



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103947000 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201280056815. 0

(22) 申请日 2012. 11. 07

(30) 优先权数据

2011-253284 2011. 11. 18 JP

2011-276059 2011. 12. 16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/078865 2012. 11. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/073434 JA 2013. 05. 23

(73) 专利权人 吉坤日矿日石能源株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 佐藤祐辅 西村凉 郑旬纹

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

H01L 51/52(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2011/007878 A1, 2011. 01. 20,

CN 1806268 A, 2006. 07. 19,

JP 特开 2002-324676 A, 2002. 11. 08,

CN 1826841 A, 2006. 08. 30,

JP 特开 2010-205434 A, 2010. 09. 16,

US 2011/0278548 A1, 2011. 11. 17,

审查员 程健

权利要求书2页 说明书67页 附图10页

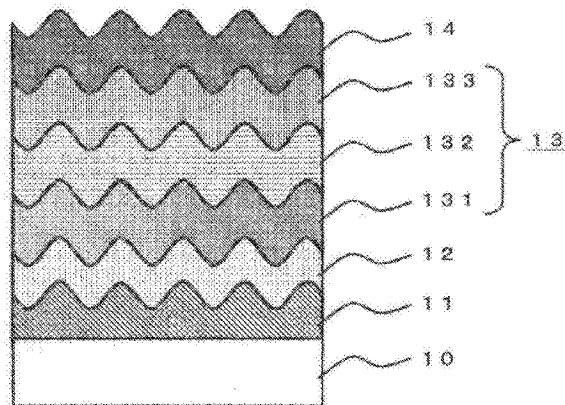
(54) 发明名称

有机 EL 元件

(57) 摘要

一种有机 EL 元件, 具备 : 透明支撑基板 ; 配置于前述透明支撑基板上, 且由在表面形成有第一凹凸的凹凸层所构成的衍射光栅 ; 以及以形成于前述衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式, 依次层叠于前述衍射光栅上的透明电极、至少具备发光层的有机层、以及金属电极, 其满足下述条件 (A) ~ (C) : [ 条件 (A) ] 在对利用原子力显微镜来分析前述第一凹凸的形状而得到的凹凸解析图像实施二维快速傅利叶变换处理而得到傅利叶变换图像的情况下, 前述傅利叶变换图像显示以波数的绝对值为  $0 \mu\text{m}^{-1}$  的原点作为大致中心的圆状或圆环状的模样, 且前述圆状或圆环状的模样存在于波数的绝对值为  $10 \mu\text{m}^{-1}$  以下的范围内的区域内, [ 条件 (B) ] 前述第一凹凸以及在前述金属电极的与有机层相对的面的表面所形成的第二凹凸均是根据利用原子力显微镜来分析凹凸的形状而得到的凹凸解析图像所求得凹凸的深度分布的标准偏差为  $15 \sim 100\text{nm}$ , [ 条件 (C) ] 前述第二凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率

为  $+15\% \sim -15\%$ 。



CN 103947000 B

1. 一种有机EL元件,其特征在于,

具备:

透明支撑基板;

配置于所述透明支撑基板上,且由在表面形成有第一凹凸的凹凸层所构成的衍射光栅;以及

以形成于所述衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式,依次层叠于所述衍射光栅上的透明电极、至少具备发光层的有机层、以及金属电极,

满足下述条件(A)~(C):

[条件(A)]在对使用原子力显微镜来分析所述第一凹凸的形状而得到的凹凸解析图像实施二维快速傅利叶变换处理而得到傅利叶变换图像的情况下,所述傅利叶变换图像显示以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状或圆环状的模样,且所述圆状或圆环状的模样存在于波数的绝对值为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内,

[条件(B)]所述第一凹凸以及在所述金属电极的与有机层相对的面的表面所形成的第二凹凸均是基于使用原子力显微镜来分析凹凸的形状而得到的凹凸解析图像所求得凹凸的深度分布的标准偏差为 $15\sim 100\text{nm}$ 的凹凸,

[条件(C)]所述第二凹凸的深度分布的标准偏差相对于所述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为 $+15\%\sim -15\%$ 。

2. 如权利要求1所述的有机EL元件,其特征在于,

所述衍射光栅配置在所述透明支撑基板的一个面侧,且

还具备配置在该透明支撑基板的另一个面侧的光学构件。

3. 如权利要求2所述的有机EL元件,其特征在于,

所述光学构件由透镜构件所构成。

4. 如权利要求1~3中的任一项所述的有机EL元件,其特征在于,

在所述透明电极以及所述有机层中的厚度为 $10\text{nm}$ 以上的各层的与所述金属电极相对的面的表面所形成的凹凸均是凹凸的深度分布的标准偏差为 $15\sim 100\text{nm}$ 的凹凸,且凹凸的深度分布的标准偏差相对于所述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为 $+15\%\sim -15\%$ 。

5. 如权利要求1~3中的任一项所述的有机EL元件,其特征在于,

在所述透明电极以及所述有机层的各层的与所述金属电极相对的面的表面所形成的凹凸均是凹凸的深度分布的标准偏差为 $15\sim 100\text{nm}$ 的凹凸,且凹凸的深度分布的标准偏差相对于所述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为 $+15\%\sim -15\%$ 。

6. 如权利要求1~3中的任一项所述的有机EL元件,其特征在于,

构成所述有机层的材料是玻璃化转变温度为 $70^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的有机材料。

7. 如权利要求1~3中的任一项所述的有机EL元件,其特征在于,

所述有机层还具备空穴输送层和电子输送层,且所述发光层是含有磷光材料和主体材料的层。

8. 如权利要求7所述的有机EL元件,其特征在于,

所述发光层具有第一发光层和第二发光层的两层构造,且所述第一发光层与所述第二发光层的主体材料的种类不同。

9. 如权利要求7所述的有机EL元件,其特征在于,  
构成所述空穴输送层的材料与所述发光层的主体材料由相同材料所构成。
10. 如权利要求8所述的有机EL元件,其特征在于,  
构成所述空穴输送层的材料与所述第一发光层的主体材料由相同材料所构成,且构成所述电子输送层的材料与所述第二发光层的主体材料由相同材料所构成。
11. 如权利要求7所述的有机EL元件,其特征在于,  
所述发光层中的主体材料是玻璃化转变温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的有机材料。
12. 如权利要求1~3中的任一项所述的有机EL元件,其特征在于,  
所述第一凹凸的平均高度在 $20\sim 400\text{nm}$ 的范围内。
13. 如权利要求1~3中的任一项所述的有机EL元件,其特征在于,  
所述第一凹凸的平均间距在 $100\sim 1500\text{nm}$ 的范围内。
14. 如权利要求1~3中的任一项所述的有机EL元件,其特征在于,  
所述衍射光栅的凹凸层是无机层。

## 有机EL元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机EL元件。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光元件(有机EL元件)作为自发光元件,作为显示器等的影像显示装置或面光源来使用。而且,这样的有机EL元件,一般是在玻璃基板、透明塑胶薄膜等的透明支撑基板上依次层叠阳极的透明电极、有机层、以及阴极的金属电极来制作者。如此,通过施加于透明电极与金属电极之间的电压,从阴极供给的电子及从阳极供给的空穴会在有机层复合,随之生成的激子从激发态向基态移动时进行EL发光。EL发光的光是透过透明电极,从透明支撑基板的侧取出至外部。

[0003] 然而,在这样的有机EL元件中,有无法将在有机层产生的光取出至外部的问题。亦即,在有机层产生的光之中大多是在元件的内部重复多重反射中变成热而消失,或在元件内部导波而从元件端部出射,因此有无法达到充分的外部取出效率的问题。因此,近年来,在有机EL元件的区域中,提出了利用形成有凹凸形状的衍射光栅来使往外部的光的取出效率提升等的方案。

[0004] 作为这样的利用形成有凹凸形状的衍射光栅的有机EL元件,例如在国际公开第2011/007878号(专利文献1)中公开了一种有机EL元件,其具备透明支撑基板(A)、层叠于前述透明支撑基板上的硬化树脂层(B)、依次层叠于前述硬化树脂层(B)上的透明电极(C)、有机层(D)及金属电极(E)的有机EL元件,前述硬化树脂层(B)在表面形成有凹凸,前述凹凸的形状,在对利用原子力显微镜来分析而得到的凹凸解析图像实施二维快速傅利叶变换处理而得到傅利叶变换图像的情况下,前述傅利叶变换图像会显示以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状或圆环状的模样,且前述圆状或圆环状的模样是存在于波数的绝对值为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内的形状。虽然这样的专利文献1所记载的有机EL元件其光的取出效率充分高,但期望有可以使光取出效率更高水准地提升的有机EL元件出现。

[0005] 另一方面,在有机EL元件的区域中,即使从透明电极(例如ITO膜)取出在有机层所产生的光,也会有其中一部分的光在存在于透明电极的外侧的透明支撑基板(例如由玻璃所构成的基板等)内重复反射,而被关在透明支撑基板内的情形也为人所知。而且,作为取出如这样被关在透明支撑基板内的光的方法,以往提出了利用透镜等来防止透明支撑基板与空气之间的界面的光的全反射而取出光的办法等的方案。在这样利用透镜等的光学构件的情况下,虽然以往的有机EL元件也提升光取出效率,但同样在利用透镜等的光学构件的情况下,期望有可以使光取出效率更高水准地提升的有机EL元件出现。另外,在上述的专利文献1中,有关为了光的取出而使用透镜,或在元件的发光利用磷光发光的情形(利用磷光发光的有机EL元件)未有任何记载。

[0006] [现有技术文献]

[0007] [专利文献]

[0008] 专利文献1:国际公开2011/007878号

## 发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 本发明有鉴于上述现有技术所具有的技术问题,其目的在于提供一种能够使有机EL元件的光的取出效率更高水准地提升并可充分地达到高度的发光效率的有机EL元件。

[0011] 解决技术问题的手段

[0012] 本发明人等为了达到上述目的而重复深入研究的结果,发现在具备:透明支撑基板;配置于前述透明支撑基板上且由在表面形成有第一凹凸的凹凸层所构成的衍射光栅;以及以形成于前述衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式,依次层叠于前述衍射光栅上的透明电极、至少具备发光层的有机层、以及金属电极的有机EL元件中,通过使前述元件成为满足后述的条件(A)~(C)者,能够使有机EL元件的光的取出效率更高水准地提升,并可充分地达到高度的发光效率,从而完成本发明,

[0013] 亦即,本发明的有机EL元件是具备:

[0014] 透明支撑基板;

[0015] 配置于前述透明支撑基板上,且由在表面形成有第一凹凸的凹凸层所构成的衍射光栅;以及

[0016] 以形成于前述衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式,依次层叠于前述衍射光栅上的透明电极、至少具备发光层的有机层、以及金属电极的有机EL元件,

[0017] 其满足下述条件(A)~(C):

[0018] [条件(A)]在对使用原子力显微镜来分析前述第一凹凸的形状而得到的凹凸解析图像实施二维快速傅利叶变换处理而得到傅利叶变换图像的情况下,前述傅利叶变换图像显示以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状或圆环状的模样,且前述圆状或圆环状的模样存在于波数的绝对值为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内,

[0019] [条件(B)]前述第一凹凸以及在前述金属电极的与有机层相对的面的表面所形成的第二凹凸均是基于使用原子力显微镜来分析凹凸的形状而得到的凹凸解析图像所求得凹凸的深度分布的标准偏差为 $15\sim 100\text{nm}$ 的凹凸,

[0020] [条件(C)]前述第二凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为 $+15\%\sim -15\%$ 。再有,上述的条件(B)所记载的凹凸的深度分布的标准偏差的范围进一步优选为 $15\sim 50\text{nm}$ 。

[0021] 另外,在上述本发明的有机EL元件中,优选地,前述衍射光栅配置于前述透明支撑基板的一个面侧,且

[0022] 还具备配置于该透明支撑基板的另一个面侧的光学构件。亦即,作为上述本发明的有机EL元件,优选是具备:

[0023] 透明支撑基板;

[0024] 配置于前述透明支撑基板的一个面侧,且由在表面形成有第一凹凸的凹凸层所构成的衍射光栅;

[0025] 以形成于前述衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式,依次层叠于前述衍射光栅上的透明电极、至少具备发光层的有机层、以及金属电极;以及

[0026] 配置于前述透明支撑基板的另一个面侧的光学构件的有机EL元件,

[0027] 满足上述条件(A)~(C)。如此,即使以上述本发明的有机EL元件作为其优选的实施方式,成为具备:透明支撑基板;配置于前述透明支撑基板的一个面侧,且由在表面形成有第一凹凸的凹凸层所构成的衍射光栅;以形成于前述衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式,依次层叠于前述衍射光栅上的透明电极、至少具备发光层的有机层、以及金属电极;以及配置于前述透明支撑基板的另一个面侧的光学构件的有机EL元件的情况下,通过使前述元件满足上述的条件(A)~(C),与使用光学构件的现有的有机EL元件相比较,也能够使有机EL元件的光的取出效率更高水准地提升并可充分地达到高度的发光效率。

[0028] 另外,在上述本发明的有机EL元件中,优选地,前述光学构件由透镜构件所构成。

[0029] 另外,在上述本发明的有机EL元件中,优选地,在所述透明电极以及前述有机层中的厚度为10nm以上的各层(满足前述有机层中的厚度为10nm以上的条件的各层)的与所述金属电极相对的面表面所形成的凹凸均是凹凸的深度分布的标准偏差为15~100nm(进一步优选为15~50nm),且凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为+15%~-15%。另外,这里所说的“有机层中的厚度为10nm以上的各层”这样的条件是由下述的情形规定的条件,亦即厚度未满10nm的层由于层的厚度薄因此基本上在以第一凹凸的形状得以维持的方式一边适当选择条件一边由蒸镀法、溅射法等公知的方法来层叠的情况下,可充分地维持着在其层叠的对象物(被层叠物)的表面所形成的凹凸形状的特性来层叠,层叠时凹凸形状的特性变化的比例充分低,因此在有机层的各层之中的厚度为10nm以上的层中满足上述条件的情况下,基本上在有机层中的全部层中可视为满足上述条件。

[0030] 另外,在上述本发明的有机EL元件中,进一步优选地,在所述透明电极以及前述有机层的各层(亦包含厚度未满10nm的层的全部的层)的与所述金属电极相对的面表面所形成的凹凸均是凹凸的深度分布的标准偏差为15~100nm(进一步优选为15~50nm),且凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为+15%~-15%。

