山形構造に変形(山形化処理)するために、基材を140℃のオーブン中で1時間の加熱処理(第2アニール処理)を行った(図2D参照)。

[0115] 上記山形化処理された薄膜の表面に、スパッタにより、電流シード層として10nm程度の薄いニッケル層を形成した(図2E参照)。次いで、この薄膜付き基材をスルファミン酸ニッケル浴中に入れ、温度50℃で、電鍍(最大電流密度0.05A/cm²)処理してニッケルを厚み250μmになるまで析出させた(図2F参照)。こうして得られたニッケル電鍍体から薄膜付き基材を機械的に剥離した(図2G参照)。次に、ニッケル電鍍体を日本シービーケミカル製ケミゾール2303中に浸漬し、50℃にて2時間攪拌しながら洗浄した。その後、ニッケル電鍍体に、アクリル系UV硬化樹脂を塗布して硬化し、剥離することを3回繰り返すことで、電鍍体の表面に一部付着していたポリマー成分を除去した(図2H参照)。

[0116] 次いで、ニッケル電鍍体をダイキン化成品販売社製HD-2101THに約1分浸し、乾燥した後、一晩静置した。翌日、ニッケル電鍍体を、ダイキン化成品販売社製HDTH中に浸漬して約1分間超音波処理洗浄を行った。こうして離型処理されたニッケルモールド(ニッケル基板)を得た(図3A参照)。

[0117] 次に、PET基板(東洋紡製、コスモシャインA-4100)上にフッ素系UV硬化性樹脂を塗布し、ニッケルモールドを押し付けながら、紫外線を600mJ/cm²で照射することでフッ素系UV硬化性樹脂を硬化させた(図3B参照)。樹脂が硬化後、ニッケルモールドを硬化した樹脂から剥離した(図3C参照)。こうしてニッケルモールドの表面形状が転写された樹脂膜付きPET基板からなる回折格子を得た。

[0118] この回折格子について、樹脂表面の凹凸形状を原子間力顕微鏡(SIIナノテクノロジー社製の環境制御ユニット付走査型プローブ顕微鏡「Nano

navi | |ステーション/E-sweep」)を用いて解析画像を得た。
原子間力顕微鏡の解析条件は、以下の通りである。

測定モード：ダイナミックフォースモード

カンチレバー：S I - D F 4 0 (材質：S i、レバー幅：4 0 μm 、チップ先端の直径：1 0 nm)

測定雰囲気：大気中

測定温度：2 5 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0119] 得られた回折格子の樹脂表面の凹凸解析画像を図9に示す。

[0120] <凹凸の平均高さ>

回折格子の任意の位置に3 μm 角 (縦3 μm 、横3 μm) の測定領域を測定して、上記のようにして凹凸解析画像を求めた。かかる凹凸解析画像中における、任意の凹部及び凸部との深さ方向の距離を1 0 0点以上測定し、その平均を算出して凹凸の平均高さ(深さ)とする。この例で得られた解析画像より凹凸パターンの平均高さは6 2 nm であった。

[0121] <フーリエ変換像>

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

[0122] なお、フーリエ変換像の円状の模様は、フーリエ変換像において輝点が集合することにより観測される模様である。ここにいう「円状」とは、輝点が集合した模様がほぼ円形の形状に見えることを意味し、外形の一部が凸状又は凹状となっているように見えるものも含む概念である。輝点が集合した模様がほぼ円環状に見えることもあり、この場合を「円環状」として表現する

。なお、「円環状」は、環の外側の円や内側の円の形状がほぼ円形の形状に見えるものも含み且つかかる環の外側の円や内側の円の外形の一部が凸状又は凹状となっているように見えるものも含む概念である。また、「円状又は円環状の模様」が波数の絶対値が $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下（より好ましくは $1.25 \sim 10 \mu\text{m}^{-1}$ 、更に好ましくは $1.25 \sim 5 \mu\text{m}^{-1}$ ）の範囲内となる領域内に存在する」とは、フーリエ変換像を構成する輝点のうちの30%以上（より好ましくは50%以上、更により好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上）の輝点が波数の絶対値が $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下（より好ましくは $1.25 \sim 10 \mu\text{m}^{-1}$ 、更に好ましくは $1.25 \sim 5 \mu\text{m}^{-1}$ ）の範囲内となる領域内に存在することをいう。なお、凹凸構造のパターンとフーリエ変換像との関係について、次のことが分かっている。凹凸構造自体にピッチの分布や指向性もない場合には、フーリエ変換像もランダムなパターン（模様がない）で現れるが、凹凸構造がXY方向に全体として等方的であるがピッチに分布がある場合には、円または円環状のフーリエ変換像が現れる。また、凹凸構造が単一のピッチを有する場合には、フーリエ変換像に現れる円環がシャープになる傾向がある。

[0123] 前記凹凸解析画像の2次元高速フーリエ変換処理は、2次元高速フーリエ変換処理ソフトウェアを備えたコンピュータを用いた電子的な画像処理によって容易に行うことができる。

[0124] 得られたフーリエ変換像を画像解析した結果、波数 $2.38 \mu\text{m}^{-1}$ が最も強かった。すなわち平均ピッチは 420nm であった。平均ピッチは以下のようにして求めることができる。フーリエ変換像の各点について、フーリエ変換像の原点からの距離（単位： μm^{-1} ）と強度を求める。続いて、同じ距離にある点については強度の平均値を求める。以上のようにして、求められたフーリエ変換像の原点からの距離と強度の平均値の関係をプロットし、スプライン関数によりフィッティングをかけ、強度がピークとなる波数を平均波数（ μm^{-1} ）とした。平均ピッチについては別の方法、たとえば、回折格子の任意の $3 \mu\text{m}$ 角（縦 $3 \mu\text{m}$ 、横 $3 \mu\text{m}$ ）の測定領域を測定して凹凸解析

画像を求め、かかる凹凸解析画像中における任意の隣り合う凸部同士又は隣り合う凹部同士の間隔を100点以上測定し、その平均を算出して凹凸の平均ピッチを求めるなどの方法から計算しても構わない。

[0125] 上記のようにして得られた基板について、図6に示した装置を暗室内に設置して以下のような条件で基板の散乱光強度分布を観測した。ステージ装置104の一对の黒色の直方体状ブロックの高さは40mmであり、黒色のブロックの距離は27mmであった。基板は30mm×30mmの正方形の基板を設置した。床面からの高さ160mmの位置に発光中心波長470nm、発光部面積119mm×160mmの一对の高指向性LEDバー照明(CCS株式会社製LDL2-119×16BL)を設置した。LEDバー照明は水平より床面に向け10°傾けた状態で設置し、2本のLEDバー照明の距離は307mmとなるようにした。撮像素子124としてデジタルカメラを用い、基板表面からの距離770mmの位置に設置した。LED照明を最大出力(各5.7W)で発光させて撮影した。デジタルカメラの型式及び撮像条件は以下の通りである。

カメラ: Canon EOS Kiss X3、

レンズ: EF-S18-55mm F3.5-5.6 IS、

シャッター速度: 1/100秒、

ISO感度: 3200、

絞り値: F5.6、

ホワイトバランス: スタANDARD、

ピクチャースタイル: スタANDARD、

ピクセル値 0~255。

[0126] 得られたデジタルカメラからの像について青のピクセル値を抽出し、そのピクセル値をグレー階調表示した。また、図11(A)に示すように、画像のY方向の略中心位置におけるX方向に延在する直線L1上のピクセル値だけを抽出して、X方向の画素位置に対するピクセル値のプロファイルとして出力させた。なお、断面プロファイルは、後述する有機EL素子として素子化

される部分（図11（A）の波線枠内）のみを出力させた。得られたX方向の画素位置に対するピクセル値のプロファイルを図11（B）に示す。平均ピクセル値は113であり、最大ピクセル値は128であり、最小ピクセル値は100であった。これらの値より、最大ピクセル値／最小ピクセル値は1.28であり、判定基準値の1.5未満であることが分かった。

[0127] 次いで、得られた回折格子の樹脂層上に透明電極（ITO、厚み：120 nm）をスパッタ法にて、正孔輸送層〔N，N′-ジフェニル-N，N′-ビス（3-メチルフェニル）-1，1′-ジフェニル-4，4′-ジアミン、厚み：40 nm〕、電子輸送層（8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、厚み：30 nm）、フッ化リチウム層（厚み：1.5 nm）、及び金属電極（アルミニウム、厚み：150 nm）を、硬化樹脂層の表面に形成されている凹凸の形状が維持されるようにして、それぞれ蒸着法により積層して有機EL素子を得た。得られた有機EL素子の金属電極側にマイナスの、透明電極側にプラスの電圧が印加されるように直流電源を接続し、3 Vの電圧を印加し、発光状態をデジタルカメラにて撮像した。有機EL素子の発光は520 nmを中心波長とする発光であった。デジタルカメラによる撮像条件は、シャッター速度を1/1600秒に変更した以外は、上記基板の撮像条件と同様であった。

[0128] 得られたデジタルカメラからの像について、緑のピクセル値を抽出し、そのピクセル値をグレー階調表示した。図12（A）に示すように、画像のY方向の略中心位置におけるX方向に延在する直線L1（基板上の直線L1と同位置）上のピクセル値だけを抽出して、X方向の画素位置に対するピクセル値のプロファイルとして出力させた。得られたX方向の画素位置に対するピクセル値のプロファイルを図12（B）に示す。平均ピクセル値は99であり、最大ピクセル値は105であり、最小ピクセル値は89であった。これらの値より、最大ピクセル値／最小ピクセル値は1.18であり、判定基準値の1.5未満であることが分かった。また、図12（B）のプロファイルは図11（B）のプロファイルの傾向とほぼ一致しており、基板の散乱光の

分布は有機EL素子の散乱光分布を反映していることが分かった。このことからすれば、有機EL素子の製造プロセスにおいて、完成した有機EL素子の輝度ムラを検査する前に、回折格子基板の散乱光を検査及び評価することで有機EL素子の発光特性（輝度ムラ）を予め把握することができることが分かる。このようにして、有機EL素子とそれに用いる不規則な凹凸表面を有する基板との輝度ムラの特性を関連付けることによって高いスループットで有機EL素子を製造することができる。特に、基板の製造段階で、完成品の輝度ムラの発生の予測及び完成品の評価をすることができるので、輝度ムラの判定に不合格の基板を除外して、合格した基板のみを用いることで、均一な照度を有する有機EL素子を一層確実に製造することができる。