[0031] 在上述本发明的有机EL元件中,优选地,构成前述有机层的材料是玻璃化转变温度为70°C~300°C的有机材料。通过由具有这样的温度范围的玻璃化转变温度的有机材料来构成有机层,从而有可更高效地得到满足上述条件(A)~(C)的有机EL元件的倾向。另外,这里所说的“构成有机层的材料”是指,在所述发光层是包含主体材料和掺杂材料(例如磷光材料或萤光材料等)的层的情况下,除去掺杂材料,由形成发光层的材料(主体材料)和形成有机层的其他层的材料所构成的材料。

[0032] 另外,在上述本发明的有机EL元件中,发光层的结构并无特别限制,如前述般,亦可为包含主体材料和掺杂材料(例如磷光材料或萤光材料等)的结构。作为这样的发光层,优选地,包含主体材料和磷光材料的层。再者,在上述本发明的有机EL元件中,进一步优选地,前述有机层还具备空穴输送层和电子输送层,且前述发光层是含有磷光材料和主体材料的层。在此情况下,若空穴积存于发光层与电子输送层之间(例如在具备空穴阻挡层的情况下为发光层与空穴阻挡层的界面),或电子积存于发光层与空穴输送层之间(例如在具备电子阻挡层的情况下为发光层与电子阻挡层的界面),则有在这些界面产生电子与空穴的复合且三重态激发态容易淬灭的倾向,但出于将其最小化(minimum化)的观点,进一步优选

地,前述发光层具有第一发光层和第二发光层的两层构造,且前述第一发光层和前述第二发光层的主体材料的种类分别不同。另外,如上述般,在前述有机层还具备空穴输送层和电子输送层且前述发光层是含有磷光材料和主体材料的层的情况下,出于空穴输送层与发光层的界面实质上消失且能够抑制能垒和界面的载流子迁移率的降低所造成发光效率的降低的观点,进一步优选地,构成前述空穴输送层的材料与前述发光层的主体材料由相同材料构成。另外,在具备空穴输送层和电子输送层的情况下,在前述发光层具有第一发光层和第二发光层的两层构造,且前述第一发光层和前述第二发光层的主体材料的种类分别不同的情况下,优选地,构成前述空穴输送层的材料与前述第一发光层的主体材料由相同材料构成,且构成前述电子输送层的材料与前述第二发光层的主体材料由相同材料构成。

[0033] 另外,在上述本发明的有机EL元件中,优选地,构成前述发光层的前述主体材料是玻璃化转变温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的有机材料。

[0034] 此外,在上述本发明的有机EL元件中,优选地,形成于前述衍射光栅的表面的凹凸(第一凹凸)的平均高度为 $20\sim 400\text{nm}$ 的范围(进一步优选为 $20\sim 200\text{nm}$ )。

[0035] 另外,在上述本发明的有机EL元件中,优选地,形成于前述衍射光栅的表面的凹凸(第一凹凸)的平均间距为 $100\sim 1500\text{nm}$ 的范围(进一步优选为 $100\sim 700\text{nm}$ )。

[0036] 另外,在上述本发明的有机EL元件中,前述衍射光栅的凹凸层可以是硬化树脂层或无机层,并无特别限制,但出于耐热性或机械强度等的特性更高的观点,优选地,前述凹凸层是无机层。

[0037] 另外,虽然通过本发明的有机EL元件能够使有机EL元件的光的取出效率更高水准地提升并可充分地达到高度的发光效率的理由未必确定,但本发明人等如以下般推测。亦即,首先,在本发明中,利用了满足上述条件(A)的衍射光栅。通过利用如此满足条件(A)的凹凸形状的衍射光栅,从而能够抑制在有机层所产生的光在有机层的界面等被反射而在元件的内部重复多重反射,并且能够使在透明支撑基板与空气的界面被反射的光也通过衍射效果而再出射,能够提升光的取出效率。另外,在本发明中,前述第一凹凸和前述第二凹凸均是凹凸的深度分布的标准偏差为 $15\sim 100\text{nm}$ (条件(B))。通过达到这样的凹凸的深度分布的标准偏差,可以一边防止凹凸的平坦化所造成的衍射效率降低,一边将电场强度分布遍及元件全体保持一定,因而由此可以一边得到充分的衍射效果,一边抑制局部电场集中或泄漏电流的发生。此外,在本发明中,前述第二凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为 $+15\%\sim -15\%$ (条件(C))。在这样前述第一凹凸与前述第二凹凸之间标准偏差的变化率为 $+15\%\sim -15\%$ 的情况下,在前述第一凹凸与前述第二凹凸之间凹凸的形状的跟随性充分高。再者,在这样前述第一凹凸与前述第二凹凸之间凹凸的形状的跟随性高的情况下,前述第一凹凸与前述第二凹凸的表面间的距离的均匀性高,因此这些层间的距离极端变长那样的部位或极端变短那样的部位的发生被充分地防止(防止层间的距离不均匀)。因此,本发明人等推测,通过满足上述条件(C),从而层间的距离不均匀的部分的局部电场集中或泄漏电流的发生被充分地抑制。如此,在本发明中,本发明人等推测通过使具有第一凹凸的衍射光栅满足上述条件(A),并且使第一凹凸与形成于前述金属电极的表面的前述第二凹凸满足上述条件(B)~(C),从而一边得到高度的衍射效果,一边能够充分地抑制局部电场集中或泄漏电流的发生,因此可充分稳定提升光的取出效率,由此能够充分地提升发光效率,另外,在本发明的有机EL元件中,由于能够充分地抑

制局部电场集中,因此在本发明中形成合适的磷光系的元件的情况(发光层含有主体材料和磷光材料的情况)下,也能够充分地抑制磷光材料的三重态激发态因电场集中而淬灭的所谓的衰减(roll off)现象发生,由此磷光发光的发光效率的降低也能够充分地抑制。如此,本发明人等推测在本发明的有机EL元件中,起因于局部电场集中被充分地抑制,而能够充分地提升发光效率。

[0038] 另外,在本发明中,优选地,在前述透明支撑基板的一个面侧配置前述衍射光栅,在前述透明支撑基板的另一个面侧(与透明支撑基板上的配置衍射光栅的面相反侧的面侧:光取出面侧)配置光学构件。为了这样将光取出至元件的外部,而通过配置光学构件,从而可以将位于衍射光栅的外侧的在透明支撑基板内重复反射而关在该基板内的光更高效地取出至外部,并与利用衍射光栅相互作用,可以非常高度的水准将有机层所产生的光取出至外部。如此,本发明人等推测,在本发明中,在利用满足上述条件(A)~(C)的衍射光栅等并且利用用以在光取出面侧进一步将光取出至外部的光学构件的情况下,能够使发光效率更充分地提升。

[0039] 发明的效果

[0040] 根据本发明,可以提供一种能够使有机EL元件的光的取出效率更高水准地提升并可以充分地达到高度的发光效率的有机EL元件。

#### 附图说明

[0041] 图1是示意性地表示本发明的有机EL元件的优选的一个实施方式的截面图。

[0042] 图2是基于有机层中的任意两层来概念性地表示凹部间的厚度和凸部间的厚度的概念图。

[0043] 图3是示意性地表示形成有由具有山形构造的凹凸的第1聚合物链段所构成的层的基材(转印用的母版)的一个实施方式的截面图。

[0044] 图4是示意性地表示形成有由具有山形构造的凹凸的第1聚合物链段所构成的层的基材(转印用的母版)的表面的凹凸上层叠有种子层的状态的截面图。

[0045] 图5是示意性地表示在种子层上形成有金属层的状态的截面图。

[0046] 图6是示意性地表示从转印用的母版剥离由被层叠于转印用的母版的表面上的金属层及种子层所构成的金属部(母模)后的状态的截面图。

[0047] 图7是示意性地表示在透明支撑基板上涂布衍射光栅形成材料后的状态的截面图。

[0048] 图8是示意性地表示一边按压衍射光栅形成用的母模,一边使衍射光栅形成材料硬化的状态的截面图。

[0049] 图9是示意性地表示卸下衍射光栅形成用的母模并在衍射光栅形成材料的硬化层的表面形成有凹凸的状态的截面图。

[0050] 图10是示意性地表示本发明的有机EL元件的优选的其他实施方式(还具备光学构件的实施方式)的截面图。

[0051] 图11是示意性地表示本发明的有机EL元件的优选的其他实施方式的截面图。

[0052] 图12是示意性地表示本发明的有机EL元件的优选的其他实施方式(还具备光学构件的实施方式)的截面图。



- [0053] 图13是示意性地表示本发明的有机EL元件的优选的其他实施方式的截面图。
- [0054] 图14是示意性地表示本发明的有机EL元件的优选的其他实施方式(还具备光学构件的实施方式)的截面图。
- [0055] 图15是表示将在实施例1所得到的衍射光栅的表面的原子力显微镜的凹凸解析图像予以二维快速傅利叶变换处理的结果显示于显示器上的傅利叶变换图像的照片。
- [0056] 图16是在实施例1所得到的有机EL元件的截面的电子显微镜照片。
- [0057] 图17是在实施例1所得到的有机EL元件的截面的电子显微镜照片。
- [0058] 图18是在比较例1所得到的有机EL元件的截面的电子显微镜照片。
- [0059] 符号的说明：
- [0060] 10:透明支撑基板,11:衍射光栅,11':衍射光栅形成材料,12:透明电极,13:有机层,13A和13B:有机层中的任意层,131:空穴输送层,132:发光层,132(a):第一发光层,132(b):第二发光层,133:电子输送层,134:空穴阻挡层,14:金属电极,15:光学构件,16:阴极缓冲层(电子注入层),20:基材,21:由第1聚合物链段所构成的凹凸层,22:种子层,23:金属层(电镀层),30:转印用的母版构件,31:衍射光栅形成用的母模(模件),P1~2:凹部的最下点,P3~4:凸部的顶点,X:凹部间的厚度,Y:凸部间的厚度。

### 具体实施方式

- [0061] 以下,一边参照附图,一边就本发明的优选实施方式进行详细说明。另外,在以下的说明及附图中,对相同或相当的要素赋予相同符号,省略重复的说明。
- [0062] 本发明的有机EL元件,具备：
- [0063] 透明支撑基板,
- [0064] 配置于前述透明支撑基板上且由在表面形成有第一凹凸的凹凸层所构成的衍射光栅,以及
- [0065] 以形成于前述衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式,依次层叠于前述衍射光栅上的透明电极、至少具备发光层的有机层、以及金属电极,
- [0066] 其满足下述条件(A)~(C)：
- [0067] [条件(A)]
- [0068] 对利用原子力显微镜来分析前述第一凹凸的形状而得到的凹凸解析图像实施二维快速傅利叶变换处理而得到傅利叶变换图像的情况下,前述傅利叶变换图像显示以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状或圆环状的模样,且前述圆状或圆环状的模样存在于波数的绝对值为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内,
- [0069] [条件(B)]
- [0070] 前述第一凹凸及在前述金属电极的与有机层相对的面上的表面所形成的第二凹凸均基于使用原子力显微镜来分析凹凸的形状而得到的凹凸解析图像所求得凹凸的深度分布的标准偏差为 $15\sim 100\text{nm}$ ,
- [0071] [条件(C)]
- [0072] 前述第二凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为 $+15\%\sim -15\%$ 。
- [0073] 图1是示意性地表示本发明的有机EL元件的优选的一个实施方式的截面图。图1所

示的实施方式的有机EL元件是具备：透明支撑基板10、以及层叠于透明支撑基板10上且由在表面形成有凹凸的凹凸层所构成的衍射光栅11、以及以形成于衍射光栅11的表面的凹凸的形状得以维持的方式依次层叠于衍射光栅11上的透明电极12、有机层13、以及金属电极14，且有机层13是具备空穴输送层131、发光层132、以及电子输送层133的层叠结构者。

[0074] <透明支撑基板10>

[0075] 透明支撑基板10并无特别限制，可适当利用可以使用在有机EL元件的公知的透明基板，例如可以列举由玻璃等的透明无机材料所构成的基板；由聚对苯二甲酸乙酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、环状聚烯烃(COP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)等的树脂所构成的基板；在由这些树脂所构成的基板的表面形成由SiN、SiO<sub>2</sub>、SiC、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等无机物所构成的气体屏障层而成的层叠基板；交替层叠由这些树脂所构成的基板以及由这些无机物所构成的气体屏障层而成的层叠基板。另外，透明支撑基板10的厚度优选为1~2000μm的范围。

[0076] <衍射光栅11>

[0077] 衍射光栅11是由在表面形成有第一凹凸的凹凸层所构成者。作为用以形成这样的衍射光栅11(凹凸层)的材料，例如可以列举环氧树脂、丙烯树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、交联型液晶树脂等树脂材料、或透明无机层形成材料(例如藉由溶胶凝胶法来形成凹凸层而形成透明的无机层的情况下，可以列举包含金属醇化物等金属材料的溶胶溶液)等。如此，衍射光栅11(凹凸层)可以是使前述树脂材料硬化而成的硬化树脂层，也可以是利用透明无机层形成材料来形成的无机层，出于得到具有更高的耐热性或机械强度等的特性的层的观点，优选为无机层。另外，衍射光栅11的厚度优选为0.01~500μm的范围。若衍射光栅11的厚度未满足前述下限，则有形成于衍射光栅11的表面的凹凸的高度变得不足够的倾向，另一方面，若超过前述上限，则有硬化时所产生的体积变化的影响变大且凹凸形状不能良好地形成的倾向。

[0078] 另外，在衍射光栅11中，形成有满足前述条件(A)的第一凹凸。亦即，衍射光栅11在对使用原子力显微镜来分析形成于其表面的第一凹凸的形状而得到的凹凸解析图像实施二维快速傅利叶变换处理而得到傅利叶变换图像的情况下，前述傅利叶变换图像显示以波数的绝对值为0μm<sup>-1</sup>的原点作为大致中心的圆状或圆环状的模样，且前述第一凹凸的形状的前述傅利叶变换图像的前述圆状或圆环状的模样需要存在于波数的绝对值为10μm<sup>-1</sup>以下的范围内的区域内。通过前述傅利叶变换图像满足上述的条件(A)，从而衍射光栅11成为波长依赖性和指向性充分少且具有充分的衍射效果者。

[0079] 另外，作为这样的傅利叶变换图像的模样，出于在波长依赖性和指向性的方面上得到更高的效果的观点，更优选为圆环状。另外，同样出于在波长依赖性和指向性方面上得到更高的效果的观点，前述傅利叶变换图像的圆状或圆环状的模样进一步优选存在于波数的绝对值为0.5~10μm<sup>-1</sup>(更优选为0.5~5μm<sup>-1</sup>)的范围内的区域内。再有，作为这样的傅利叶变换图像的圆状或圆环状的模样所存在的区域的波数的绝对值的范围的下限值，进一步优选为1.25。

[0080] 再有，在本发明所说的“傅利叶变换图像的圆状或圆环状的模样”是通过在傅利叶变换图像中辉点集合来观测的模样。因此，在本发明所说的“圆状”是指辉点集合后的模样看起来为大致圆形的形状并且还包含外形的一部分看起来像凸状或凹状者的概念，另外，

“圆环状”是指辉点集合后的模样看起来为大致圆环状并且还包含环的外侧的圆或内侧的圆的形状看起来为大致圆形的形状者且还包含环的外侧的圆或内侧的圆的外形的一部分看起来像凸状或凹状者的概念。

[0081] 另外,在本发明所说的“圆状或圆环状的模样存在于波数的绝对值为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下(优选为 $0.5\sim 10\mu\text{m}^{-1}$ ,更优选为 $0.5\sim 5\mu\text{m}^{-1}$ )的范围内的区域内”是指构成傅利叶变换图像的辉点之中的30%以上(进一步优选为50%以上,更优选为80%以上,特别优选为90%以上)的辉点存在于波数的绝对值为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下(进一步优选为 $0.5\sim 10\mu\text{m}^{-1}$ ,更优选为 $0.5\sim 5\mu\text{m}^{-1}$ )的范围内的区域内。

[0082] 前述傅利叶变换图像通过在使用原子力显微镜来分析形成于前述凹凸层的表面的凹凸的形状而得到凹凸解析图像之后,对前述凹凸解析图像实施二维快速傅利叶变换处理来得到。另外,前述凹凸解析图像能够使用原子力显微镜根据下述分析条件来分析而得到。

[0083] 测定方式:悬臂(cantilever)间歇性接触方式

[0084] 悬臂的材质:硅

[0085] 悬臂的杠杆(lever)宽: $40\mu\text{m}$

[0086] 悬臂的芯片(chip)前端的直径: $10\text{nm}$ 。

[0087] 作为这样的原子力显微镜可适当使用市售者,例如可使用SII Nanotechnology公司制的带环境控制单元的扫描探针显微镜“NanonaviII Station/E-sweep”。另外,作为前述原子力显微镜的测定方式,优选采用悬臂间歇性接触方式,但在使用SII Nanotechnology公司制的带环境控制单元的扫描探针显微镜的情况下,可使用动态力模式(DMF模式)。此外,作为悬臂,优选使用材质为硅,杠杆宽为 $40\mu\text{m}$ ,且芯片前端的直径为 $10\text{nm}$ 者,例如可使用SI-DF40。另外,在利用前述原子力显微镜来分析的情况下,优选在大气中将温度取为 $25^\circ\text{C}$ 来观察前述凹凸层的表面所形成的凹凸的形状。

[0088] 前述凹凸解析图像的二维快速傅利叶变换处理可容易通过使用具备二维快速傅利叶变换处理软件的计算机的电子的图像处理来进行。在这样的二维快速傅利叶变换处理中,优选对前述凹凸解析图像实施包含1次斜度修正的平坦处理。再有,在实施这样的二维快速傅利叶变换处理的前述凹凸解析图像中,可使用显示范围为 $3\mu\text{m}$ 正方(纵 $3\mu\text{m}$ 、横 $3\mu\text{m}$ )的凹凸解析图像。

[0089] 另外,在衍射光栅11中,形成于表面的第一凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )需要为 $15\sim 100\text{nm}$ 。若这样的第一凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )未满足前述下限,则无法得到充分的衍射效果,难以使光取出效率充分地提升。另一方面,若第一凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )超过前述上限,则会存在许多阳极-阴极间距离短的部位,因此在所得到的元件中,产生局部电场集中或泄漏电流等而不能得到充分的发光效率。另外,在发生局部电场集中的情况下,电场会集中于特定的地方而导致发热并产生元件的破坏且有寿命变短的倾向。另外,作为第一凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ ),按与上述上限值和下限值同样的观点,出于得到更高的效果,优选为 $17\sim 80\text{nm}$ ,进一步优选为 $18\sim 65\text{nm}$ 。再有,作为这样的第一凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )的范围的上限值,更优选为 $50\text{nm}$ ,特别优选为 $40\text{nm}$ ,最优选为 $30\text{nm}$ 。

[0090] 另外,在本发明中,凹凸形状的凹凸的深度分布的标准偏差可通过计算下述式(I)来求得。

[0091] [数学式1]

$$[0092] \quad \sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - m)^2} \quad (I)$$

[0093] [式(I)中,N表示测定点的总数(总像素数), $x_i$ 表示第*i*个的测定点的凹凸深度的数据,*i*表示1~N的整数之中的任一个,m表示凹凸的深度分布的平均值]。另外,这样的式(I)中的凹凸的深度分布的平均值(m)是由以下那样的方法来测定。亦即,在这样的凹凸的深度分布的平均值(m)的测定方法中,首先,将凹凸的形状,使用扫描探针显微镜(例如SII Nanotechnology公司制的制品名“E-sweep”等)来测定凹凸解析图像。如此,在解析凹凸时,在前述的分析条件下测定任意的3 $\mu$ m正方(纵3 $\mu$ m,横3 $\mu$ m)的测定区域来求得凹凸解析图像。此时在纳米尺度下分别求得测定区域内的16384点(纵128点 $\times$ 横128点)以上的测定点的凹凸高度的数据。再有,这样的测定点的总数(N)会依所使用的测定装置的种类或设定而有异,例如使用上述的SII Nanotechnology公司制的制品名“E-sweep”作为测定装置的情况下,可在3 $\mu$ m正方形的测定区域内将前述测定点的总数(N)取为65536点(纵256点 $\times$ 横256点),并可进行测定点为65536点的测定(256 $\times$ 256像素的分辨率的测定)。再者,与这样在各测定点被测定的凹凸高度(单位:nm)相关,首先,求得全部测定点之中与透明支撑基板10的表面相距的高度最高的测定点。然后,以包含这样的测定点且与透明支撑基板10的表面相平行的面为基准面(水平面),求得与该基准面相距的深度的值(在衍射光栅11的情况下,从前述测定点的与透明支撑基板10相距的高度的值减去各测定点的与透明支撑基板10相距的高度的差分)作为凹凸深度的数据。再有,这样的凹凸深度数据可藉由测定装置(例如SII Nanotechnology公司制的制品名“E-sweep”)利用测定装置中的软件等来自动计算而求得,可将这样自动计算而求得的值作为凹凸深度的数据。如此,求得各测定点的凹凸深度的数据后,凹凸的深度分布的平均值(m)可藉由计算下述式(II)来求得。

[0094] [数学式2]

$$[0095] \quad m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (II)$$

[0096] [式(II)中,N表示测定点的总数(总像素数),*i*表示1~N的整数之中的任一个, $x_i$ 表示第*i*个测定点的凹凸深度的数据,m表示凹凸的深度分布的平均值]。

[0097] 另外,在这样的衍射光栅11中,第一凹凸的深度分布的平均值(m)优选为30~400nm,进一步优选为40~200nm。另外,作为第一凹凸的深度分布的平均值(m)的范围的上限值,更优选为70nm,特别优选为60nm。若这样的深度分布的平均值(m)未满足前述下限,则由于凹凸深度浅而无法得到充分的衍射效果,有难以使发光效率充分地提升的倾向,另一方面,若超过前述上限,则凹凸的纵横比会变大,因此在使用于有机EL元件的情况下,有如下倾向:不仅容易在电极产生裂纹(crack),而且在使用时容易产生泄漏电流,产生发光效率降低的情形或完全不发光的情形,且有机EL元件的寿命变短。

[0098] 此外,衍射光栅11其形成于其表面的第一凹凸的深度分布的平均值和中央值优选满足由下述不等式(1)所表示的条件:

[0099]  $0.95 \times Y \leq M \leq 1.05 \times Y$  (1)

[0100] [式(1)中, Y表示计算式:  $Y = 1.07m - 2.25$  (式中, m表示凹凸的深度分布的平均值)而求得值, M表示凹凸的深度分布的中央值]。在这样的中央值(M)和平均值(m)满足前述条件的情况下, 在使用于有机EL元件的情况下, 可充分抑制泄漏电流的发生。另外, 不等式(1)中的凹凸的深度分布的中央值(M), 在基于测定平均值(m)时的各测定点的凹凸深度的数据来重新升序排列第1~N个的全部测定点的凹凸深度的数据 $x_i$ 并将其表示为 $x_{(i)}$ 的情况(在该情况下, 高度的顺序为 $x_{(1)} < x_{(2)} < x_{(3)} < \dots < x_{(N)}$ )下, 可根据N为奇数或偶数, 藉由计算下述式(III)之中的任一式来求得。

[0101] [数学式3]

(N为奇数的情况)

$$M = x_{(N+1)/2}$$

[0102]

(N为偶数的情况)

$$M = \frac{x_{(N/2)} + x_{(N/2)+1}}{2}$$

(III)

[0103] [式(III)中, N表示测定点的总数(总像素数), M表示凹凸的深度分布的中央值]。

[0104] 另外, 在衍射光栅11中, 形成于衍射光栅11的表面的凹凸的尖度优选为-1.2以上, 进一步优选为-1.2~1.2, 更优选为-1.2~1, 特别优选为-1.1~0.0。若这样的尖度未满足前述下限, 则在利用于有机EL元件的情况下有难以充分地抑制泄漏电流的发生的倾向, 另一方面, 若超过前述上限, 则在衍射光栅11的截面形状几乎无凹凸, 成为零星形成有突起或凹陷的状态, 因此不仅不能充分地提升凹凸构造的特点即光取出效率(不能充分地得到衍射效果), 而且电场容易集中在该突起的部分, 有发生泄漏电流的倾向。

[0105] 作为这样的尖度的测定方法, 采用以下所述的方法。亦即, 首先, 与深度分布的平均值(m)的测定方法同样地在 $3\mu\text{m}$ 正方的测定区域内的16384点(纵128点×横128点)以上(例如使用SII Nanotechnology公司制的制品名“E-sweep”作为测定装置的情况下为65536点)的测定点求得凹凸深度的数据。其后, 基于各测定点的凹凸深度的数据, 并基于上述式(I)及(II)来计算凹凸的深度分布的平均值(m)和凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )。其次, 基于这样求得平均值(m)和标准偏差( $\sigma$ )的值, 尖度(k)可通过计算下述式(IV)来求得。

[0106] [数学式4]

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

[0108] [式(IV)中, N表示测定点的总数(总像素数),  $x_i$ 表示第i个测定点的凹凸深度的数据, m表示凹凸的深度分布的平均值,  $\sigma$ 表示标准偏差]。

[0109] 另外, 在衍射光栅11中, 第一凹凸的平均高度是优选为20~400nm, 优选为30~400nm, 进一步优选为35~300nm, 更优选为40~200nm。另外, 作为这样的第一凹凸的平均高度的范围的上限值, 更优选为100nm, 特别优选为80nm。若这样的第一凹凸的平均高度未满足

前述下限,则对于可视光的波长而言高度过低,因此有无法产生必要的衍射的倾向,另一方面,若超过前述上限,则在利用所得到的衍射光栅来作为有机EL元件的光取出口侧的光学元件的情况下,不仅有EL层内部的电场分布不均匀且由电场集中于特定的地方所引起的发热而造成元件破坏或寿命变短的倾向,而且有由纳米压印所引起的凹凸的复制变难的倾向。另外,在此所说的“第一凹凸的平均高度”是指在以下那样测定衍射光栅11的表面的凹凸的高度(凹部和凸部的深度方向的距离)的情况下,其凹凸的高度的平均值。这样的凹凸的高度的平均值采用:使用扫描探针显微镜(例如SII Nanotechnology公司制的制品名“E-sweep”等)在前述的分析条件下,在任意的测定区域(优选为任意的 $3\mu\text{m}$ 正方的测定区域)测定凹凸解析图像之后,测定100点以上这样的凹凸解析图像中的与任意的凹部和凸部的深度方向的距离,求得其平均而算出的值。

[0110] 此外,在衍射光栅11中,第一凹凸的平均间距优选为 $10\sim 1500\text{nm}$ 的范围,进一步优选为 $100\sim 1500\text{nm}$ 的范围,更优选为 $200\sim 1500\text{nm}$ 的范围。另外,作为这样的第一凹凸的平均间距的范围的上限值,特别优选为 $700\text{nm}$ 。若第一凹凸的平均间距未满足前述下限,则对于可视光的波长而言间距过小,因此有无法产生必要的衍射的倾向,另一方面,若超过前述上限,则有衍射角变小且丧失作为衍射光栅的功能的倾向。另外,第一凹凸的平均间距是指在测定衍射光栅11的表面的第一凹凸的间距(相邻的凸部彼此或相邻的凹部彼此的间隔)的情况下,第一凹凸的间距的平均值。另外,这样的第一凹凸的间距的平均值采用:可通过在前述的分析条件下,使用扫描探针显微镜(例如SII Nanotechnology公司制的制品名“E-sweep”等)来分析表面的凹凸而测定凹凸解析图像之后,测定100点以上这样的凹凸解析图像中的任意相邻的凸部彼此或相邻的凹部彼此的间隔,求得其平均而算出的值。

[0111] 再有,关于这样的衍射光栅11的制造方法在后面叙述。另外,满足上述那样的凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )、凹凸的深度分布的平均值( $m$ )、上述不等式(1)、凹凸的平均高度和凹凸的间距的条件的第一凹凸可通过利用后述的衍射光栅11的制造方法(利用了母模的制造方法)来容易形成。

[0112] <透明电极12>

[0113] 透明电极12是以前述第一凹凸的形状得以维持的方式层叠于前述衍射光栅上者,在其表面(两面)形成有源自前述第一凹凸的形状的凹凸。在这样的透明电极12中,形成于与金属电极相对的面(和与衍射光栅相对的面相反侧的面)的表面的凹凸(以下依情况称为“第三凹凸”)的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )优选为 $15\sim 100\text{nm}$ ,进一步优选为 $17\sim 80\text{nm}$ ,更优选为 $18\sim 65\text{nm}$ 。另外,作为这样的凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )的范围的上限值,更优选为 $50\text{nm}$ ,特别优选为 $40\text{nm}$ ,最优选为 $30\text{nm}$ 。若这样的第三凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )未满足前述下限,则有无法得到充分的衍射效果且难以使光取出效率充分地提升的倾向,另一方面,若超过前述上限,则由于存在许多阳极-阴极间距离短的部位,因此在所得到的元件中有产生局部电场集中或泄漏电流等而不能得到充分的发光效率的倾向。

[0114] 另外,在透明电极12中,第三凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率优选为 $+15\%\sim -15\%$ (进一步优选为 $+10\%\sim -10\%$ ,更优选为 $+8\%\sim -8\%$ )。若这样的变化率超过前述上限,则有产生局部电场集中且泄漏电流或元件劣化容易发生的倾向,另一方面,若未满足前述下限,则有产生局部电场集中,泄漏电流或元件劣化容易发生,并且凹凸的衍射效果降低,光的取出效率降低的倾向。再有,这样的变化