[0129] <実施例2>

この実施例では、BKL法を用いて凹凸表面を有する基板を製造し、次いで、製造された基板を用いて有機EL素子を製造する。まず、基材（材質：ガラス、大きさ：20mm×12mm）上にシリコン系ポリマー〔シリコンゴム（ワッカーケミ社製、製品名「Elastosil RT601」）90質量%と硬化剤10質量%との混合樹脂組成物〕をスピコート法により塗布し、100℃にて1時間加熱して硬化させてシリコン系ポリマー膜を形成した。

[0130] 次に、シリコン系ポリマー膜上に蒸着法により、温度が100℃であり、圧力が 1×10^{-3} Paである条件下において、アルミニウム蒸着膜（厚み：10nm）を形成し、その後、30分かけて室温（25℃）まで冷却した後に、圧力を大気圧（ 1.013×10^5 Pa）に戻した。シリコン系ポリマー膜上に形成されたアルミニウム蒸着膜の表面には凹凸が形成されていた。次いで、アルミニウム蒸着膜上にシリコン系ポリマー〔シリコンゴム（ワッカーケミ社製、製品名「Elastosil RT601」）90質量%と硬化剤10質量%との混合樹脂組成物〕を滴下法により塗布し、100℃にて1時間加熱して硬化させた後に、アルミニウム蒸着膜から取り外して母型（M-1B）を得た。

[0131] 得られた母型 (M-1B) 上に蒸着法により、温度が100℃であり、圧力が $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ である条件下において、アルミニウム蒸着膜 (厚み: 10 nm) を形成し、その後、30分かけて室温 (25℃) まで冷却した後に、圧力を大気圧 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) に戻した。母型 (M-1B) 上に形成されたアルミニウム蒸着膜の表面には凹凸が形成されていた。次いで、アルミニウム蒸着膜上にシリコン系ポリマー [シリコンゴム (ワッカーケミ社製、製品名「Elastosil RT601」) 90質量%と硬化剤10質量%との混合樹脂組成物] を滴下法により塗布し、100℃にて1時間加熱して硬化させた後に、アルミニウム蒸着膜から取り外して母型 (M-2B) を得た。更に、表面に凹凸が形成されている母型 (M-2B) 上に蒸着法により、温度が100℃であり、圧力が $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ である条件下において、アルミニウム蒸着膜 (厚み: 10 nm) を形成し、その後、30分かけて室温 (25℃) まで冷却した後に、圧力を大気圧 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) に戻した。母型 (M-2B) 上に形成されたアルミニウム蒸着膜の表面には凹凸が形成されていた。次いで、アルミニウム蒸着膜上にシリコン系ポリマー [シリコンゴム (ワッカーケミ社製、製品名「Elastosil RT601」) 90質量%と硬化剤10質量%との混合樹脂組成物] を滴下法により塗布し、100℃にて1時間加熱して硬化させた後に、アルミニウム蒸着膜から取り外して母型 (M-3B) を得た。

[0132] (i) 回折格子の作製

50 mm × 50 mm のガラス基板 (Matsunami社製、製品名「Microslide glass」) 及び硬化性樹脂 (Norland Optical Adhesive社製、製品名「NOA 61」) を準備し、ガラス基板上に硬化性樹脂を塗布し、その後、ステップアンドリピート方式により、母型 (M-3B) を縦、横方向にそれぞれ2回ずつを押し付けつつ硬化性樹脂2' に紫外線を1時間照射して硬化させ、ガラス基板1の略中央部の40 mm × 24 mmの領域に凹凸が形成された硬化樹脂層2を有する回折格子を得た。このプロセスの詳細は、例えば、谷口 淳著 ビギナー

ズブック38 「はじめてのナノインプリント技術」 興業調査会 p51を参照することができる。こうして得られた回折格子の樹脂表面について、実施例1で用いた原子間力顕微鏡により凹凸解析画像を求め、図13に示す。原子間力顕微鏡による観測及び解析条件は実施例1と同様である。

[0133] <凹凸の平均高さ>

回折格子の任意の位置で $3\mu\text{m}$ 角（縦 $3\mu\text{m}$ 、横 $3\mu\text{m}$ ）の測定領域を測定して、上記のようにして凹凸解析画像を求めた。かかる凹凸解析画像中における、任意の凹部及び凸部との深さ方向の距離を100点以上測定し、その平均を算出して凹凸の平均高さ（深さ）とする。この例で得られた解析画像より凹凸パターンの平均高さは 35nm であった。

[0134] <フーリエ変換像>

回折格子の任意の位置で $3\mu\text{m}$ 角（縦 $3\mu\text{m}$ 、横 $3\mu\text{m}$ ）の測定領域を測定して上記のようにして凹凸解析画像を求める。得られた凹凸解析画像に対し、1次傾き補正を含むフラット処理を施した後に、2次元高速フーリエ変換処理を施すことによりフーリエ変換像を得た。得られたフーリエ変換像を図14に示す。図14に示す結果からも明らかなように、フーリエ変換像は波数の絶対値が $0\mu\text{m}^{-1}$ である原点を略中心とする円状の模様を示しており、且つ前記円状の模様が波数の絶対値が $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。

[0135] 得られたフーリエ変換像を画像解析した結果、波数 $2.67\mu\text{m}^{-1}$ が最も強かった。すなわち平均ピッチは 375nm であった。

[0136] 上記のようにして得られた基板について、ガラス基板のサイズが異なる以外は、実施例1と同様の条件で、図6に示す装置を用いて基板の散乱光強度分布を観測した。なお、ガラスは凹凸が形成された領域の中心と、撮像エリアの中心とが一致するように配置した。用いたデジタルカメラ及び撮像条件は実施例1と同条件である。

[0137] 得られたデジタルカメラからの像について青のピクセル値を抽出し、そのピクセル値をグレー階調表示した。また、図15(A)に示すように、画像

のY方向の略中心位置におけるX方向に延在する直線L2上のピクセル値だけを抽出して、X方向の画素位置に対するピクセル値のプロファイルとして出力させた。なお、図15(A)は後述する有機EL素子として素子化される部分のみの像である。得られたX方向の画素位置に対するピクセル値のプロファイルを図15(B)に示す。平均ピクセル値は118であり、最大ピクセル値は149であり、最小ピクセル値は69であった。これらの値より、最大ピクセル値/最小ピクセル値は2.16であり、許容範囲の1.5を超えていることが分かる。

[0138] (ii) 有機EL素子の作製

上記のようにして得られた回折格子基板の散乱強度差は許容値を超えていたが、この基板の硬化樹脂層上に、透明電極(ITO、厚み:120nm)をスパッタ法により、正孔輸送層[N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、厚み:40nm]、電子輸送層(8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、厚み:30nm)、フッ化リチウム層(厚み:1.5nm)、及び金属電極(アルミニウム、厚み:150nm)を、硬化樹脂層の表面に形成されている凹凸の形状が維持されるようにして、それぞれ蒸着法により積層して有機EL素子を得た(図8参照)。得られた有機EL素子の金属電極側にマイナスの、透明電極側にプラスの電圧が印加されるように直流電源を接続し、3Vの電圧を印加し、発光状態をデジタルカメラにて撮像した。有機EL素子の発光は520nmを中心波長とする発光であった。デジタルカメラによる撮像条件は、シャッター速度を1/1600秒に変更した以外は、上記基板の撮像条件と同様であった。

[0139] 得られたデジタルカメラからの像について緑のピクセル値を抽出し、そのピクセル値をグレー階調表示した。図16(A)に示すように、画像のY方向の略中心位置におけるX方向に延在する直線L2(基板上の直線L2と同位置)上のピクセル値だけを抽出して、X方向の画素位置に対するピクセル値のプロファイルとして出力させた。得られたX方向の画素位置に対するピク

セル値のプロファイルを図16(B)に示す。平均ピクセル値は151であり、最大ピクセル値は183であり、最小ピクセル値は114であった。これらの値より、最大ピクセル値/最小ピクセル値は1.61であり、判定基準値である1.5を超えていることが分かった。しかし、図16(B)のプロファイルは図15(B)のプロファイルの傾向とほぼ一致しており、基板の散乱光の分布は有機EL素子の散乱光分布を反映していることが分かった。このことからすれば、有機EL素子の製造プロセスにおいて、完成した有機EL素子の輝度ムラを検査する前に、回折格子基板の散乱光を検査及び評価して、輝度ムラの基準を満たしていない基板を除外して、輝度ムラの基準を満たした基板のみを用いることで、均一な照度を有する有機EL素子を一層確実に製造することができる。

[0140] <実施例3>

実施例1及び2においては、検査工程における光源として発光中心波長470nmの青色光源を用いたが、実施例1で得られた樹脂基板について白色LED及び赤色LEDを用いて散乱光の見え方について評価を行った。図19に青色LED(実施例1)、白色LED及び赤色LEDのLEDバー照明を用いて撮像された基板の凹凸表面の像の写真を示す。この写真より赤色LEDにおいては、パターンムラ(輝度ムラ)はほとんど観察されず、樹脂基板上の異物が強調されており、白色LEDにおいては青色と赤色の中間的な見え方、すなわちパターンムラと樹脂基板上の異物の両方が強調された像が得られる。実施例1および実施例2からわかる通り、輝度ムラに起因するのはパターンムラであるため、ピッチが100~600nmのような有機EL素子用の回折格子基板の輝度ムラを予測する検査系の光源としては、青色光源(例えば、中心波長が430nm~485nm)が好適であることがわかる。

[0141] <実施例4>

この実施例では、実施例1と同様にしてBCP法を用いて離型処理されたニッケルモールド(ニッケル基板)を得た。次に、PET基板(東洋紡績(

株) 社製易接着PETフィルム、コスモシャインA-4100) 上にフッ素系UV硬化性樹脂を塗布し、ニッケルモールドを押し付けながら、UV光を600 mJ/cm²で照射することでフッ素系UV硬化性樹脂を硬化させた。樹脂が硬化後、ニッケルモールドを硬化した樹脂から剥離した。こうしてニッケルモールドの表面形状が転写された樹脂膜付きPET基板からなる回折格子モールドを得た。次いで、エタノール24.3 g、水2.16 g及び濃塩酸0.0094 gを混合した液に、テトラエトキシシラン(TEOS) 2.5 gとメチルトリエトキシシラン(MTES) 2.1 gを滴下して加え、23℃、湿度45%で2時間攪拌してゾル溶液を得た。このゾル溶液を、15×15×0.11 cmのソーダライム製ガラス板上にバーコートした。バーコーターとしてドクターブレード(YOSHIMITSU SEIKI社製)を用いた。このドクターブレードは塗膜の膜厚が5 μmとなるような設計であったがドクターブレードに35 μmの厚みのイミドテープを張り付けて塗膜の膜厚が40 μmとなるように調整した。塗布後、60秒経過後、次に、実施例1と同様にして作製したニッケルモールドの表面形状が転写された樹脂膜付きPET基板からなる回折格子モールドを、以下に記載するような方法で押圧ロールによりガラス板上の塗膜に押し付けた。

[0142] 最初に、モールドのパターンが形成された面を、ガラス基板の一端から他端に向かって23℃の押圧ロールを回転させながらガラス基板上の塗膜に押し付けた。押圧終了直後に、基板をホットプレート上へ移動し、基板を100℃で加熱した(仮焼成)。加熱を5分間続けた後、ホットプレート上から基板を取り外し、基板からモールドを端から手作業で剥離した。基板に対するモールドの角度(剥離角度)が約30°になるように剥離した。

[0143] 次いで基板をオープンを用いて300℃で60分加熱して本焼成を行うことで回折格子基板を得た。この後、塗膜に転写されたパターンを評価した。

[0144] この回折格子について、表面の凹凸形状を実施例1で用いた原子間力顕微鏡を用いて解析画像を得た。原子間力顕微鏡の解析条件は、実施例1と同様であった。回折格子の任意の位置に3 μm角(縦3 μm、横3 μm)の測定

領域を測定して、実施例1と同様にして凹凸解析画像を求めた。得られた解析画像より凹凸パターンの平均高さは56nmであった。フーリエ変換像については、波数の絶対値が $0\mu\text{m}^{-1}$ である原点を略中心とする円状の模様を示しており、且つ前記円状の模様が波数の絶対値が $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下の範囲内となる領域内に存在することが確認された。得られたフーリエ変換像を画像解析した結果、波数 $2.38\mu\text{m}^{-1}$ が最も強かった。すなわち平均ピッチは420nmであった。上記のようにして得られた基板について、デジタルカメラ及び撮像条件は実施例1と同様として、図6に示す装置を用いて基板の散乱光強度分布を観測した。得られたデジタルカメラからの像について青のピクセル値を抽出し、そのピクセル値をグレー階調表示した。図20(A)に示すように、画像のY方向の略中心位置におけるX方向に延在する直線L3上のピクセル値だけを抽出して、X方向の画素位置に対するピクセル値のプロファイルとして出力させた。得られたX方向の画素位置に対するピクセル値のプロファイルを図20(B)に示す。デジタルカメラの像から、実施例1と同様にして、出力させた断面プロファイルより平均ピクセル値および最大ピクセル値、最小ピクセル値を算出したところ、平均ピクセル値は205.6であり、最大ピクセル値は221.0であり、最小ピクセル値は181.0であった。これらの値より、最大ピクセル値/最小ピクセル値は1.22であり、判定基準値の1.5未満であることが分かった。

[0145] 以上、本発明の方法を実施例により説明してきたが、本発明はそれらに限定されず、種々の態様で実施することができる。上記実施例では、BCP法及びBKL法で基板を製造したが不規則な凹凸表面を有する基板を製造できる方法であれば、別の方法を用い得る。また、上記実施例では、電鍍用の基板、電鍍により形成された金属基板（モールド）、金属基板から形成された樹脂基板は平板であったが、曲面状であってもよい。例えば、電鍍により金属基板をドラム状に形成して凹凸パターン付きのドラムとすることができる。また、製造した基板及びそれを用いて製造した有機EL素子について、図6に示した装置で散乱光強度を測定して評価したが、フィルム搬送系の上部

にラインセンサカメラを設置し、散乱光の強度をモニタすることで、大型のガラス基板、または長尺のフィルムがコアに巻き取られたロール上のフィルムにも適用できる。

[0146] また、上記実施例の検査工程及び評価・判定工程における対象とする基板は、BCP法において電鍍により形成された金属基板を用いて成型された樹脂基板であったが、この樹脂基板を製造するために得られる不規則な凹凸表面を有する基板であればどの段階（プロセスステップ）で得られた基板でも検査対象とすることができる。例えば、BCP法の第2加熱工程前の基板（図2（C）参照）、第2加熱工程で得られた山形の凹凸表面を有する基板（図2（D）、図2（E）参照）、電鍍工程で得られた凹凸表面を有する金属基板（図2（H）参照）もまた検査工程及びその後の工程の対象とすることができる。あるいは、金属基板を用いて成型された樹脂基板やそれを母型として転写により直接的に得られまたは転写を繰り返すことで間接的に得られた樹脂基板やゾルゲル材料基板もまた対象とすることができる。BKL法についても、凹凸が形成されたいかなる段階における凹凸表面を有する基板（例えば図5（B）参照）も検査工程及びその後の工程の対象とすることができる。さらには、BKL法により得られたポリマー膜の母型を用いて転写を行って直接的または間接的に得られた基板やゾルゲル材料基板も上記検査工程及びその後の工程の対象とすることができる。

[0147] 上記のような電鍍で形成された凹凸付きドラム（ロール）を用いて基板及び有機EL素子を量産のために連続的に製造する場合には、以下のようなインライン評価も可能である。例えば、図17に示す基板製造ライン設備250では、UV硬化樹脂が塗布されたフィルム131が、中間ローラ142を経て、転写用Ni（ニッケル）ロール136に送られ、転写用Niロール136より凹凸パターンがUV硬化樹脂に転写されつつ、転写用Niロール136近傍に設置されたUV照射機133のUV光により硬化されて転写フィルム141を連続的に成型する。転写フィルム141の成型された部分は、中間ローラ144を経て下流側に送られ、凹凸形状のムラ観察のために、搬

送ラインの下流側に設置された検査用照明 132 から入射光 146 により照明されて、回折光・散乱光強度が転写フィルム 141 と対向配置されたラインセンサカメラ 134 で測定される。転写フィルム 141 は巻取り部 138 で巻き取られることで搬送される。このようにして、基板製造ライン設備 250 では凹凸パターンが連続的に転写されつつ、転写フィルム 141 の所定箇所を連続的に検査してその良否を判定することができる。

[0148] 図 18 に、図 17 に示した基板製造ライン設備 250 を改良した基板製造ライン設備 300 を示す。転写部 150 では、フィルム 131 上に塗布された UV 硬化樹脂が、転写用 Ni ロール 136 により凹凸形状が転写されつつ、転写用 Ni ロール 136 対してフィルム 131 を挟んで対向配置された UV 照射機 133 の UV 光により硬化されて転写フィルム 141 が連続成型される。搬送方向下流側の検査部 170 では、一对の検査用照明 132 及びそこから投光された入射光 146 の回折光・散乱光の強度分布を測定するエリアカメラ（もしくは二次元色彩輝度計） 134 が設置されている。転写部 150 ではフィルム 141 が連続的に搬送されつつも、検査部 170 ではフィルム 141 が間欠的に搬送されるように、フィルム蓄積機構 160 が転写部 150 と検査部 170 の間に設けられている。フィルム蓄積機構 160 には、例えば、上側昇降ロール 166、168、下側昇降ロール 164 及び中間ローラ 162、172 を備え、上側昇降ロール 166、168 及び下側昇降ロール 164 を適宜上下移動させることでフィルム蓄積機構 160 から送り出すフィルム 141 を断続的に停止させることができる。

[0149] 上記実施例では、検査工程において散乱光強度を測定して輝度ムラを観測したが、基板の凹凸パターンの均一性評価により有機 EL 素子の色度の均一性を評価することもできる。この場合、撮像素子として二次元色彩輝度計を用いることができる。

[0150] 上記実施例では、有機 EL 素子用の基板の製造について説明したが、それに限らず、本発明は太陽電池に用いられる凹凸表面を有する基板の製造にも適用することができる。太陽電池パネルの正面からの太陽光に対しては、凹

凸構造を有する基板は、太陽光の進行方向を横方向に変える機能があると考えられるので、そのような太陽電池の変換効率の予測、面内分布の評価を検査工程及び評価・判定工程で行うことができる。

産業上の利用可能性

[0151] 本発明によれば、有機EL素子などのデバイスに使用される不規則な凹凸表面を有する基板を、輝度ムラの検査を行いつつ、効率よく製造することができる。また、不規則な凹凸表面を有する回折格子基板を有する有機EL素子を製造する際に、有機EL素子とそれに用いる不規則な凹凸表面を有する基板との輝度ムラの特性を関連付けることによって、基板の製造段階で完成品の輝度ムラの発生の予測及び完成品の評価をすることができるので、輝度ムラの判定に不合格の基板を除外して、合格した基板のみを用いることで均一な照度を有する有機EL素子を一層確実に且つ高いスループットで製造することができる。さらに、有機EL素子の照度の均一性に不良があった場合でも、不良の発生段階が基板形成段階かあるいは素子そのものの形成段階であるかが分かるので、そのような事態に迅速に対応することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 光を散乱するための不規則な凹凸表面を有する基板を製造する方法であって、
- 前記不規則な凹凸表面を有する基板を作製することと、
- 前記作製した基板の凹凸表面に、該凹凸表面の法線方向に対して傾斜した方向から検査光を照射し、該検査光の前記凹凸表面からの戻り光を、前記凹凸表面の法線方向に設置した受光素子により検出することと、
- 受光した光強度に基づいて前記凹凸表面の輝度ムラを判定することを含む不規則な凹凸表面を有する基板の製造方法。
- [請求項2] 前記基板上の不規則な凹凸表面は、凹凸の平均ピッチが100nm～600nmであり、平均高さが5～200nmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の基板の製造方法。
- [請求項3] 前記不規則な凹凸表面を有する基板を作製することは、
- 基材の表面に、少なくとも第1及び第2のポリマーからなるブロック共重合体溶液を塗布する工程と、
- 前記基材上の塗膜を乾燥させる工程と、
- 前記乾燥したブロック共重合体塗膜のミクロ相分離構造を生じせしめる工程を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の基板の製造方法。
- [請求項4] 前記ミクロ相分離構造を生じせしめる工程が、前記乾燥した塗膜を、前記ブロック共重合体のガラス転移温度より高い温度で加熱する第1加熱工程を含み、
- さらに、前記基板の製造方法が、前記第1加熱工程後に、塗膜のエッチング処理により第2ポリマーを除去して基材上に凹凸構造を形成するエッチング工程とを含むことを特徴とする請求項3に記載の基板の製造方法。
- [請求項5] さらに、前記エッチング工程によりエッチング処理された凹凸構造