率可计算下述式： $[\text{变化率}] = \{([\text{第三凹凸的深度分布的标准偏差}] - [\text{第一凹凸的深度分布的标准偏差}]) / [\text{第一凹凸的深度分布的标准偏差}]\} \times 100$ 来求得。

[0115] 另外,在透明电极12中第三凹凸的平均高度和平均间距的合适范围,与第一凹凸的平均高度和平均间距的合适范围在同样的观点下,优选为相同范围。另外,作为第三凹凸,优选满足凹凸的尖度与第一凹凸同样的条件,而且优选满足不等式(1)。再有,这样的透明电极12的第三凹凸的特性可在形成透明电极12之后,采用与衍射光栅11的凹凸的特性(凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )等的特性)的测定方法同样的方法来测定透明电极12的表面上的凹凸而求得。

[0116] 另外,作为透明电极12的材料,并无特别限制,可适当利用能够作为有机EL元件的透明电极利用者,例如可利用氧化铟、氧化锌、氧化锡、以及这些复合体即铟·锡·氧化物(ITO)、金、白金、银、铜等。这样的透明电极12的材料之中,出于兼顾透明性和导电性的观点,优选为ITO。另外,透明电极12的厚度优选为20~500nm的范围。若厚度未满足前述下限,则有导电性不够充分的倾向,另一方面,若超过前述上限,则有透明性会不够充分且无法使发光后的EL光充分地取出至外部的倾向。

[0117] <有机层13>

[0118] 有机层13是以前述第一凹凸的形状得以维持的方式层叠的层,在其表面(两面)形成有源自前述第一凹凸的形状的凹凸。另外,有机层13至少具备发光层。在本实施方式中,将有机层13设为具备空穴输送层131、发光层132、以及电子输送层133的结构。这样的有机层13在其两面具有源自前述第一凹凸的形状的凹凸(使前述第一凹凸的形状能够维持而形成的凹凸)。因此,空穴输送层131、发光层132、电子输送层133的各层分别在其两面具有源自前述第一凹凸的形状的凹凸(以前述第一凹凸的形状得以维持的方式形成的凹凸)。再有,在本发明中构成“有机层”的层均是含有50质量%以上的有机材料(有机化合物、有机金属络合物等)(更优选为80质量%~100质量%)而成的层。

[0119] 在这样的有机层13中,有机层中的厚度为10nm以上的各层的与前述金属电极相对的面(和与衍射光栅相对的面相反侧的面)的表面所形成的凹凸均是(进一步优选前述有机层的各层的与前述金属电极相对的面(和与衍射光栅相对的面相反侧的面)的表面所形成的凹凸均是)凹凸的深度分布的标准偏差优选为15~100nm者,进一步优选为17~80nm,更优选为18~65nm。另外,作为这样的凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )的范围的上限值,更优选为50nm,特别优选为40nm,最优选为30nm。亦即,在空穴输送层131、发光层132、电子输送层133的各层中,在与金属电极相对的面(和与衍射光栅相对的面相反侧的面)的表面所形成的凹凸(以下依情况,将空穴输送层131的与金属电极14相对的面(和与衍射光栅相对的面相反侧的面)的表面所形成的凹凸称为“第四凹凸”,将发光层132的与金属电极14相对的面(和与衍射光栅相对的面相反侧的面)的表面所形成的凹凸称为“第五凹凸”,将电子输送层133的与金属电极14相对的面(和与衍射光栅相对的面相反侧的面)的表面所形成的凹凸称为“第六凹凸”)的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )进一步优选为15~100nm,更优选为17~80nm,特别优选为18~65nm(再有,作为这样的标准偏差( $\sigma$ )的范围的上限值,更优选为50nm,特别优选为40nm,最优选为30nm)。若这样的第四~第六凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )未满足前述下限,则有无法得到充分的衍射效果且难以使光取出效率充分地提升的倾向,另一方面,若超过前述上限,则由于存在许多阳极-阴极间距离短的部位,因此在所得到的元件中有产生局部电场集中或泄漏电流等而无法得到充分的发光效率的倾向。

[0120] 另外,在有机层13中,前述有机层中的厚度为10nm以上的各层的与前述金属电极

相对的面的表面所形成的凹凸均是(进一步优选前述有机层的各层的与前述金属电极相对的面的表面所形成的凹凸均是)凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率优选为+15%~-15%(进一步优选为+10%~-10%,更优选为+8%~-8%)。亦即,在空穴输送层131、发光层132、电子输送层133的各层的与金属电极相对的面的表面所形成的第四~第六凹凸分别优选凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为+15%~-15%(更优选为+10%~-10%,特别优选为+8%~-8%)。若这样的变化率超过前述上限,则会产生局部电场集中,有泄漏电流或元件劣化容易发生的倾向,另一方面,若未满足前述下限,则有产生局部电场集中,泄漏电流或元件劣化容易发生,并且凹凸所产生的衍射效果降低,光的取出效率会降低的倾向。另外,这样的变化率是可计算下述式:[变化率]={[凹凸(第四~第六凹凸中的任一个)的深度分布的标准偏差]-[第一凹凸的深度分布的标准偏差]}/[第一凹凸的深度分布的标准偏差]}×100求得。

[0121] 另外,第四~第六凹凸的平均高度和平均间距的合适范围与第一凹凸的平均高度和平均间距的合适范围在同样的观点下优选为相同范围。此外,作为第四~第六凹凸,凹凸的深度分布的平均值(m)或凹凸的尖度(k)优选满足与第一凹凸同样的条件,而且,优选满足不等式(1)。

[0122] 另外,这样的有机层中的各层的凹凸的特性可在形成各层之后,采用与衍射光栅11的凹凸的特性(凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )等的特性)的测定方法同样的方法来测定各层的凹凸而求得。

[0123] 另外,在本发明中,构成前述有机层的材料优选为玻璃化转变温度为70°C~300°C的有机材料。这里,“构成有机层的材料”是指,在前述发光层是包含主体材料和掺杂材料(例如磷光材料或荧光材料等)的层的情况下,除去掺杂材料,由形成发光层的材料(主体材料)以及形成有机层的其他层的材料所构成的材料,是指有机层中的掺杂材料以外的材料。亦即,在本实施方式中,构成空穴输送层131、发光层132、电子输送层133的各层的有机材料(前述发光层是包含主体材料和掺杂材料的层的情况下,构成空穴输送层131的材料、构成发光层132的掺杂材料以外的材料(主体材料)、构成电子输送层133的材料)均为玻璃化转变温度( $T_g$ )为70°C~300°C的有机材料。再有,作为这里所说的材料的“玻璃化转变温度”,可采用由DSC(Differential Scanning Calorimeter差示扫描量热仪)来测定的值。另外,若这样的掺杂材料以外的有机层的各层的材料的玻璃化转变温度未满足前述下限,则藉由蒸镀法来层叠各层时,有难以将第四~第六凹凸分别设为具有上述那样的数值范围的标准偏差( $\sigma$ )和标准偏差的变化率者的倾向,另一方面,若超过前述上限,则通过蒸镀法等物理堆积方法来层叠各层的情况下,有因用以蒸镀该材料的温度的热而造成乘载空穴输送材料或发光材料等的器皿劣化,施加于器皿的负荷会变高,器皿的寿命变短的倾向。亦即,通过这样将具有70°C~300°C的玻璃化转变温度( $T_g$ )的有机材料利用于构成前述有机层的材料(有机层中的掺杂材料以外的材料),可使第四~第六凹凸分别更容易成为具有上述那样的数值范围的标准偏差和标准偏差的变化率的凹凸。然后,通过使第四~第六凹凸分别成为具有上述那样的数值范围的标准偏差和标准偏差的变化率的凹凸,能够更高效地抑制局部电场集中,并可充分地抑制在强电场区域发光效率降低的现象(衰减(roll-off)现象)的发生或短路的发生。再有,衍生于更高效地抑制局部电场集中,抑制元件寿命的降低也可



一并达到。再有,关于发光层132,由于掺杂材料依其材料的种类有时分子量小而难以测定玻璃化转变温度( $T_g$ ),或发光层132的凹凸构造是主要源自用以使掺杂材料分散的材料即“主体材料”的特性而变化等,只要是至少主体材料具有前述范围的玻璃化转变温度( $T_g$ )的有机材料即可,在所述掺杂材料的 $T_g$ 可测定的情况下,所述掺杂材料的 $T_g$ 也优选为前述温度范围。

[0124] 再有,通过将用以使有机层构成的材料(在发光层包含掺杂材料的情况下,有机层中的掺杂材料以外的材料:例如构成空穴输送层131的材料、构成发光层132的掺杂材料以外的材料(主体材料)、构成电子输送层133的材料)均设为玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $70^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的有机材料,可更高效地形成具有上述那样范围的标准偏差( $\sigma$ )和标准偏差的变化率的凹凸,并可充分地抑制衰减现象的发生或短路的发生的理由虽然未必清楚,但本发明人等如以下般推测。亦即,首先,在以蒸镀法或溅射法等公知的物理堆积方法层叠有机层中的各层的情况下,飞到基板上后的物质在基板表面扩散为人所知。在这样的物理堆积方法中利用玻璃化转变温度( $T_g$ )比 $70^{\circ}\text{C}$ 更低的材料的情况下,材料到达被层叠物上之后,该材料固化而直至被固定化的时间会比较长。如此,在利用玻璃化转变温度( $T_g$ )比 $70^{\circ}\text{C}$ 更低的材料的情况下,能量的消失耗费时间,材料到达被层叠物上之后具有长时间流动性的状态被维持。因此,在利用玻璃化转变温度( $T_g$ )比 $70^{\circ}\text{C}$ 更低的材料的情况下,材料从被层叠物上的到达位置要扩散更长的距离。而且,这样在可移动长距离的状态下附着于被层叠物的材料容易受到表面张力的影响而移动至凹部而堆积,由此凹凸形状容易被平滑化(平整)。因此,在利用玻璃化转变温度( $T_g$ )比 $70^{\circ}\text{C}$ 更低的材料的情况下,难以一边充分地维持第一凹凸的形状一边层叠有机层。另外,若凹凸形状被平滑化(平整),则在该层中凹凸钝化,凹部的深度变浅,凹部的部分的膜厚变厚,因此膜厚会不均匀,在所得到的有机EL元件中,在有机层内电场强度产生分布。因此,若凹凸形状被平滑化(平整),则在元件内部会引起产生局部电场集中且在(磷光系下的)强电场区域发光效率降低的衰减现象,取出效率降低并且也容易引起短路。另外,在有机层利用多种构成材料的有机EL元件中,在各层的边界面电流的流动容易度变得不稳定而成为妨碍长寿命化的原因,若凹凸钝化,凹部的深度变浅且膜厚成为不均匀,则会产生电场集中或短路且电流的流动度变得不稳定,因此元件的寿命也有变短的倾向。另外,在有机层中,若凹凸形状被平滑化,凹凸形状钝化(凹凸形状的深度变浅),对第一凹凸形状的跟随性变低,则衍射效果也会降低,无法得到充分的光取出效率。

[0125] 相对于此,通过使用玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $70^{\circ}\text{C}$ 以上的有机材料作为构成有机层的材料(掺杂材料以外的材料),从而在利用蒸镀法等物理堆积方法层叠层时,使材料到达被层叠物上之后,能够更短时间地使材料固定化,由此可在更充分维持第一凹凸的形状的状态(跟随性充分高的状态)下层叠有机层中的各层。亦即,通过在至少构成掺杂材料以外的有机层的材料中利用玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $70^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的有机材料,从而可更容易将形成于有机层的凹凸(第四~第六凹凸)设为具有上述那样范围的标准偏差( $\sigma$ )和标准偏差的变化率的凹凸。通过这样在构成有机层的材料(在发光层132含有掺杂材料的情况下为掺杂材料以外的材料)中利用玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $70^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的有机材料,从而能够成为将形成于有机层的凹凸(第四~第六凹凸)设为具有 $15\sim 100\text{nm}$ (优选为 $15\sim 50\text{nm}$ )的范围的标准偏差且相对于第一凹凸的标准偏差具有 $+15\%\sim -15\%$ 的变化率的标准偏差者,并可形成相对于第一凹凸跟随性高的凹凸。另外,关于有机层的材料,前述的“掺杂材料以外”这样

的表达并非旨在利用玻璃化转变温度( $T_g$ )不在前述温度范围内者作为掺杂材料的表达,而是指出于前述掺杂材料依其材料的种类也会有分子量小且难以测定玻璃化转变温度( $T_g$ )者、或发光层132自身的凹凸构造主要源于其主成分即“主体材料(用以使掺杂材料分散的媒介)”的特性而变化等事实,只要在发光层的材料中包含掺杂材料和主体材料的情况下至少主体材料为具有前述范围的玻璃化转变温度( $T_g$ )的有机材料即可。因此,在所述掺杂材料也可测定 $T_g$ 的情况下,前述掺杂材料也优选为玻璃化转变温度( $T_g$ )为前述温度范围内( $70^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ )的材料。而且,在至少掺杂材料以外的有机层的材料中利用玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $70^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的有机材料的情况下,凹凸深度不会局部地变浅,可形成充分维持第一凹凸的凹凸构造的有机层,并能够得到充分的衍射效果,因此可使光取出效率充分地提升。另外,通过形成对第一凹凸跟随性高的凹凸,可充分地抑制电场集中,由此衰减现象的发生或短路的发生也可充分地抑制。因此,本发明人等推测,通过利用玻璃化转变温度( $T_g$ )为 $70^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的材料作为有机层的材料,从而可达到充分高度的发光效率,并且能够防止电场集中所引起的元件劣化,元件的长寿命化也可谋求。

[0126] 另外,构成前述有机层的材料(构成前述空穴输送层131、发光层132、电子输送层133的各层的材料,且在发光层132含有掺杂材料的情况下为掺杂材料以外的材料)的玻璃化转变温度( $T_g$ )的适合的温度范围( $70^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ )的下限值,出于能够形成对第一凹凸的形状跟随性更高的层的观点,进一步优选为 $90^{\circ}\text{C}$ ,特别优选为 $110^{\circ}\text{C}$ 。另外,构成作为前述有机层的各层的材料(在发光层132含有掺杂材料的情况下为构成有机层的各层的掺杂材料以外的材料)的玻璃化转变温度( $T_g$ )的合适的温度范围( $70^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ )的上限值,出于能够使蒸镀时的温度条件更平稳,抑制元件制造时的电力消耗,或材料分解(有机物的化学键的断裂)的担忧少的观点,进一步优选为 $200^{\circ}\text{C}$ ,特别优选为 $160^{\circ}\text{C}$ 。