を、前記第1ポリマーのガラス転移温度より高い温度で加熱する第2加熱工程を含む請求項4に記載の基板の製造方法。

[請求項6] さらに、前記エッチング工程後、前記凹凸構造上にシード層を形成する工程と、

前記シード層上に電鍍により金属層を積層する工程と、

前記金属層及び前記シード層から前記凹凸構造を有する基材を剥離することにより金属基板を得る工程を含むことを特徴とする請求項4または5に記載の基板の製造方法。

[請求項7] さらに、シード層を形成する工程の前に、前記エッチング処理された凹凸構造を、前記第1ポリマーのガラス転移温度より高い温度で加熱する第2加熱工程を含む請求項6に記載の基板の製造方法。

[請求項8] 前記得られた金属基板を、硬化性樹脂が塗布された透明基板上に押し付けて前記硬化性樹脂を硬化させ、前記金属基板を取り外すことによって、前記不規則な凹凸表面を有する基板を得ることを特徴とする請求項6または7に記載の基板の製造方法。

[請求項9] 前記得られた金属基板を、硬化性樹脂が塗布された基板上に押し付けて前記硬化性樹脂を硬化させ、前記金属基板を取り外すことにより基板上に凹凸構造を有する基板を形成し、当該凹凸構造を有する基板をゾルゲル材料が塗布された透明基板上に押しつけてゾルゲル材料を硬化させ、該基板を取り外すことによって、ゾルゲル材料からなる前記不規則な凹凸表面を有する基板を得ることを特徴とする請求項6または7に記載の基板の製造方法。

[請求項10] 前記不規則な凹凸表面を有する基板が金属から形成されていることを特徴とする請求項6または7に記載の基板の製造方法。

[請求項11] 前記マイクロ相分離構造がラメラ型であることを特徴とする請求項3～10のいずれか一項に記載の基板の製造方法。

[請求項12] 前記不規則な凹凸表面を有する基板を作製することが、
70℃以上の温度条件下において、熱により体積が変化するポリマ

一からなるポリマー膜の表面に蒸着膜を形成した後、前記ポリマー膜及び前記蒸着膜を冷却することにより、前記蒸着膜の表面に皺による凹凸を形成する工程と、

前記蒸着膜上に母型材料を付着させ硬化させた後に、硬化後の母型材料を前記蒸着膜から取り外して母型を得る工程を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の基板の製造方法。

[請求項13] 前記熱により体積が変化するポリマーがシリコン系ポリマーであることを特徴とする請求項 1 2 に記載の基板の製造方法。

[請求項14] 上記不規則な凹凸が疑似周期構造を有し、凹凸の平均周期を d 、検査光の中心波長を λ としたときに、 $0.5d \leq \lambda \leq 2.0d$ を満足することを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の基板の製造方法。

[請求項15] 上記検査光が青色帯域の光であることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の基板の製造方法。

[請求項16] 前記検査光を前記表面へ法線方向に対して傾斜する入射角 α が $30^\circ < \alpha < 90^\circ$ となるように前記表面に照射することを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の基板の製造方法。

[請求項17] 前記受光素子が撮像装置であり、撮像装置の画素毎の出力から散乱光強度の最大値及び最小値を求め、最大値/最小値が 1.5 未満であるか否かを判定することを特徴とする請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の基板の製造方法。

[請求項18] 前記不規則な凹凸表面を有する基板がフィルム状もしくは板状基板であり、該フィルム状基板を前記検査光に対して連続的に移動させながら、該移動するフィルム状基板に検査光を照射する請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の基板の製造方法。

[請求項19] 請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の基板を製造する方法を用いて凹凸表面を有する回折格子基板を作製し、

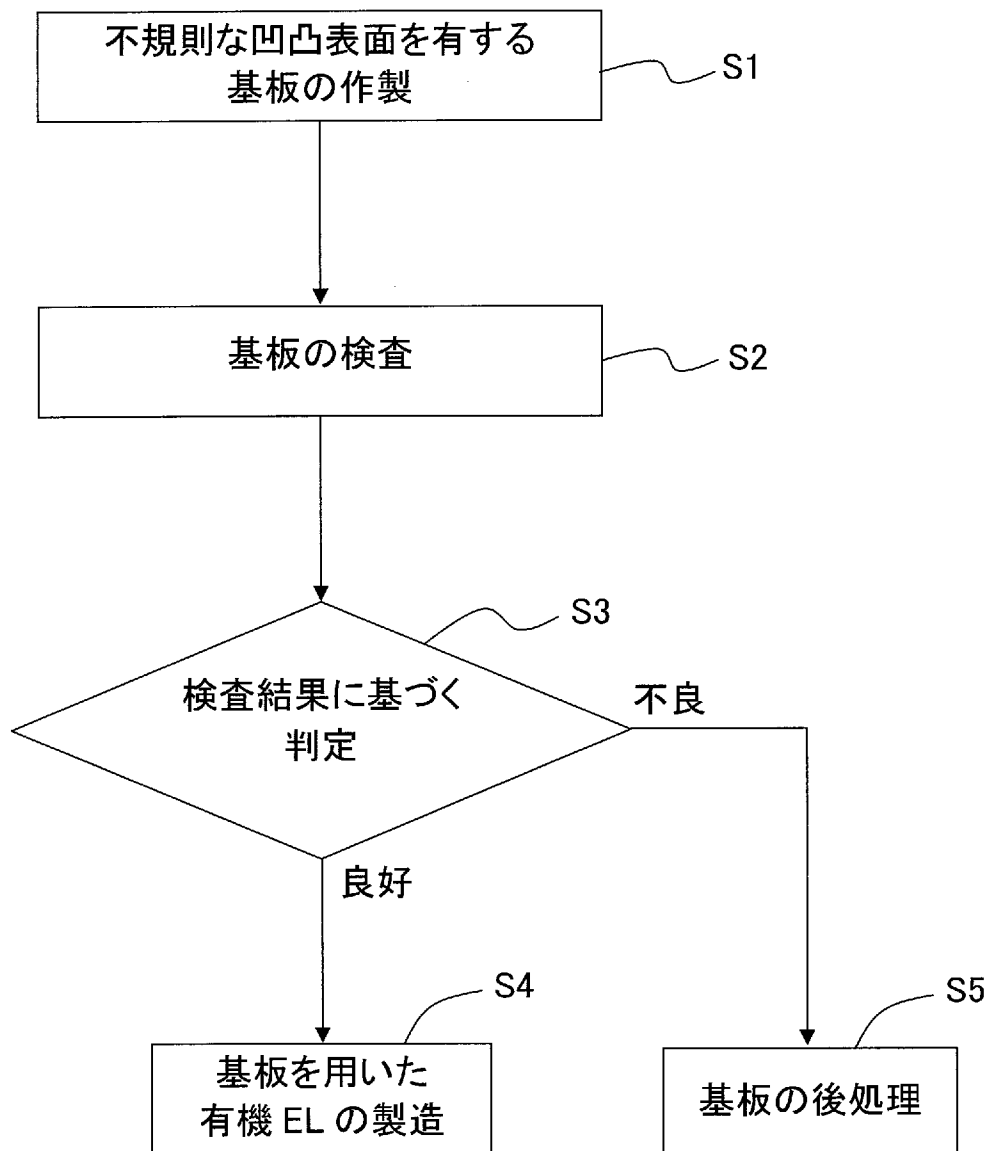
前記回折格子基板の凹凸表面上に、透明電極、有機層及び金属電極

を、順次積層して有機EL素子を製造することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

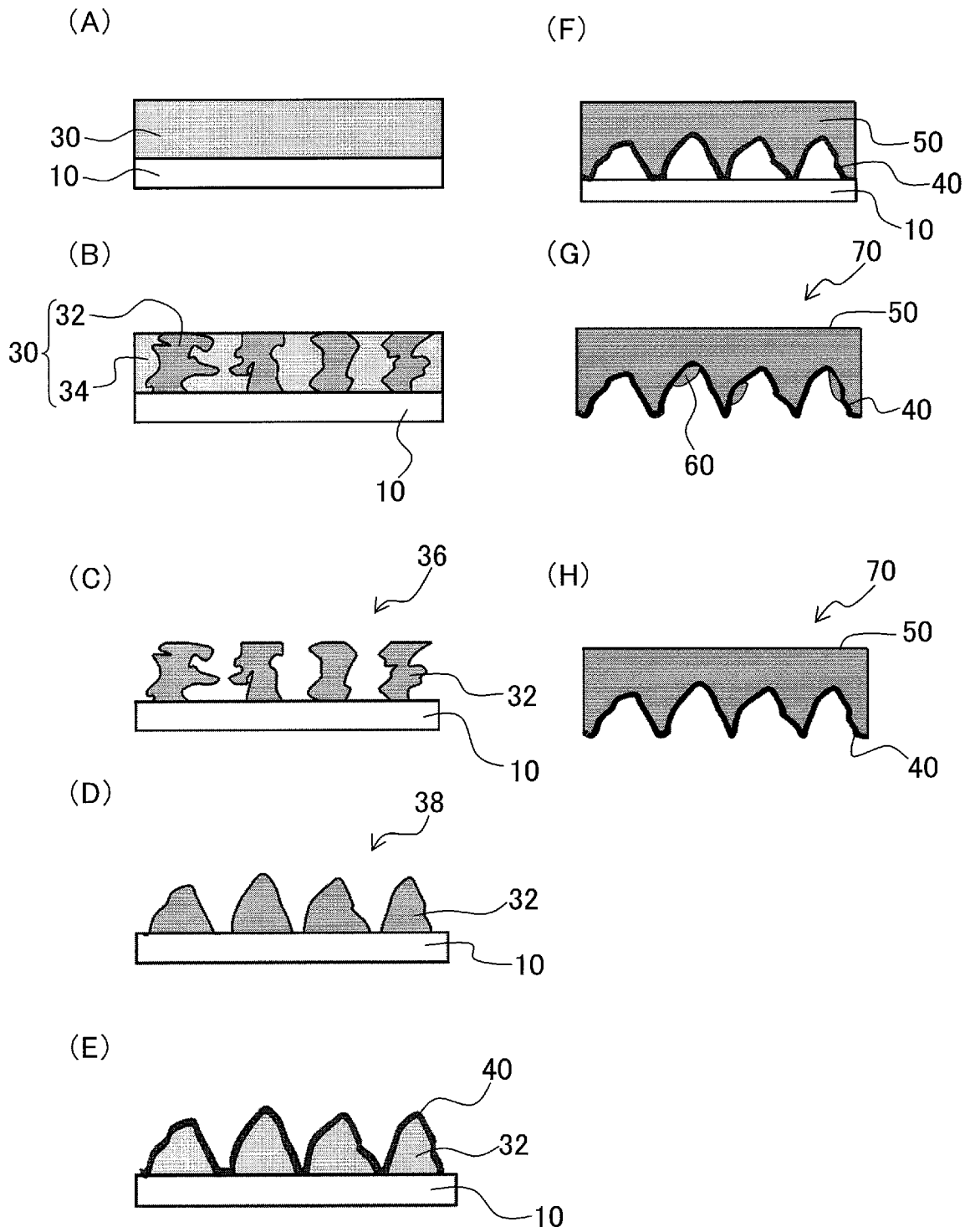
[請求項20] 前記作製した回折格子基板の輝度ムラが所定の範囲内であると判定された場合にのみ、当該所定の範囲内の輝度ムラを有する回折格子基板の凹凸表面上に、前記透明電極、前記有機層及び前記金属電極を、順次積層して有機EL素子を製造することを特徴とする請求項19に記載の有機EL素子の製造方法。

[請求項21] 前記受光素子が撮像装置であり、撮像装置の画素毎の出力から散乱光強度の最大値及び最小値を求め、最大値／最小値が1.5未満であるとき、前記作製した回折格子基板の前記輝度ムラが所定の範囲内であると判定することを特徴とする請求項20に記載の有機EL素子の製造方法。

[図1]

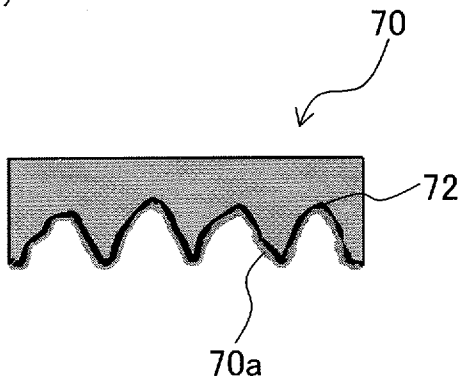


[図2]

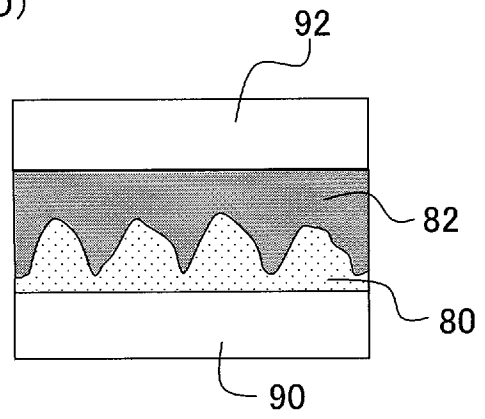


[図3]

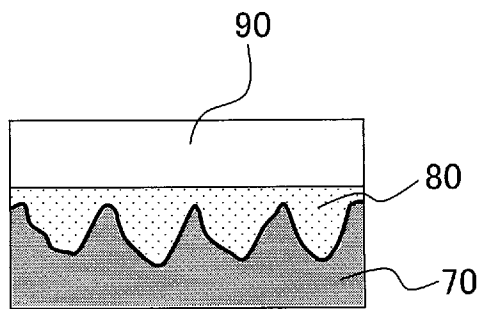
(A)



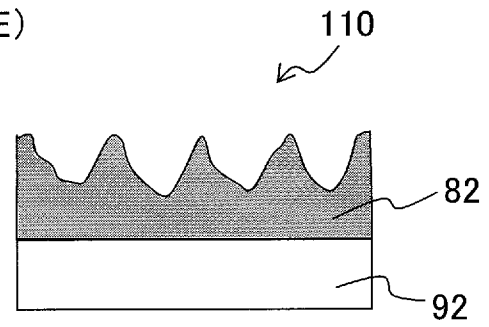
(D)



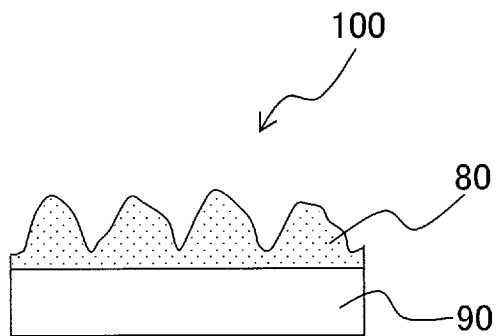
(B)



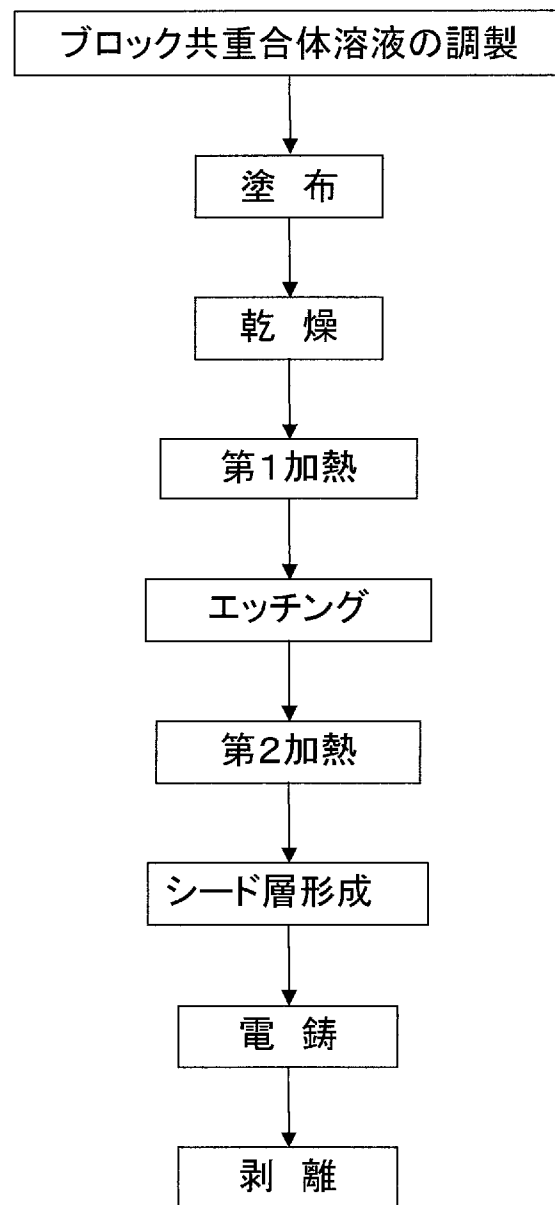
(E)



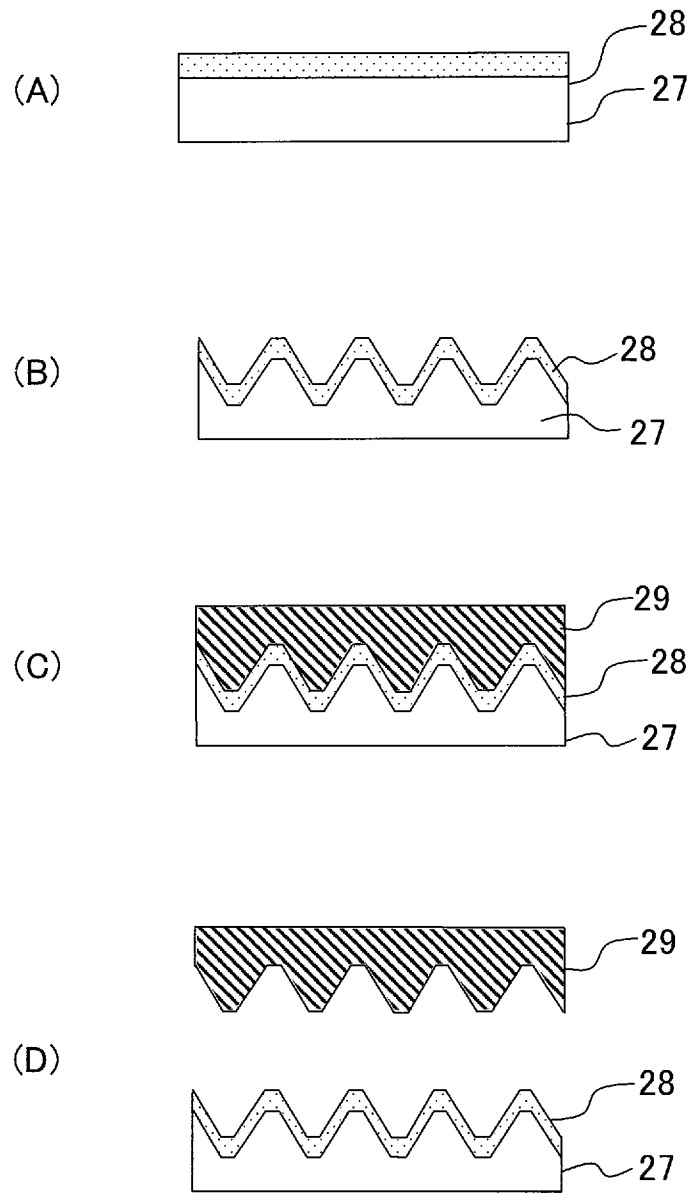
(C)