[0127] 另外,作为构成空穴输送层131的材料,例如可以列举酞菁衍生物、萘酞菁衍生物、卟啉衍生物、 $N,N'$ -双(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(TPD)或4,4'-双[N-(萘基)-N-苯基-胺基]联苯( $\alpha$ -NPD)等芳香族二胺化合物、恶唑、恶二唑、三唑、咪唑、咪唑酮(imidazolone)、茈衍生物、吡唑啉衍生物、四氢咪唑、聚芳基烷、丁二烯、4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)N-苯基胺基)三苯基胺(m-MTDATA),其中,优选满足前述玻璃化转变温度( $T_g$ )的合适温度范围的有机材料,可适用 $\alpha$ -NPD( $T_g:95^{\circ}\text{C}$ )、TCTA( $T_g:149^{\circ}\text{C}$ )、2-TANTA( $T_g:110^{\circ}\text{C}$ )、m-MTDATA( $T_g:75^{\circ}\text{C}$ )、Spiro-TPD( $T_g:115^{\circ}\text{C}$ )、TAPB( $T_g:113^{\circ}\text{C}$ )、三萘苯衍生物等材料。

[0128] 另外,作为构成这样的空穴输送层131的材料,优选使用与后述的发光层132的主体材料同样的材料。如此,在空穴输送层131的材料与发光层132的主体材料为相同材料的情况下,空穴输送层与发光层的界面实质上消失,能够抑制在能垒和界面上的载流子迁移率的降低所造成效率的降低。

[0129] 另外,作为这样的空穴输送层131的厚度,优选为 $5\sim 200\text{nm}$ ,进一步优选为 $10\sim 100\text{nm}$ 。若这样的厚度未满足前述下限,则难以得到均匀的膜,在元件内的空穴迁移率产生面内分布,发生局部电流集中,成为寿命降低的原因。另一方面,若超过前述上限,则有元件电阻上升,功率效率降低的倾向,且制造时间也会变长。

[0130] 另外,发光层132是为了使从透明电极11注入的空穴与从金属电极15注入的电子复合并发光而设置的。作为为了形成这样的发光层而使用的材料,可使用蒽、萘、茈、并四苯(tetracene)、晕苯(coronene)、二萘嵌苯、酞并茈(phthaloperylene)、萘并茈

(naphthaloperylene)、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素、恶二唑、双苯并恶唑林、双苯乙烯、环戊二烯、铝喹啉醇络合物( $Alq_3$ )等有机金属络合物、三-(p-联三苯-4-基)胺、1-芳基-2,5-二(2-噻吩基)吡咯衍生物、哌喃、喹吡酮、红萤烯、二苯乙烯基苯衍生物、二苯乙烯基伸芳基衍生物、二苯乙烯基胺衍生物和各种萤光色素等。另外,作为使用于发光层132的材料,亦可适当混合从上述那样的化合物之中选择的发光材料来使用。另外,亦可将发光层设为由所谓的主体材料、以及被导入至主体材料中的掺杂材料(上述那样的发光材料(磷光材料或萤光色素等))所构成的结构。通过这样将上述的发光材料作为掺杂材料(客体材料)掺杂于载流子迁移率高的主体材料中,从而亦可利用偶极-偶极相互作用(福斯特型(Forster type)机构)、电子交换相互作用(德克斯特型(Dexter type)机构)来进行发光。

[0131] 另外,作为这样的掺杂材料,出于可谋求发光效率的大幅提升的事实,优选使用磷光材料。亦即,在使用磷光材料作为掺杂材料的情况下,起因于通过内部的重原子效应而单重态激子全部态间被交叉或三重态激子的发光迁移概率充分高,可将由电激发所生成的单重态激子或三重态激子全部利用于发光,因此有发光效率大幅提升的倾向。另外,在此所说的“磷光材料”是指,只要显示来自自旋多重态(spin multiplet)的发光材料(产生磷光发光的磷光发光材料)即可,例如可适当利用在中心金属具有重金属的有机金属络合物等公知的磷光发光材料。另外,作为这样的磷光发光材料,优选包含铱等的重金属者,例如,可适用 $Ir(ppy)_3$ 等。作为这样的掺杂材料(磷光材料等),在玻璃化转变温度( $T_g$ )可测定的情况下,掺杂材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )的合适的温度范围与构成有机层的掺杂材料以外的材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )的合适的温度范围在同样的观点下优选为相同范围。

[0132] 另外,作为用以使发光层132所含有的前述掺杂材料(客体材料)分散的发光层132的构成材料(主体材料),出于得到对第一凹凸的形状的跟随性充分高的有机层的观点,优选满足前述的玻璃化转变温度( $T_g$ )的合适的温度范围的材料,例如可适用TCTA( $T_g:149^\circ C$ )、TPBi( $T_g:124^\circ C$ )、2-TANTA( $T_g:110^\circ C$ )、m-MTDATA( $T_g:75^\circ C$ )、Spiro-TPD( $T_g:115^\circ C$ )、TAPB( $T_g:113^\circ C$ )三萘苯衍生物等主体材料。

[0133] 此外,在发光层132含有主体材料和掺杂材料(客体材料)的情况下,作为发光层132中的掺杂材料的含量,优选为1~20质量%,进一步优选为3~15质量%。若这样的掺杂材料的含量未满足前述下限,则无法从主体材料到客体材料效率高地传递能量,在主体材料有能量失活的比例变高的倾向,另一方面,若超过前述上限,则不仅因浓度淬灭和三重态三重态淬灭而导致效率更低落,而且在掺杂材料(客体材料)的 $T_g$ 比 $70^\circ C$ 更低的情况下,有凹凸构造容易被平滑化(平整),且难以形成凹凸构造的跟随性更高的发光层的倾向。

[0134] 另外,作为用以构成这样的发光层的前述掺杂材料以外的材料(主体材料等),进一步优选玻璃化转变温度为 $100^\circ C \sim 300^\circ C$ (更优选为 $90^\circ C \sim 200^\circ C$ )的有机材料。在构成这样的发光层的有机材料的玻璃化转变温度在前述范围内的情况下,可更高效率地将发光层设为对第一凹凸跟随性充分高的层。另外,前述掺杂材料的玻璃化转变温度也出于同样的观点优选满足与前述主体材料同样的条件。

[0135] 另外,作为发光层132的厚度,优选为1~80nm,进一步优选为10~50nm。若这样的厚度未满足前述下限,则难以得到均匀的膜,在元件内的载流子迁移率产生面内分布,发生局部电流集中,成为寿命降低的原因。另一方面,若超过前述上限,则有元件电阻上升且功率效率降低的倾向,而且制造时间也会变长。

[0136] 另外,作为构成电子输送层133的材料,可适当利用可形成电子输送层133的材料,例如可以列举硝基取代茚衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物(thiopyran dioxide)衍生物、萘茚等杂环四羧酸酐、碳二酰亚胺、亚苄基甲烷衍生物、蒽醌二甲烷和蒽酮衍生物、恶二唑衍生物、铝喹啉醇络合物( $Alq_3$ )等有机金属络合物等。此外,在前述恶二唑衍生物中,将恶二唑环的氧原子置换成硫原子的噻二唑衍生物,具有作为电子吸引基而众知的喹啉环的喹啉衍生物也可作为电子输送材料使用。此外,亦可使用将这些材料导入高分子链或以这些材料作为高分子的主链的高分子材料。在构成这样的电子输送层133的材料之中,出于得到对第一凹凸的形状的跟随性充分高的有机层这样的观点,优选为满足前述的玻璃化转变温度( $T_g$ )的合适温度范围的有机材料,可适用 $Alq_3$ ( $T_g$ :175°C)、TPBi( $T_g$ :124°C)、BAIq( $T_g$ :99°C)等的材料。

[0137] 此外,作为电子输送层133的厚度,优选为5~200nm,进一步优选为10~100nm。若这样的厚度未满足前述下限,则难以得到均匀的膜,在元件内的电子迁移率产生面内分布,发生局部电流集中,成为寿命降低的原因。另一方面,若超过前述上限,则有元件电阻上升且功率效率降低的倾向,而且制造时间也会变长。

[0138] 另外,在有机层13中,出于有各层的层叠顺序越前进凹凸的跟随性越有降低的倾向、以及层的厚度为50nm以上那样比较厚的层中层叠时更容易被平滑化(平整)的事实等,按有机层之中的层叠顺序,第二层以上的层(在本实施方式中为发光层132和电子输送层133)或厚度为50nm以上的层优选为用以构成该层的材料(掺杂材料以外的材料)的玻璃化转变温度为90°C~300°C(进一步优选为100~200°C)(再有,在掺杂材料(磷光材料等)可测定 $T_g$ 的情况下,掺杂材料也优选满足同样的条件)。若这样的玻璃化转变温度未满足前述下限,则有难以达到更高的凹凸形状的跟随性的倾向。

[0139] 此外,作为有机层13,优选各个层的厚度的均匀性高,各层的任意2点以上的凹部间的厚度(凹部的最下点间的距离)的平均值、以及各层的任意2点以上的凸部间的厚度(在与各层的金属电极相对的面所形成的凸部的顶点间的距离)的平均值,藉由透过电子显微镜图像来测定有机EL元件的超薄切片(制造并利用70nm厚的试验片作为测定试样)的截面时,凹部间的厚度的平均值相对于凸部间的厚度的平均值的比率([凹部间的厚度的平均值]/[凸部间的厚度的平均值])优选为0.8~1.5(进一步优选为0.9~1.4)的范围内。在这样的比率为前述范围外的情况下,有膜厚的均匀性低且难以充分地抑制电场集中的倾向。再有,就这样的凹部间的厚度和凸部间的厚度一边参照图2一边说明。图2是示意性地表示有机层中的任意的层13A和层13B的概念图。再者,层13B是层叠于层13A上而得到的层。在这样的层13B中“凹部间的厚度”是存在于基板侧的层13A的与金属电极相对的面所形成的任意的凹部的最下点P1与以其凹部的形状得以维持的方式形成的层13B上的凹部的最下点P2之间的距离X。另外,在层13B中“凸部间的厚度”是层13A的与金属电极相对的面所形成的任意的凸部的顶点P3与以其凸部的形状得以维持的方式形成的层13B上的凸部的顶点P4之间的距离Y。

[0140] 另外,作为有机层13,藉由有机EL元件的超薄切片的透过电子显微镜图像来测定有机层全体的任意2点以上的凹部间的厚度(凹部的最下点间的距离)的平均值、以及有机层全体的任意2点以上的凸部间的厚度(在各层的与金属电极相对的面所形成的凸部的顶点间的距离)的平均值时,凹部间的厚度的平均值相对于凸部间的厚度的平均值的比率

([凹部间的厚度的平均值]/[凸部间的厚度的平均值])优选为0.8~1.5的范围内。在这样的比率为前述范围外的情况下,有机层全体的膜厚的均匀性不能说一定充分,有难以充分抑制电场集中的倾向。

[0141] <金属电极14>

[0142] 金属电极14是以前述第一凹凸的形状得以维持的方式层叠于前述衍射光栅上者,至少在金属电极14的有机层侧的表面(与第一凹凸相对的面)形成有源自前述第一凹凸的形状的凹凸。

[0143] 在这样的金属电极14中,形成于与有机层相对的面的表面的凹凸(第二凹凸)是凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )为15~100nm者。另外,作为这样的第二凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )进一步优选为17~80nm,更优选为18~65nm。再有,作为这样的凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )的范围的上限值更优选为50nm,特别优选为40nm,最理想为30nm。若这样的第二凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )未满足前述下限,则无法得到充分的衍射效果,难以使光取出效率充分地提升。另一方面,若超过前述上限,则由于存在许多阳极-阴极间距离短的部位,因此在所得到的元件中产生局部电场集中或泄漏电流等而无法得到充分的发光效率。

[0144] 另外,第二凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为+15%~-15%(条件(C))。若这样的变化率超过15%,则会产生局部电场集中,容易发生泄漏电流或元件劣化,另一方面,若未满足-15%,则会产生局部电场集中,容易发生泄漏电流或元件劣化,并且凹凸所产生的衍射效果会降低,光的取出效率会降低。这样的第二凹凸的深度分布的标准偏差的变化率,出于同样的观点进一步优选为+10%~-10%,更优选为+8%~-8%。再有,这样的变化率可计算下述式:[变化率]= $\{([第二凹凸的深度分布的标准偏差]-[第一凹凸的深度分布的标准偏差])/[第一凹凸的深度分布的标准偏差]\} \times 100$ 来求得。

[0145] 另外,在金属电极14中,第二凹凸的深度分布的平均值、平均高度和平均间距的合适范围与第一凹凸的平均高度和平均间距的合适范围在同样的观点下优选为相同范围。另外,作为第二凹凸,凹凸的尖度优选满足与第一凹凸同样的条件,另外,优选为满足不等式(1)者。另外,这样的金属电极14的与有机层相对的面的表面所形成的凹凸(第二凹凸)的特性(例如凹凸的深度分布等)可通过从有机EL元件仅物理性地剥离金属电极14,采用与衍射光栅11的凹凸的特性(凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )等的特性)的测定方法同样的方法来测定该剥离后的金属电极的与有机层相对的面(剥离面)的表面所形成的凹凸来求得。再有,作为从有机EL元件仅剥离金属电极14的方法,优选采用在所得到的有机EL元件的金属电极的外表面贴附粘接胶带(例如住友3M公司制的商品名“Scotch修补粘接胶带”等)之后,在大气氛围、室温(25°C)条件下,利用该粘接胶带来从有机层仅剥离金属电极的方法。另外,这样从有机EL元件利用粘接胶带来仅剥离金属电极的方法例如是在Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes, Journal of Applied Physics, vol. 80, 6002-6007(1996)等文献所记载那样的公知的方法,用以仅剥离金属电极的条件是亦可根据金属电极的材料等来适当变更。如此,在本发明中,金属电极14的与有机层相对的面的表面所形成的凹凸的特性亦可通过在有机EL元件的金属电极的外表面贴附粘接胶带之后,利用该粘接胶带来从有机层仅剥离金属电极,对于该粘接胶带上的金属电