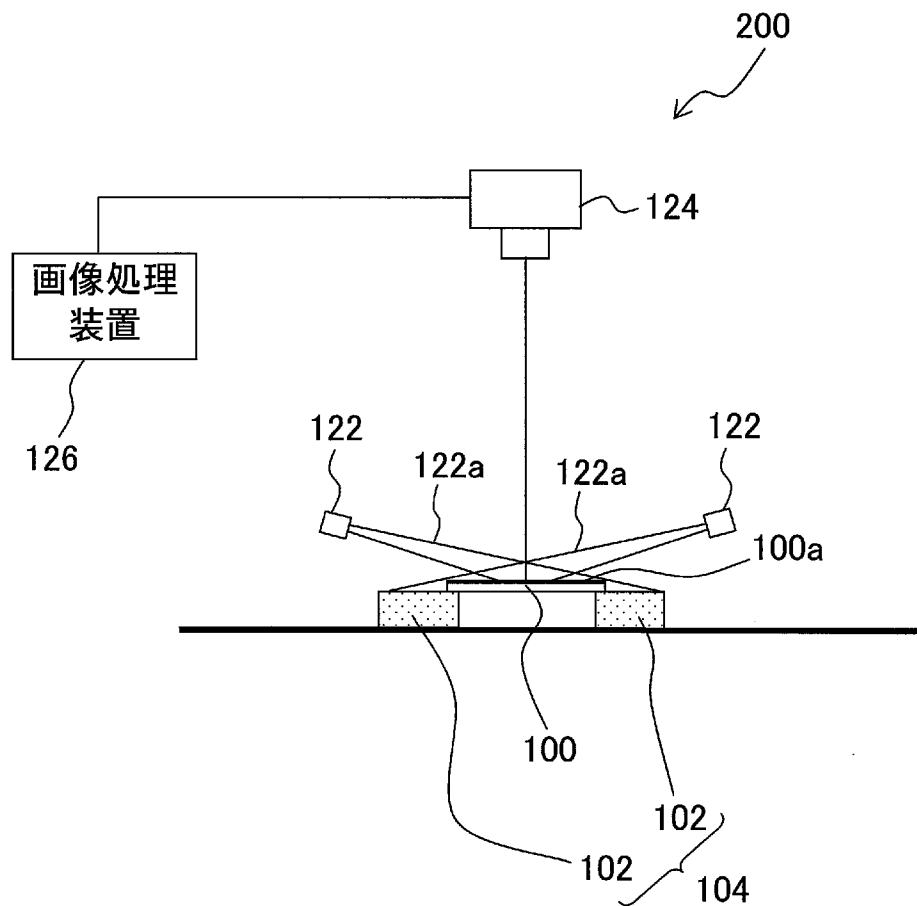
[図4]



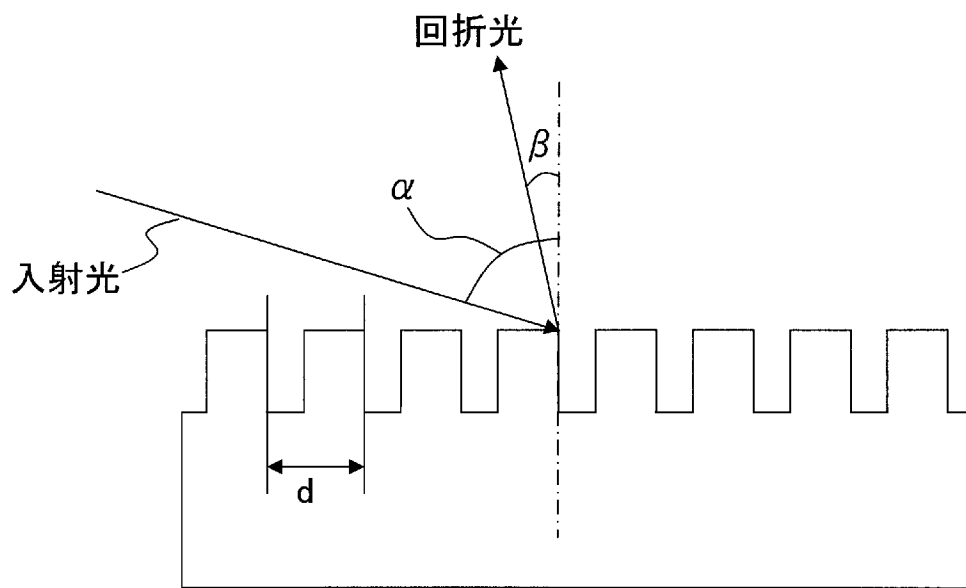
[図5]



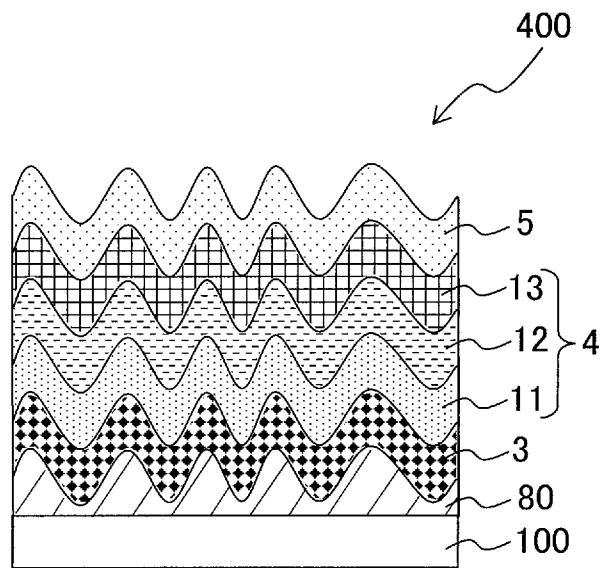
[図6]



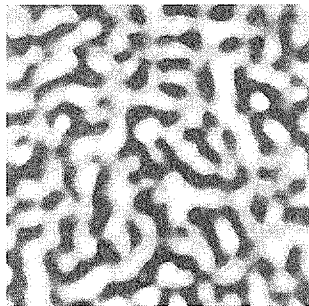
[図7]



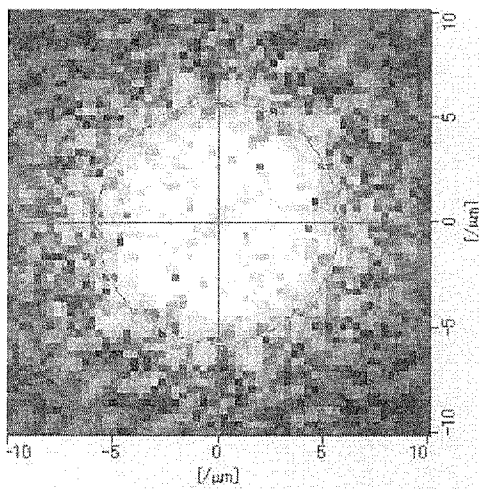
[図8]



[図9]

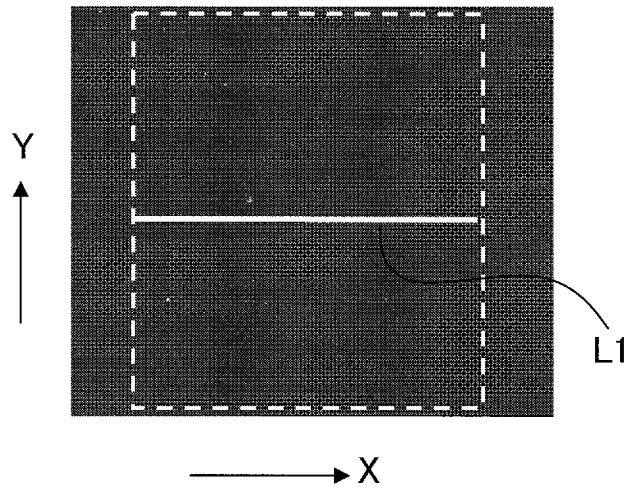


[図10]

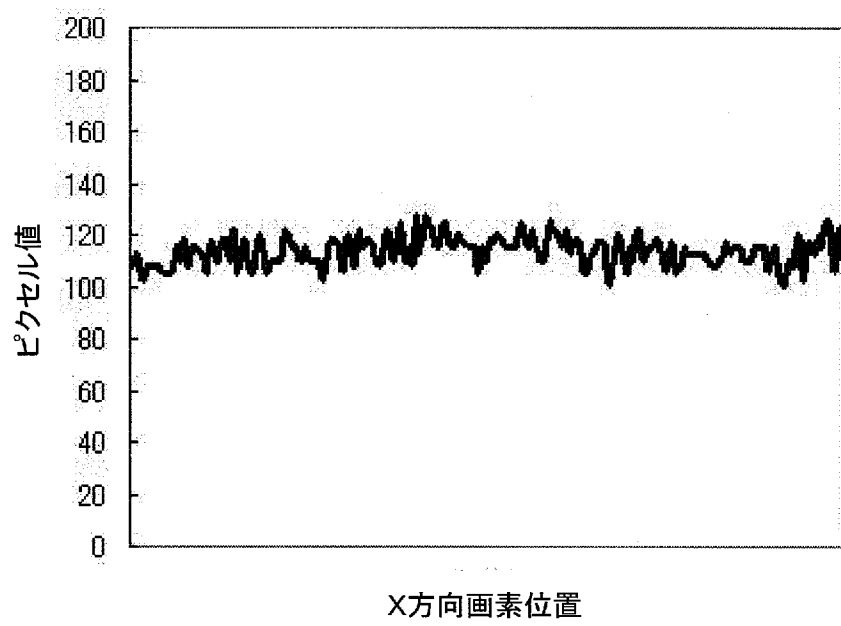


[図11]

(A)

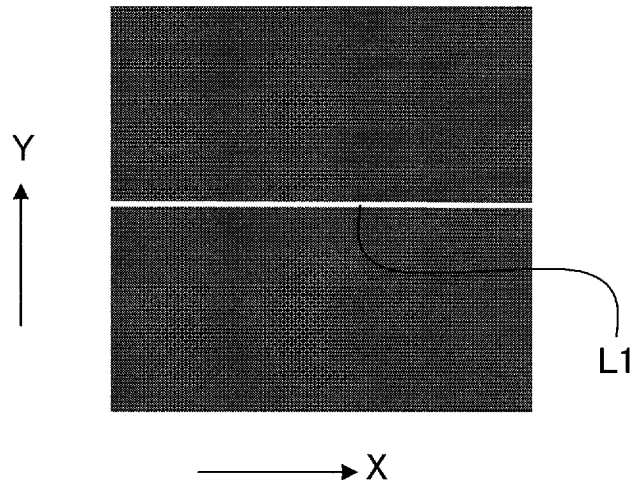


(B)

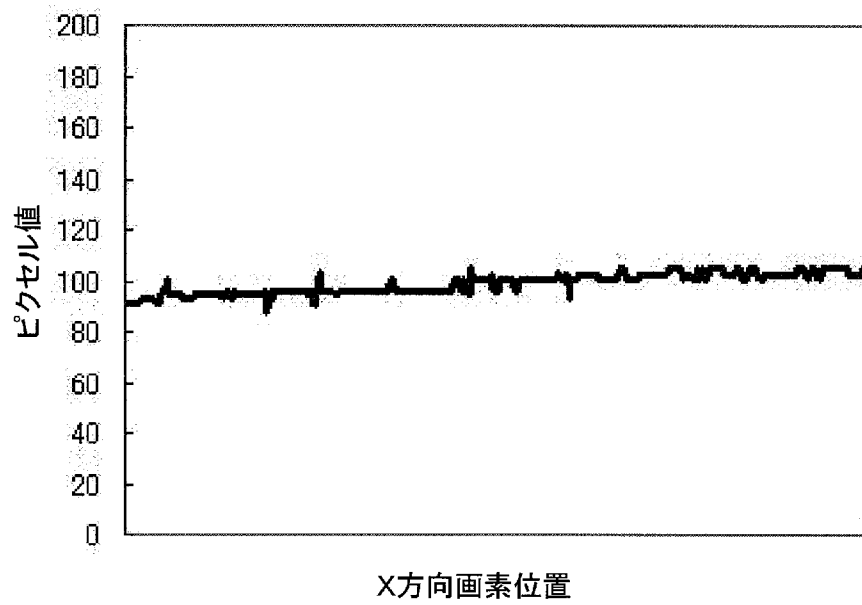


[図12]

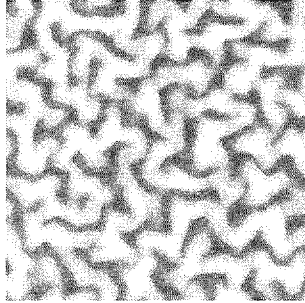
(A)



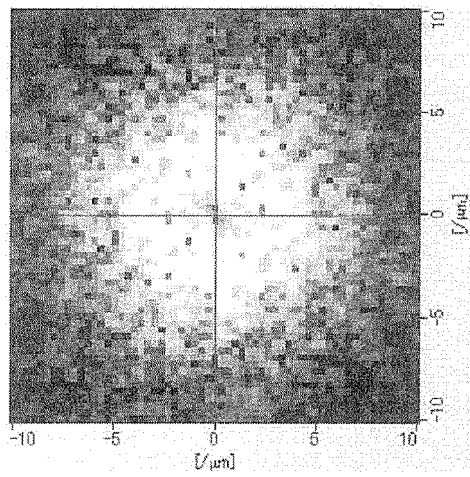
(B)



[図13]

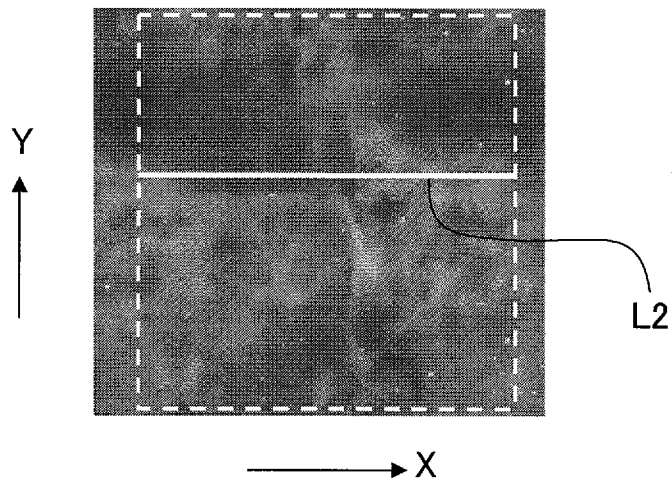


[図14]

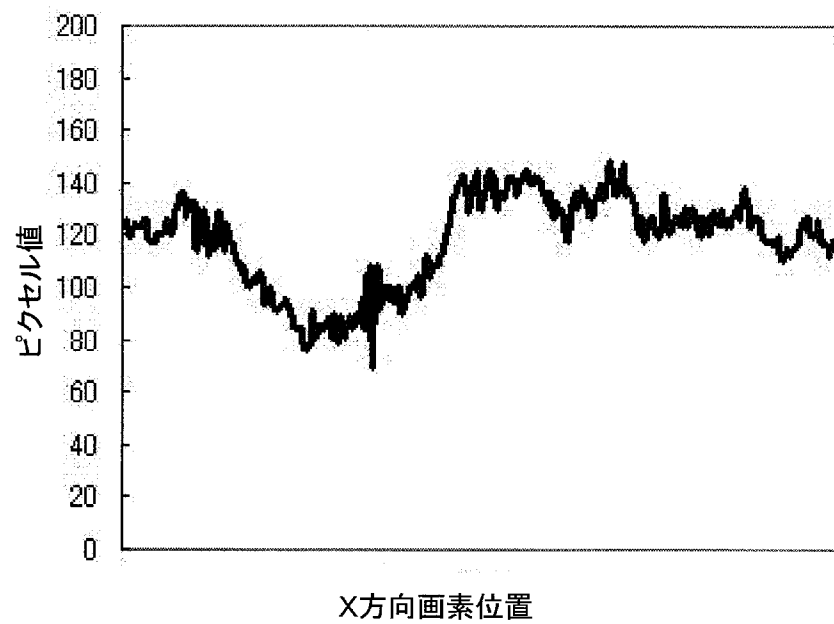


[図15]

(A)

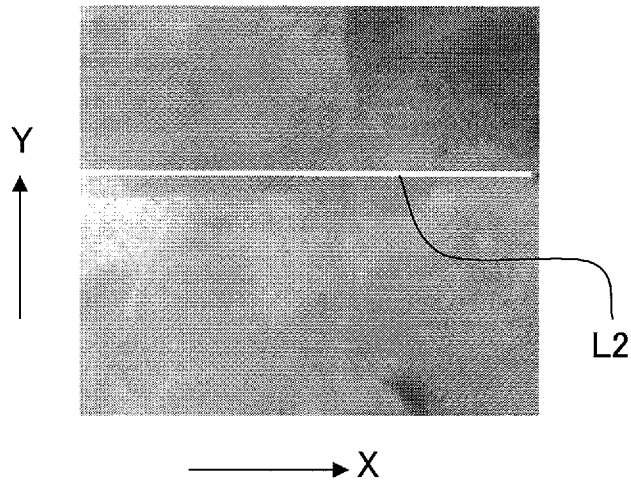


(B)

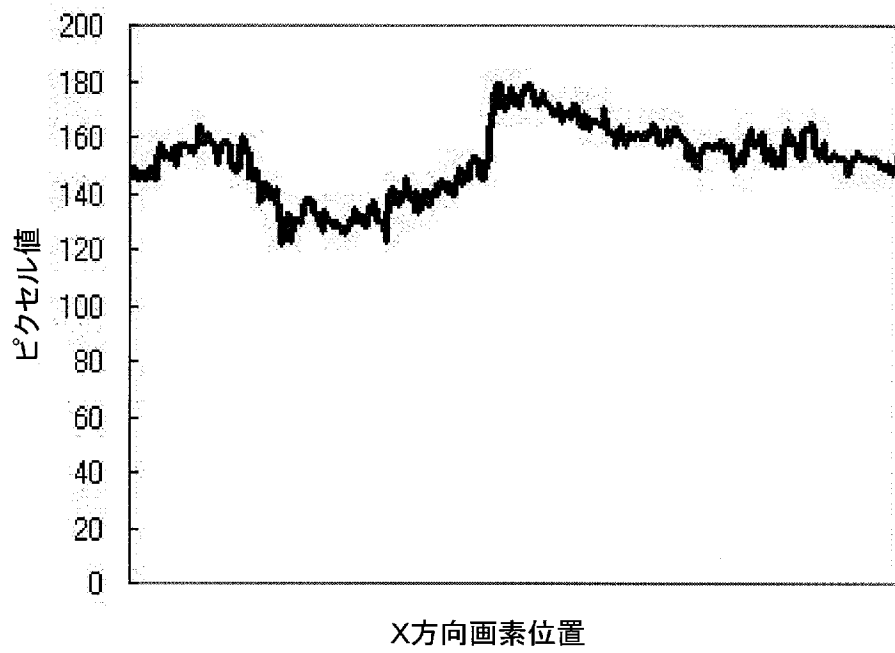


[図16]

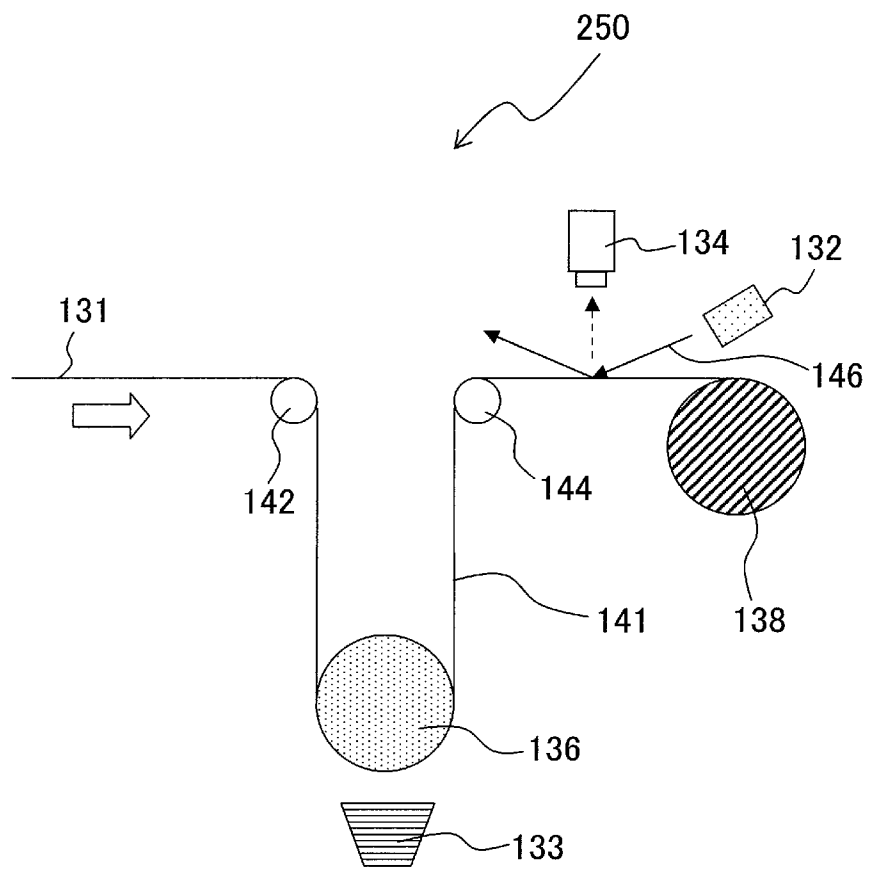
(A)