极表面的凹凸,进行原子力显微镜的分析而得到凹凸解析图像(SPM图像)来测定。另外,亦可用接合剂贴附与上述金属电极表面有可挠性的薄膜,并从有机层仅剥离金属电极。

[0146] 另外,作为金属电极14的材料,只要用以形成有机EL元件的金属电极的材料即可,并无特别限制,可适用功函数小的物质。作为这样的金属电极14的材料,例如可以列举铝、MgAg、MgIn、AlLi。如此,金属电极14的材料由金属或金属化合物所构成,因此首先在以蒸镀法或溅射法等公知的物理堆积方法来层叠的情况下,与有机材料相比较,若材料到达被层叠物上,则能量会以更短时间消失,在其到达位置或其极近旁材料会固化而被固定,因此通过以蒸镀法或溅射法等公知的方法以膜厚为均匀的方式层叠,可形成对形成于被层叠物的表面的凹凸跟随性充分高的凹凸。如此,金属电极14基本上可形成对形成于连接电极的层的凹凸跟随性充分的凹凸,因此在金属电极14的凹凸满足前述条件(B)和(C)的情况下,其抵接的层的凹凸也是满足条件(B)和(C)所记载那样的条件的凹凸的可能性高,可得到在各层膜厚的均匀性充分高的有机EL元件。

[0147] 另外,作为金属电极14的厚度,优选为5~200nm,更优选为10~100nm。若这样的厚度未满足前述下限,则有难以得到均匀的膜,发生局部电流集中,或光吸收率上升其结果取出效率降低,或导电性降低的倾向,另一方面,若超过前述上限,则因电极形成时的辐射热而导致有机层受损等的问题发生,而且制造时间也会变长。

[0148] 如此,在本发明的有机EL元件中,衍射光栅11满足上述条件(A),并且前述第一凹凸和前述第二凹凸均满足基于使用原子力显微镜来分析凹凸的形状而得到的凹凸解析图像所求得凹凸的深度分布的标准偏差为15~100nm这样的条件(B),且满足前述第二凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为+15%~-15%的条件(C)。通过满足这样的条件(A),从而利用衍射光栅来得到充分的衍射效果。另外,通过满足这样的条件(B)和(C),从而元件中的各层的膜厚会成为均匀者,得到源自第一凹凸的充分高度的衍射效果,且亦能够充分地抑制局部电场集中或泄漏电流的发生,因此能够充分稳定地提升光的取出效率。另外,在本发明的有机EL元件中,能够充分地抑制局部电场集中,因此在将元件设为磷光系的元件的情况下,也能够充分地抑制电场集中所造成磷光材料的三重态激发态淬灭的所谓衰减现象发生,由此也能够充分地抑制磷光发光的发光效率的降低。

[0149] 另外,在本发明的有机EL元件中,前述透明电极、以及前述有机层(在图1所示的实施方式中为前述空穴输送层、前述发光层和前述电子输送层)中的厚度为10nm以上的各层的与前述金属电极相对的面所形成的凹凸均是(进一步优选为前述透明电极、以及前述有机层的各层的与前述金属电极相对的面所形成的凹凸均是)凹凸的深度分布的标准偏差为15~100nm(进一步优选为17~80nm,更优选为18~65nm),且凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率优选为+15%~-15%(进一步优选为+10%~-10%,更优选为+10%~-10%)。再有,这样的凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )的范围的上限值优选为50nm,特别优选为40nm,最优选为30nm。如此,通过前述透明电极、以及前述有机层的各层之中的厚度为10nm以上的全部的层(进一步优选前述透明电极、以及前述有机层(前述空穴输送层、前述发光层和前述电子输送层)的各层)的凹凸均是凹凸的深度分布的标准偏差为15~100nm(进一步优选为15~50nm),且凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率为+15%~-15%,从而各层

间的膜厚的均匀性会更高,能够更高水准地抑制电场集中或泄漏电流的发生。

[0150] 其次,就可作为用以制造这样的图1所示的实施方式的有机EL元件的方法来适当利用的方法进行说明。作为用以制造这样的有机EL元件的方法,可采用包含:在透明支撑基板上形成衍射光栅的工序(衍射光栅形成工序)、以及在前述衍射光栅的表面上,以形成于前述衍射光栅(凹凸层)的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式分别层叠前述透明电极、前述有机层及前述金属电极,而得到有机EL元件的工序(有机EL元件形成工序)的方法。以下,分开说明这样的衍射光栅形成工序和有机EL元件形成工序。

[0151] (衍射光栅形成工序)

[0152] 作为用以制造这样的衍射光栅11的方法,并无特别限制,可适当利用可制造满足上述那样的条件那样的衍射光栅的公知方法(例如国际公开2011/007878号(WO2011/007878A1)所记载的方法等)。

[0153] 另外,作为用以制造这样的衍射光栅11的方法,出于能够更高效地形成第一凹凸的事实,优选为利用包含下述工序的方法,即通过在透明支撑基板上涂布用以形成衍射光栅11(凹凸层)的材料(衍射光栅形成材料),一边按压衍射光栅形成用的母模,一边使前述衍射光栅形成材料硬化后,卸下前述母模,从而在前述透明支撑基板上层叠形成有凹凸的层。再有,根据这样的方法,可效率高地制造形成有满足上述第一凹凸的特性的凹凸的衍射光栅。以下,说明用以制造这样的衍射光栅11的方法。

[0154] 用以制造这样的衍射光栅11的方法是使用衍射光栅形成用的母模(模件)的方法。作为这样的衍射光栅形成用的母模(模件),只要是能够通过一边将其按压至由未硬化的衍射光栅形成材料所构成的层一边硬化,从而使形成于该母模的凹凸的形状被转印(反转)并形成在上述的衍射光栅11中所说明的形成有第一凹凸的衍射光栅(凹凸层)者即可。因此,这样的衍射光栅形成用的母模(模件)优选为利用在表面具有凹凸形状者,该凹凸形状的特性(平均高度或平均间距等)优选为具有与形成于上述的衍射光栅11的表面的凹凸同样的特性者。

[0155] 另外,作为这样的衍射光栅形成用的母模(模件)的制造方法,并无特别限制,可以列举利用嵌段共聚物的相分离的方法作为一个方法。作为利用嵌段共聚物的相分离的方法,可以列举由加热来使嵌段共聚物的相分离进展的方法或由溶媒相分离来进展的方法。这里就加热的相分离进行详述。亦即,作为如此藉由加热来使嵌段共聚物的相分离进展的方法(适合作为衍射光栅形成用的母模(模件)的制造方法的方法),例如可适用包含:在基材的表面涂布含有由第1和第2聚合物(链段)所构成的嵌段共聚物和溶媒的嵌段共聚物溶液的工序(I);使前述基材上的涂膜干燥的工序(II);在前述嵌段共聚物的玻璃化转变温度以上的温度下加热干燥后的涂膜的工序(III);实施前述工序(III)之后由涂膜的蚀刻处理来除去第2聚合物(链段)而在基材上形成凹凸构造的工序(IV);在前述第1聚合物(链段)的玻璃化转变温度以上的温度下加热前述凹凸构造的工序(V);在实施前述工序(V)之后的前述凹凸构造上形成种子层的工序(VI);在前述种子层上由电铸来层叠金属层的工序(VII);以及从前述金属层和前述种子层剥离具有前述凹凸构造的基材的工序(VIII)的方法。以下,依情况一边参照附图一边分开说明工序(I)~(VIII)。

[0156] <工序(I)>

[0157] 工序(I)是在基材的表面涂布含有由第1和第2聚合物(链段)所构成的嵌段共聚物

以及溶媒的嵌段共聚物溶液的工序。

[0158] 作为这样的嵌段共聚物,可使用具有由第1均聚物(Homopolymer)所构成的第1聚合物链段(polymer segment)以及由与第1均聚物不同的第2均聚物所构成的第2聚合物链段的共聚物。作为这样的第2均聚物,优选具有比第1均聚物的溶解度参数要高 $0.1\sim 10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 的溶解度参数者。若这样的第1和第2均聚物溶解度参数的差未满足 $0.1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ,则难以形成嵌段共聚物的规则的微相分离构造,另一方面,若前述差超过 $10(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ,则难以调制嵌段共聚物的均匀的溶液。

[0159] 作为成为能够作为这样的第1均聚物和第2均聚物来使用的均聚物的原料的单体,例如可以列举苯乙烯、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、丙烯酰胺、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、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、环氧乙烷、环氧丙烷、二甲基硅氧烷、乳酸、乙烯基吡啶、羟基苯乙烯、苯乙烯磺酸酯、异戊二烯、丁二烯、 $\epsilon$ -己内酯、异丙基丙烯酰胺、氯乙烯、对苯二甲酸乙二酯、四氟乙烯、乙烯醇。在这些之中,出于容易相分离形成以及容易以蚀刻形成凹凸的观点,优选使用苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、环氧乙烷、丁二烯、异戊二烯、乙烯基吡啶、乳酸。

[0160] 另外,作为第1均聚物和第2均聚物的组合,可以列举选自苯乙烯类聚合物(进一步优选为聚苯乙烯)、聚甲基丙烯酸烷基酯(进一步优选为聚甲基丙烯酸甲酯)、聚环氧乙烷、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚乙烯基吡啶、以及聚乳酸中的2种组合。这些组合之中,出于通过由蚀刻处理优先除去一种均聚物而使形成于嵌段共聚物的凹凸的深度更深的观点,进一步优选苯乙烯类聚合物和聚甲基丙烯酸烷基酯的组合、苯乙烯类聚合物和聚环氧乙烷的组合、苯乙烯类聚合物和聚异戊二烯的组合、苯乙烯类聚合物和聚丁二烯的组合,特别优选苯乙烯类聚合物和聚甲基丙烯酸甲酯的组合、苯乙烯类聚合物和聚异戊二烯的组合、苯乙烯类聚合物和聚丁二烯的组合。进一步优选为聚苯乙烯(PS)与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的组合。

[0161] 前述嵌段共聚物的数均分子量( $M_n$ )优选为500000以上,进一步优选为1000000以上,特别优选为1000000~5000000。若数均分子量未满足500000,则由嵌段共聚物的微相分离构造所形成的凹凸的平均间距会变小,所得到的衍射光栅的凹凸的平均间距变得不充分。特别是在需要遍及可视区域的波长范围来衍射照明光的情况下,作为平均间距,优选为10~1500nm(进一步优选为100~1500nm),出于这点,嵌段共聚物的数均分子量( $M_n$ )优选为500000以上(另外,这样的平均间距的范围的上限值更优选为700nm)。另一方面,在使用嵌段共聚物的数均分子量( $M_n$ )为500000以上者的情况下,若在蚀刻工序后不进行第2加热工序,则有难以藉由电铸来得到所期望的凹凸图案的倾向。

[0162] 前述嵌段共聚物的分子量分布( $M_w/M_n$ )优选为1.5以下,进一步优选为1.0~1.35。若这样的分子量分布超过1.5,则难以形成嵌段共聚物的规则的微相分离构造。再有,前述嵌段共聚物的数均分子量( $M_n$ )和重均分子量( $M_w$ )由溶胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)来测定并换算成标准聚苯乙烯的分子量的值。

[0163] 前述嵌段共聚物中的前述第1聚合物链段与前述第2聚合物链段的体积比(第1聚合物链段:第2聚合物链段),为了由自组织来产生层状结构而优选为3:7~7:3,进一步优选



为4:6~6:4。在这样的体积比为前述范围外的情况下,有难以形成由层状结构引起的凹凸图案的倾向。

[0164] 另外,工序(I)中所使用的嵌段共聚物溶液是可通过将前述嵌段共聚物溶解于溶媒中来调制。作为这样的溶媒,例如可以列举己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷等脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烃类;二乙基醚、四氢呋喃、二恶烷等醚类;丙酮、甲基乙基酮、异佛尔酮、环己酮等酮类;丁氧基乙基醚、己氧基乙醇、甲氧基-2-丙醇、苄氧基乙醇等醚醇类;乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、三甘醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯等二醇醚类;乙酸乙酯、乳酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯等酯类;酚、氯酚等酚类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯啉酮等酰胺类;氯仿、氯化甲烷、四氯乙烷、单氯苯、二氯苯等卤素类溶媒;二硫化碳等的含杂元素化合物;它们的混合溶媒。相对于嵌段共聚物溶液100质量%,前述嵌段共聚物溶液的前述嵌段共聚物的含有率优选为0.1~15质量%,进一步优选为0.3~5质量%。

[0165] 另外,前述嵌段共聚物溶液还可含有其他均聚物(该溶液中所包含的嵌段共聚物中的前述第1均聚物和前述第2均聚物以外的均聚物:例如嵌段共聚物中的前述第1均聚物和前述第2均聚物的组合为聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的组合的情况下,只要是聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯以外的种类的均聚物即可)、界面活性剂、离子性化合物、消泡剂、均涂剂等。

[0166] 通过前述嵌段共聚物溶液含有其他均聚物,也可使由嵌段共聚物形成的微相分离构造的形状(例如凹凸的深度等)变化。例如,为了使由微相分离构造形成的凹凸的深度更深,可使用聚环氧烷。作为这样的聚环氧烷,进一步优选为聚环氧乙烷、聚环氧丙烷,特别优选为聚环氧乙烷。另外,这样的聚环氧乙烷优选由下述式来表示。

[0167]  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$

[0168] [式中,n表示10~5000的整数(进一步优选为50~1000的整数,更优选为50~500的整数)]。

[0169] 若这样的n的值未满足前述下限,则分子量过低,高温的热处理下因挥发·蒸发等而流失,有缺乏含有其他均聚物的前述效果的倾向,另一方面,若超过前述上限,则分子量过高而分子运动性低,因此有相分离的速度变慢且不能有效率地形成微相分离构造的倾向。

[0170] 另外,这样的其他的均聚物的数均分子量( $M_n$ )优选为460~220000,进一步优选为2200~46000。若这样的数均分子量未满足前述下限,则分子量过低,高温的热处理下因挥发·蒸发等而流失,有缺乏含有其他的均聚物的前述效果的倾向,另一方面,若超过前述上限,则分子量会过高,分子运动性降低,因此有相分离的速度变慢且不能有效率地形成微相分离构造的倾向。

[0171] 这样的其他均聚物的分子量分布( $M_w/M_n$ )优选为1.5以下,进一步优选为1.0~1.3。若分子量分布超过前述上限,则有微相分离的均匀性难以保持的倾向。另外,这样的数均分子量( $M_n$ )和重均分子量( $M_w$ )是由溶胶渗透色谱法(GPC)来测定并换算成标准聚苯乙烯的分子量的值。

[0172] 另外,在使用这样的其他均聚物的情况下,前述嵌段共聚物中的前述第1均聚物和前述第2均聚物的组合是聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的组合(聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯),且前述其他的均聚物优选为聚环氧烷。通过这样组合使用聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲

酯的嵌段共聚物与聚环氧烷,从而垂直方向的取向性进一步提升,可使表面的凹凸的深度更深,并且可缩短制造时的热处理时间。

[0173] 在前述嵌段共聚物溶液使用前述其他均聚物的情况下,其含量相对于前述嵌段共聚物100质量份,优选为100质量份以下,进一步优选为5质量份~100质量份。若这样的其他的均聚物的含量未满足前述下限,则有缺乏通过含有其他的均聚物而得到的效果的倾向。

[0174] 另外,在使用前述表面活性剂的情况下,其含量相对于前述嵌段共聚物100质量份,优选为10质量份以下。此外,在使用前述离子性化合物的情况下,其含量相对于前述嵌段共聚物100质量份,优选为10质量份以下。

[0175] 另外,在使前述嵌段共聚物溶液中含有前述其他的均聚物的情况下,前述嵌段共聚物与前述其他的均聚物的总量的含有率在嵌段共聚物溶液中优选为0.1~15质量%,进一步优选为0.3~5质量%。若这样的总量的含有率未满足前述下限,则为了得到必要的膜厚而以充分的膜厚来均匀地涂布前述溶液是不容易的,若超过前述上限,则比较难以调制均匀溶解于溶媒的溶液。

[0176] 另外,作为在工序(I)中使用的基材并无特别限制,例如可以列举聚酰亚胺、聚苯硫(PPS)、聚苯醚(polyphenylene oxide)、聚醚酮、聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚芳酯、三乙酰纤维素、聚环烯烃等的树脂基板;玻璃、十八烷基二甲基氯硅烷(ODS)处理玻璃、十八烷基三氯硅烷(OTS)处理玻璃、有机硅酸盐处理玻璃、硅基板等的无机基板;铝、铁、铜等的金属基板。另外,这样的基材也可实施取向处理等表面处理。再有,通过这样以ODS或有机硅酸盐等来处理玻璃等的基板表面,从而在后述的加热工序中,层状构造、圆柱(cylinder)构造、球状构造等微米相分离构造容易相对于表面垂直排列。这是因为:通过缩小嵌段共聚物成分与基材表面之间的界面能量差,从而构成嵌段共聚物的各嵌段的区域容易垂直取向。

[0177] 此外,作为在前述基材上涂布前述嵌段共聚物溶液的方法并无特别限定,例如可采用旋涂法、喷涂法、浸渍涂敷法、滴下法、凹版印刷法、丝网印刷法、凸版印刷法、模件式涂布法、淋幕式涂布法、喷墨法。

[0178] 另外,作为形成于基材上的前述嵌段共聚物的涂膜的厚度,干燥后的涂膜的厚度优选为10~3000nm,更优选为50~500nm。

[0179] <工序(II)>

[0180] 工序(II)是使前述基材上的涂膜干燥的工序。这样的涂膜的干燥工序并无特别限制,可在大气氛围中进行。另外,作为这样的工序的干燥温度,只要是能够从前述涂膜除去溶媒的温度即可,无特别限制,优选为30~200℃,更优选为40~100℃。再有,通过这样的干燥,也存在前述嵌段共聚物开始形成微相分离构造并在涂膜(薄膜)的表面形成凹凸的情况。

[0181] <工序(III)>

[0182] 工序(III)是在前述嵌段共聚物的玻璃化转变温度( $T_g$ )以上的温度下加热由工序(II)干燥后的涂膜的工序(第1加热工序)。

[0183] 通过这样将涂膜在该涂膜中的嵌段共聚物的玻璃化转变温度( $T_g$ )以上的温度下加热,从而可使涂膜中的嵌段共聚物的自组织进行,可使嵌段共聚物微相分离成第1聚合物链段与第2聚合物链段的部分,由此可更高效地使微相分离构造形成。

[0184] 在这样的第1加热工序(III)中,将加热温度设为玻璃化转变温度( $T_g$ )以上的温度。若这样的加热温度未满足嵌段共聚物的玻璃化转变温度( $T_g$ ),则有聚合物的分子运动性低,嵌段共聚物的自组织无法充分地进行,不能充分地形成微相分离构造,或用以使微相分离构造充分地产生的加热时间变长的倾向。另外,这样的加热温度的上限只要是前述嵌段共聚物不热分解的温度即可,并无特别限制。实施这样的第1加热工序的方法并无特别限制,例如亦可在大气氛围下适当使用烘箱等的方法。再有,亦可慢慢地提高这样的加热温度而连续地进行干燥和加热工序(工序(II)和(III))。再有,在这样慢慢地提高加热温度来连续地实施干燥和加热工序的情况下,干燥工序(工序(II))成为包含于加热工序(工序(III))的工序。

[0185] <工序(IV)>

[0186] 工序(IV)是在实施前述工序(III)之后,由涂膜的蚀刻处理来除去第2聚合物(链段)而在基材上形成凹凸构造的工序(蚀刻工序)。

[0187] 这样的蚀刻工序(IV),出于第1聚合物链段与第2聚合物链段的分子构造不同,这些蚀刻的速度(蚀刻容易度)不同,因此利用可根据第1聚合物链段和第2聚合物链段的均聚物的种类来选择性地除去一种聚合物链段(第2聚合物链段)的事实,藉由蚀刻来选择性地除去构成嵌段共聚物的一种聚合物链段(第2聚合物链段)的工序。通过由这样的蚀刻工序来从涂膜除去第2聚合物链段,从而可效率地将源自嵌段共聚物的微相分离构造(由工序(III)所形成的构造)的显著的凹凸构造形成于涂膜。

[0188] 作为这样用以选择性除去一种聚合物链段的蚀刻处理,例如可适当采用使用反应离子蚀刻法、臭氧氧化法、加水分解法、金属离子染色法、紫外线蚀刻法等蚀刻法。另外,作为前述蚀刻处理,亦可采用如下方法:以选自酸、碱和还原剂的至少1种来处理前述嵌段共聚物的共价键并切断前述共价键,其后,以仅溶解一种聚合物链段的溶媒等来洗净形成有微相分离构造的涂膜,由此保持着微相分离构造,仅除去一种聚合物链段。

[0189] <工序(V)>

[0190] 工序(V)是在前述第1聚合物(链段)的玻璃化转变温度( $T_g$ )以上的温度下加热由工序(IV)所形成的凹凸构造的工序(第2加热工序)。这样的第2加热工序(v)是作为所谓的退火处理来实施者,连结由这样的加热形成凹凸构造的凹部的最下部与凸部的顶点的线变得更平滑,凹凸形状的尖度变得更小。

[0191] 这样的第2加热工序(V)中的加热温度优选为蚀刻后残留的第1聚合物链段的玻璃化转变温度以上(第1均聚物的玻璃化转变温度以上),进一步优选为第1均聚物的玻璃化转变温度以上且比第1均聚物的玻璃化转变温度要高 $70^{\circ}\text{C}$ 的温度( $T_g+70^{\circ}\text{C}$ )以下。若这样的加热温度未满足第1均聚物的玻璃化转变温度,则有在后述的电铸工序后无法得到所期望的凹凸构造,或为了形成所期望的凹凸构造而需要长时间加热的倾向。另一方面,若这样的加热温度超过前述上限,则有第1聚合物链段的全体熔融或分解且凹凸形状大崩溃的倾向。作为用以实际实施这样的第2加热工序的方法,例如与第1加热工序同样地例如亦可在大气氛围下适当使用烘箱等来进行。另外,作为这样的第2加热工序的加热时间,优选为10分钟~100小时。

[0192] 另外,实施蚀刻工序(IV)后的凹凸构造会成为具有由该凹凸构造所划定的沟槽的侧面粗,并朝着与厚度方向正交的方向产生凹凸(包含突出(overhang))那样的复杂的截面

构造的构造。存在于这样的凸部的侧面的凹凸有嵌段共聚物的分子量越大越容易发生的倾向。另一方面,嵌段共聚物的分子量与微相分离构造更进一步是与由此得到的衍射光栅的间距有密切关系。因此,为了更高效地达到第一凹凸的合适的间距的分布,即使是在使用较高分子量的嵌段共聚物的情况下,为了藉由电铸来更切实地得到这样所期望的间距分布等的特性的凹凸构造,可以说也优选实施上述那样的第2加热工序。在这样的第二加热工序(V)中,通过由实施蚀刻工序(IV)后加热凹凸构造,从而构成凹凸形状的侧面的第1聚合物链段可进行退火处理,并将被第1聚合物链段所划成的截面形状做成比较平滑的倾斜面(使连结凹部的最下部与凸部的顶点的线更平滑),成为从基材朝上方变尖细的山形(在本申请称为“山形构造”)的形状。如此,侧面的凹凸藉由加热而被退火,突出部分因加热而成为平滑的斜面,因此在第二加热工序(V)所得到的山形构造的凹凸中,使金属层堆积于第1聚合物链段之后,可更容易剥离金属层,可效率高地将凹凸形状转印至金属层。

[0193] 这里,在由实施蚀刻工序(IV)后的凹凸构造所划定的沟槽的侧面粗且朝向与厚度方向正交的方向来产生凹凸(包含突出)的情况下,有电铸用的种子层不附着的部分容易产生,并难以藉由电铸来使金属层均匀地堆积的倾向。因此,在照原样地使用具有侧面粗的凹凸构造的第一聚合物链段的层的情况下,所得到的模件的机械强度低,并且有模件的变形和图案缺损等的缺陷发生的倾向。另外,在电铸(电镀)中,出于依被镀覆的物体形状而各部分的镀覆的厚度不同,镀覆金属容易被拉到物体的凸部或突出的角且难以被拉至凹部或凹陷的部分的事实,侧面粗的复杂的凹凸的截面构造有难以得到均匀膜厚的电铸膜的倾向。此外,即使可将如此复杂的截面构造转印至由电铸得到的模件,当将该模件按压至衍射光栅形成材料而转印凹凸形状时,为了衍射光栅形成材料侵入模件的复杂的截面构造的间隙,也会产生不能从硬化后的树脂剥离模件,或模件的强度弱的部分断裂,且图案缺损的情形。若这样的方面也一并考量,则出于可由电铸来更切实地得到具有这样所期望的间距分布等的特性的凹凸构造的观点,优选实施上述那样的第2加热工序。

[0194] 具有由这样实施第2加热工序(V)而得到的凹凸(山形构造的凹凸)的基材可作为后工序中的对金属的转印用的母版来适当使用。因此,作为山形构造的凹凸,在对使用原子力显微镜来分析凹凸的形状而得到的凹凸解析图像实施二维快速傅利叶变换处理而得到傅利叶变换图像的情况下,优选满足这样的条件:前述傅利叶变换图像显示以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状或圆环状的模样,且前述圆状或圆环状的模样存在于波数的绝对值为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内、以及其凹凸的深度分布的标准偏差为 $15\sim 100\text{nm}$ (进一步优选为 $15\sim 50\text{nm}$ )。另外,作为这样的山形构造的凹凸的平均间距,优选为 $10\sim 1500\text{nm}$ 的范围,进一步优选为 $100\sim 1500\text{nm}$ 的范围,更优选为 $200\sim 1500\text{nm}$ 的范围(再有,这样的平均间距的范围的上限值更优选为 $700\text{nm}$ )。若凹凸的平均间距未满足前述下限,则对于可视光的波长而言间距过小,因此在利用这样的母模所得到的衍射光栅中有难以产生必要的可视光的衍射的倾向,另一方面,若超过前述上限,则有使用这样的母模所得到的衍射光栅的衍射角变小且不能充分发挥作为衍射光栅的功能的倾向。另外,凹凸的平均间距是指在测定山形构造的凹凸的表面的凹凸的间距(相邻的凸部彼此或相邻的凹部彼此的间隔)的情况下的凹凸的间距的平均值。另外,这样的凹凸的间距的平均值采用:针对表面的凹凸的形状使用扫描探针显微镜(例如SII Nanotechnology公司制的制品名“E-sweep”等)来测定凹凸解析图像之后,测定100点以上这样的凹凸解析图像中的任意相邻的凸部彼此

或相邻的凹部彼此的间隔,求得其平均而算出的值。

[0195] 另外,形成于基材上的前述凹凸的平均高度优选为20~400nm的范围,进一步优选为30~400nm的范围,更优选为35~300nm的范围,特别优选为40~200nm的范围。另外,作为这样的第一凹凸的平均高度的范围的上限值,更优选为100nm,特别优选为80nm。若凹凸的平均高度未满足前述下限,则有因为对于可视光的波长而言高度不足而衍射不充分的倾向,另一方面,若超过前述上限,则在将所得到的衍射光栅作为有机EL元件的光取出口侧的光学元件来利用的情况下,有EL层内部的电场分布变得不均匀且电场集中于特定的地方所产生的发热造成元件容易被破坏,而且寿命容易变短的倾向。再有,这里所说的凹凸的平均高度是指在测定形成有其凹凸形状的表面的凹凸的高度(凹部和凸部的深度方向的距离)的情况下,凹凸的高度的平均值。另外,这样的凹凸的高度的平均值采用:针对表面的凹凸的形状使用扫描探针显微镜(例如SII Nanotechnology公司制的制品名“E-sweep”等)来测定凹凸解析图像之后,测定100点以上这样的凹凸解析图像中的任意凹部和凸部的深度方向的距离,求得其平均而算出的值。

[0196] 另外,具有这样的凹凸(山形构造的凹凸)的基材的凹凸特性(平均高度或平均间距、平均值(m)等)可通过调整嵌段共聚物的种类或加热处理时的加热温度等来容易地调整成所期望的特性。

[0197] <工序(VI)~工序(VIII)>

[0198] 工序(VI)是在实施前述工序(V)后的前述凹凸构造上形成种子层的工序,工序(VII)是在前述种子层上由电铸(电镀)来层叠金属层的工序,工序(VIII)是从前述金属层和前述种子层剥离具有前述凹凸构造的基材的工序。以下,一边参照图3~图6一边说明这样的各工序。

[0199] 图3是示意性地表示在基材20上形成具有山形构造的凹凸的由第1聚合物链段所构成的层21的转印用的母版30的截面图,图4是示意性地表示在转印用的母版30中的由第1聚合物链段所构成的层21的表面的凹凸上形成有种子层22的状态的截面图,图5表示在种子层22的表面上由电铸(电镀)形成金属层23的状态,图6是示意性地表示从转印用的母版30剥离金属层23和种子层22后的状态的截面图。

[0200] 在工序(VI)中,在具有实施前述工序(V)之后所得到的凹凸构造的基材(转印用的母版30)的该凹凸构造上形成种子层22(参照图3和图4)。

[0201] 这样的种子层22是成为用以后续的电铸处理的导电层的层。形成这样的种子层22的方法无特别限制,可适当利用可在基材20的表面所形成的凹凸形状(layer 21)一边维持前述凹凸的形状一边形成所谓的导电层的公知的方法,例如由无电镀、溅射或蒸镀等方法来形成。