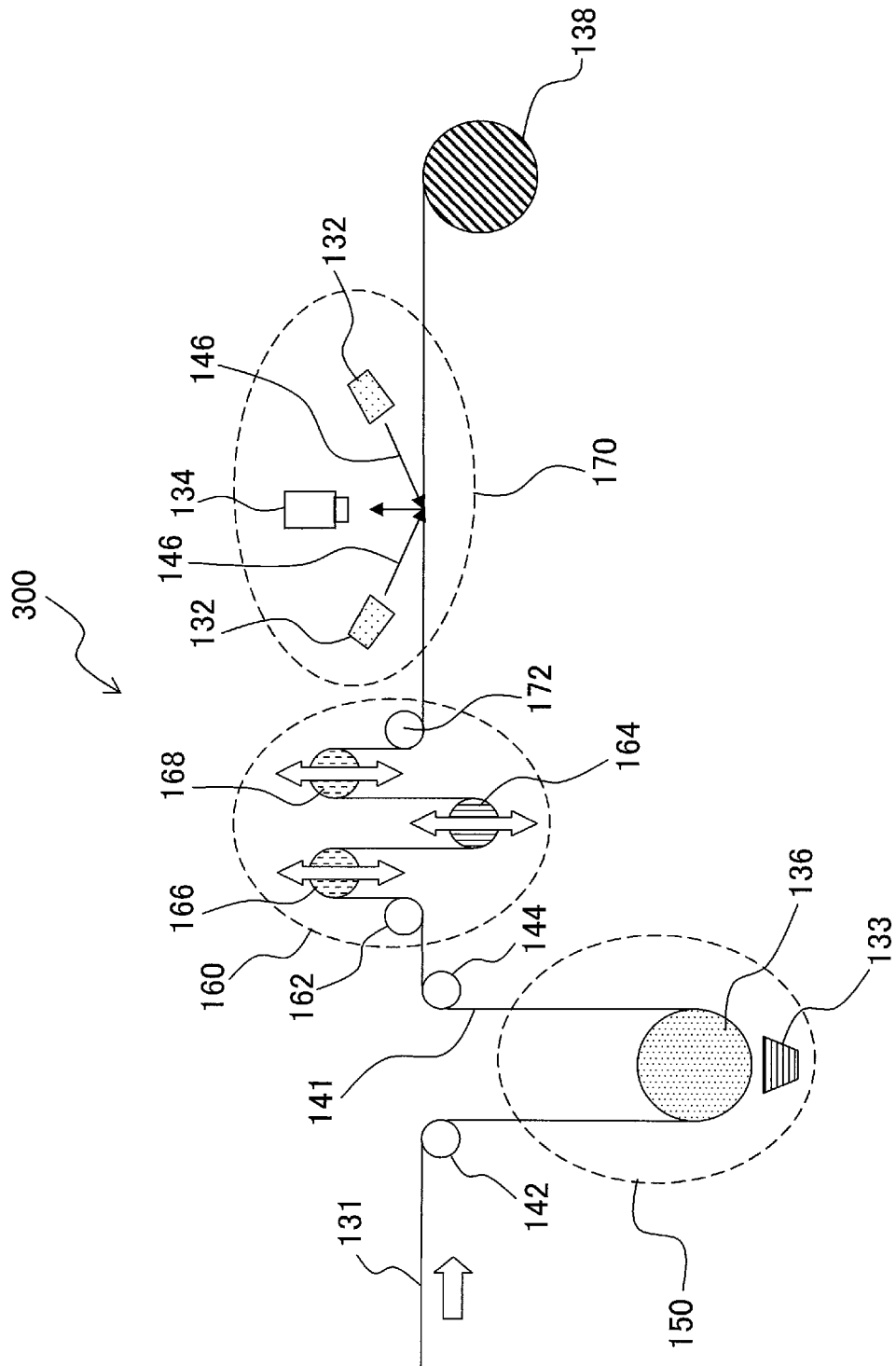
(B)



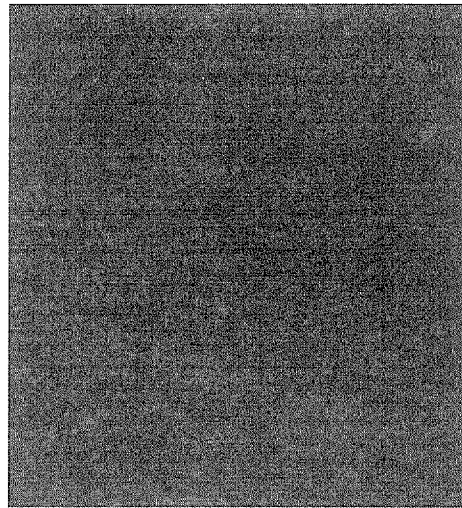
[図17]



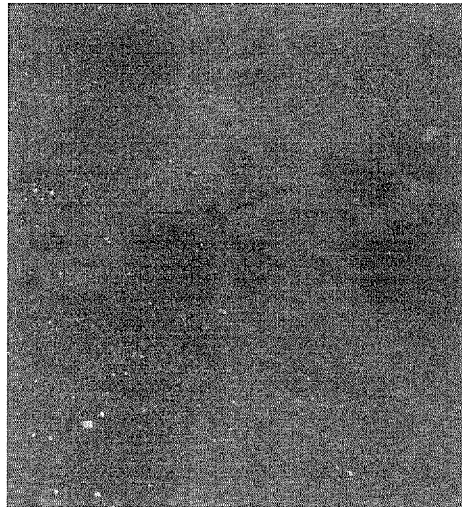
[図18]



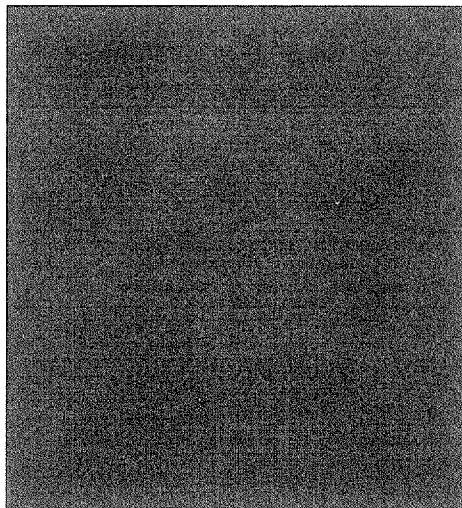
[図19]



赤色LED



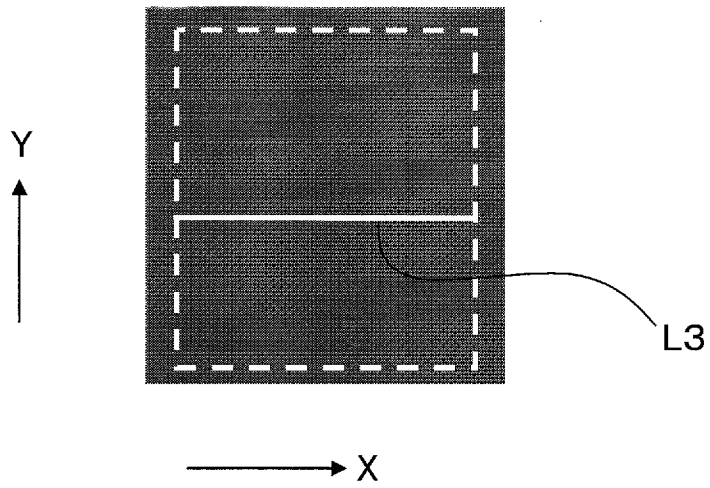
白色LED



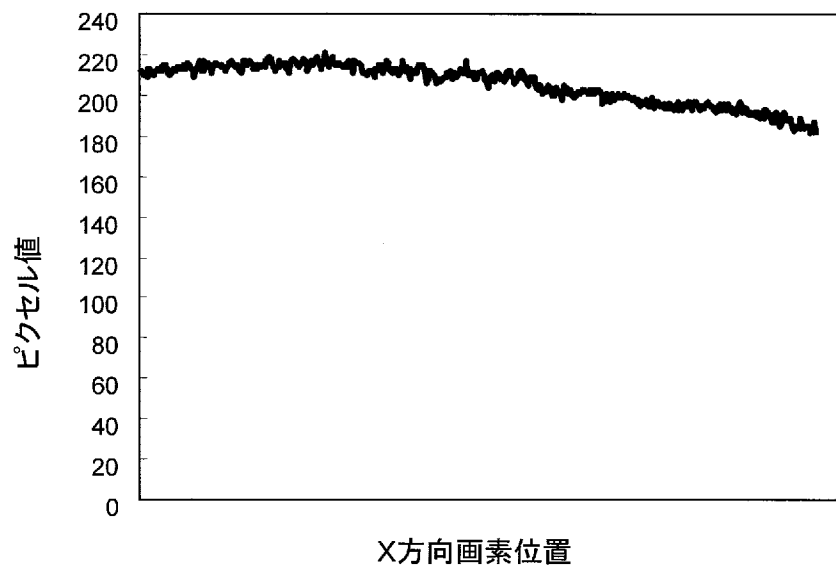
青色LED

[図20]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/18(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/18, G02B5/02, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y A	JP 2000-321406 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 November 2000 (24.11.2000), paragraph [0015]; fig. 5 (Family: none)	1, 2, 16, 18 3, 4, 11-13 5-10, 14-15, 17, 19-21
Y	WO 2011/007878 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp., Tokyo Institute of Technology), 20 January 2011 (20.01.2011), paragraphs [0027] to [0125] & JP 4740403 B	3, 4, 11-13
A	JP 10-241856 A (Denso Corp.), 11 September 1998 (11.09.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-21

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
18 April, 2012 (18.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057945

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-342522 A (Toyota Industries Corp.), 02 December 2004 (02.12.2004), entire text; all drawings & TW 260945 B	1-21

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. G02B5/18(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. G02B5/18, G02B5/02, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
X Y A	JP 2000-321406 A（日立化成株式会社）2000.11.24, 【0015】、 図5（ファミリーなし）	1, 2, 16, 18 3, 4, 11-13 5-10, 14-15, 17, 19-21
Y	WO 2011/007878 A1（J X日鉱日石エネルギー株式会社、国立大学法人東京工業大学）2011.01.20, [0027]-[0125] & JP 4740403 B	3, 4, 11-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 18.04.2012	国際調査報告の発送日 01.05.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中村 理弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20	4465
--	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-241856 A (株式会社デンソー) 1998.09.11, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2004-342522 A (株式会社豊田自動織機) 2004.12.02, 全文、全図 & TW 260945 B	1-21