[0202] 另外,作为这样的种子层22的厚度,只要可使后续的电铸工序中的电流密度均匀并使由后续的电铸工序所堆积的金属层的厚度一定那样的厚度即可,无特别限制,出于可得到更高的效果,优选为10nm以上,进一步优选为100nm以上。另外,作为这样的种子层的材料,无特别限制,例如可使用镍、铜、金、银、白金、钛、钴、锡、锌、铬、金·钴合金、金·镍合金、硼·镍合金、焊锡、铜·镍·铬合金、锡镍合金、镍·钯合金、镍·钴·磷合金、或它们的合金等。

[0203] 在这样在转印用的母版30的由第1聚合物链段所构成的层21的表面(凹凸形状的

表面)上形成种子层22之后,在种子层上由电铸(电镀)层叠金属层(工序(VII);参照图5)。

[0204] 这样的金属层23的厚度并无特别限制,例如包含种子层22的厚度,整体可为10~3000 $\mu\text{m}$ 的厚度。作为由电铸堆积的金属层23的材料,可使用能够作为种子层22使用的上述金属种类中的任一种。这样的金属层23的材料,出于所得到的模件的耐磨耗性或剥离性等的观点,优选为镍,在此情况下,种子层22也优选使用镍。

[0205] 另外,作为形成金属层23时的电铸的条件并无特别限制,可适当采用在公知的电镀的方法中被采用的条件。另外,作为这样的电铸时的电流密度,出于抑制桥接而形成均匀的金属层并且缩短电铸时间的观点,例如亦可为0.03~10A/cm<sup>2</sup>。

[0206] 再有,出于在利用由金属层23和种子层22所构成的模件时对树脂层的按压、剥离和洗净等处理的事实,出于这些处理的容易性的观点,金属层23优选具有适度的硬度和厚度。基于这样的观点,以使由电铸形成的金属层23的硬度提升的目的,可在金属的模件的表面实施类金刚石碳(DLC)处理或Cr电镀加工处理,或亦可对金属层23进一步热处理而提高其表面硬度。

[0207] 在这样形成金属层23之后,如图6所示,从具有凹凸构造的基材(转印用的母版30)剥离由金属层23和种子层22所构成的金属部31(工序(VIII))。

[0208] 通过从具有凹凸构造的基材剥离这样所得到的种子层22和金属层23所构成的金属部31,从而可得到衍射光栅形成用的母模(模件)。亦即,这样做可得到由种子层22和金属层23所构成衍射光栅形成用的母模(模件)31。

[0209] 这样的剥离衍射光栅形成用的母模(模件)31的方法并无特别限制,可适当利用公知的方法,可利用物理性剥离的方法,或通过使用溶解它们的有机溶媒例如甲苯、四氢呋喃(THF)、氯仿等来溶解并除去第1均聚物和残留的嵌段共聚物从而剥离模件(金属部)31的方法。另外,这样得到的模件31成为转印用的母版30的凹凸的特性被转印(反转)后的模件。

[0210] 另外,从转印用的母版30(层叠有具有山型构造的凹凸的层21的基材10)剥离衍射光栅形成用的母模(模件)31时,依剥离处理的方法,有时第1聚合物链段那样的聚合物的一部分在附着于模件的表面的状态下残留。在这样的情况下,优选将附着于模件的表面而残留的聚合物洗净并除去。作为这样的洗净的方法,可使用湿式洗净或干式洗净。另外,作为这样的湿式洗净的方法,可以列举通过甲苯、四氢呋喃等的有机溶剂,界面活性剂,碱性溶液下的洗净等来除去的方法。另外,在使用有机溶剂的情况下,可进行超音波洗净。另外,附着于模件的表面而残留的聚合物亦可通过进行电解洗净来除去。另外,作为前述干式洗净的方法,可以列举通过使用了紫外线或等离子体的灰化(ashing)来除去的方法。另外,亦可组合利用这样的湿式洗净和干式洗净来洗净除去附着于模件的表面而残留的聚合物。另外,亦可在这样的洗净后,以纯水或精制水来洗涤,干燥后照射臭氧。此外,亦可在前述模件涂布树脂膜(例如UV硬化树脂)并硬化之后,重复实施剥离该硬化膜并除掉的工序,由此除去附着于模件的表面而残留的聚合物。

[0211] 以上,就包含工序(I)~(VIII)的衍射光栅形成用的母模(模件)的制造方法进行了说明,但这样的形成有凹凸的衍射光栅形成用的母模(模件)的制造方法并无特别限制,可适当利用公知的方法,例如亦可将实施工序(I)~(IV)(优选一并实施工序(V))而得到的源自嵌段共聚物的微相分离构造的具有凹凸构造的树脂层照原样地作为模件利用,或利用实施工序(I)~(IV)(优选一并实施工序(V))而得到的源自嵌段共聚物的微相分离构造的

具有凹凸构造的树脂层,来使转印材料(前述的种子层和金属层以外的材料)附着于该树脂层的凹凸构造的表面上并硬化之后进行卸下,由此得到在表面形成有凹凸的凹凸转印构件,可将其作为衍射光栅形成用的母模(模件)来利用,此外,亦可利用实施工序(I)~(VIII)而得到的模件来形成衍射光栅,并以该得到的衍射光栅作为新的衍射光栅形成用的母模(模件)利用。作为这样的转印材料,并无特别限定,例如亦可为硅类聚合物(硅橡胶)、聚氨酯橡胶、降苾烯树脂、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯树脂、液晶聚合物、环氧树脂等树脂组合物。另外,作为使这样的转印材料附着的方法,并无特别限定,例如可采用真空蒸镀法;旋涂法、喷涂法、浸渍涂敷法、滴下法、凹版印刷法、丝网印刷法、凸版印刷法、模件式涂布法、淋幕式涂布法、喷墨法、溅射法等各种涂布方法。另外,作为使转印材料硬化的条件,依所使用的转印材料的种类而有所不同,例如优选为硬化温度为室温~250℃的范围,硬化时间为0.5分钟~3小时的范围。另外,亦可用通过照射紫外线或电子线那样的能量射线来进行硬化的方法,在该情况下,照射量为 $20\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围。另外,亦可重复利用转印材料的工序,重复凹凸的反转或转印,由此制造最终的模件(母模)。通过使用这样的转印材料来重复凹凸的反转和转印,从而即使在凹凸的反转和转印之前的凹凸构造(母版的凹凸构造)的凸部的侧面产生凹凸(包含突出)那样的情况下,也可在每个该工序中使截面形状平滑(使连结凹部的最下部与凸部的顶点的线更平滑)。因此,通过使用这样的转印材料来重复凹凸的反转和转印,从而即使在凹凸的反转和转印之前的凹凸构造(母版的凹凸构造)的凸部的侧面产生凹凸(包含突出)那样的情况下,也可将凹凸的形状做成所期望的形状(例如上述那样的山形形状)。

[0212] 另外,作为用以制造这样的形成有凹凸的衍射光栅形成用的母模(模件)的其他方法,例如亦可利用如下方法,其包含:在70℃以上的温度条件下,在由体积因热而变化的聚合物所构成的聚合物膜的表面形成蒸镀膜之后,冷却前述聚合物膜和前述蒸镀膜,由此在前述蒸镀膜的表面形成皱纹的凹凸的工序(i);以及在前述蒸镀膜上使母模材料附着并硬化之后,从前述蒸镀膜卸下硬化后的母模材料而得到母模的工序(ii)的方法。以下,将这样的工序(i)和工序(ii)分开说明。

[0213] <工序(i)>

[0214] 工序(i)是在70℃以上的温度条件下,在由体积因热而变化的聚合物所构成的聚合物膜的表面形成蒸镀膜之后,冷却前述聚合物膜和前述蒸镀膜,由此在前述蒸镀膜的表面形成皱纹的凹凸的工序。在这样的工序中,首先,在聚合物膜形成用基板上准备由体积因热而变化的聚合物所构成的聚合物膜。作为这样的体积因热而变化的聚合物,可适当使用体积因加热或冷却而变化者(例如热膨胀系数为 $50\text{ppm}/\text{K}$ 以上者),但出于聚合物的热膨胀系数与蒸镀膜的热膨胀系数之差大,具有高的柔软性,且容易在蒸镀膜的表面形成皱纹的凹凸的观点,进一步优选为硅类聚合物,特别优选为含有聚二甲基硅氧烷的硅类聚合物。另外,作为形成这样的聚合物膜的方法,并无特别限制,例如可采用利用旋涂法、浸渍涂敷法、滴下法、凹版印刷法、丝网印刷法、凸版印刷法、模件式涂布法,淋幕式涂布法、喷墨法、喷涂法、溅射法、真空蒸镀法等,在基板上涂布前述聚合物的方法。

[0215] 另外,作为聚合物膜形成用基板并无特别限制,可适当使用能够在形成聚合物的膜时的公知的基板(玻璃基板等)。另外,作为这样形成的聚合物膜的厚度,优选为 $10\sim 5000\mu\text{m}$ 的范围,进一步优选为 $10\sim 2000\mu\text{m}$ 的范围。再有,这样的聚合物膜可保持层叠于基板

使用,或从基板卸下使用。

[0216] 另外,在工序(i)中,准备前述聚合物膜之后,在70°C以上的温度条件下,在聚合物膜的表面形成蒸镀膜。形成蒸镀膜时的温度需要为70°C以上,进一步优选为90°C以上。若前述温度未满足70°C,则在蒸镀膜的表面不能充分形成皱纹的凹凸。作为形成蒸镀膜的方法,可适当采用蒸镀法、溅射法等公知的方法。这些方法之中,出于维持形成于聚合物膜的表面的凹凸的形状这样的观点,优选采用蒸镀法。另外,蒸镀膜的材质无特别限定,例如可以列举铝、金、银、白金、镍等金属、氧化铝等金属氧化物。

[0217] 此外,在工序(i)中,如前述般在聚合物膜的表面形成蒸镀膜之后,冷却聚合物膜和蒸镀膜,由此在蒸镀膜的表面形成皱纹的凹凸。若这样在聚合物膜上形成蒸镀膜之后进行冷却,则聚合物膜和蒸镀膜的体积分别变化,但由于形成聚合物膜的材料的热膨胀系数与形成蒸镀膜的材料的的热膨胀系数之间有差异,因此各层的体积的变化率分别不同,在蒸镀膜的表面形成有皱纹的凹凸(所谓的皱褶图案,或所谓的扭转图案(Turing Pattern))。另外,冷却后的聚合物膜和蒸镀膜的温度优选为40°C以下。在冷却后的聚合物膜和蒸镀膜的温度超过前述上限的情况下,有在蒸镀膜的表面难以形成皱纹的凹凸的倾向。此外,冷却聚合物膜和蒸镀膜时的降温速度优选为1~80°C/分的范围内。若前述降温速度未满足前述下限,则有凹凸被缓和的倾向,另一方面,若超过前述上限,则有在聚合物膜或蒸镀膜的表面容易产生裂纹等损伤的倾向。

[0218] <工序(ii)>

[0219] 工序(ii)是在前述蒸镀膜上使母模材料附着并硬化后,从前述蒸镀膜卸下硬化后的母模材料,而得到衍射光栅形成用的母模的工序。在这样的工序中,首先,使母模材料附着于蒸镀膜的表面上(具有凹凸形状的面)。

[0220] 作为这样的母模材料,只要是所得到的母模可维持作为凹凸形状的类型来使用的强度或硬度等即可,并无特别限定,例如可以列举镍、硅、碳化硅、钽、玻璃碳、石英、二氧化硅等无机物;硅类聚合物(硅橡胶)、聚氨酯橡胶、降苾烯树脂、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯、液晶聚合物等树脂组合物。这些母模材料之中,出于成形性、微细形状的跟随性、离模这样的观点,进一步优选为硅类聚合物、镍、硅、碳化硅、钽、玻璃碳、石英、二氧化硅,更进一步优选为硅类聚合物,特别优选为含有聚二甲基硅氧烷的硅类聚合物。

[0221] 另外,作为这样使母模材料附着于形成有蒸镀膜的凹凸形状的面上的方法,并无特别限定,例如可采用电镀;真空蒸镀法;旋涂法、喷涂法、浸渍涂敷法、滴下法、凹版印刷法、丝网印刷法、凸版印刷法、模件式涂布法,淋幕式涂布法、喷墨法、溅射法等各种涂布方法。

[0222] 另外,在工序(ii)中,如前述般使母模材料附着于蒸镀膜的表面上之后,使该母模材料硬化。使母模材料硬化的条件依所使用的母模材料的种类而异,无法一概而言,例如在利用树脂材料的情况下,根据其材料的种类,优选地,硬化温度为室温~250°C的范围,硬化时间为0.5分钟~3小时的范围。另外,亦可采用根据母模材料的种类来照射紫外线或电子线那样的能量射线,由此使母模材料硬化的方法,在该情况下,照射量优选为20mJ/cm<sup>2</sup>~10J/cm<sup>2</sup>的范围。

[0223] 另外,在工序(ii)中,如前述般在蒸镀膜的表面上使母模材料硬化后,从蒸镀膜卸



下硬化母模材料而得到的层,由此得到衍射光栅形成用的母模。作为这样从蒸镀膜卸下母模的方法,并无特别限定,可采用适当公知的方法。

[0224] 另外,在利用体积因热而变化的聚合物作为母模材料来制造母模的情况下,亦可将该母模作为聚合物膜使用来重复工序(i)和工序(ii)。通过这样重复实施工序(i)和工序(ii),从而可使形成于母模的表面的皱纹变深,可进一步增大形成于母模的表面的凹凸的平均高度。

[0225] 另外,亦可在这样实施工序(i)和工序(ii)而得到的母模的表面涂布树脂(使用于母模材料)并进行硬化之后,以将其卸下者作为母模,此外,亦可取代在所得到的母模的表面涂布树脂,将前述母模按压于树脂的涂膜,以使这样的树脂硬化而得到的硬化树脂的凹凸膜作为母模。如此,使凹凸反转后的树脂膜也可作为母模来利用。

[0226] 此外,亦可从实施工序(i)和工序(ii)而得到的母模,经由1个以上的中间性的母模来重复凹凸的反转或转印,由此制造最终的母模。作为这样的中间性的母模,可利用适当使凹凸构造反转或转印者。另外,在这样重复凹凸的反转或转印来制造母模的情况下,在转印母模的凹凸构造时,使用树脂膜等的剥离困难的无柔软性的基板(例如玻璃)的情况下,为了使凹凸构造的转印变得容易,亦可暂时经由对具有柔软性的材料(例如塑胶薄膜或硅橡胶)的转印,对准所使用的母模与凹凸构造(奇偶对准)的情形有变容易的倾向。另外,亦可在这些中间性的母模涂布体积因热而变化的聚合物,以进行硬化而得到的聚合物膜作为母模,此外,可重复前述工序(i)和前述工序(ii)。另外,在中间性的母模由UV硬化树脂所构成的情况下,在其制造时照射紫外光而得到中间性的母模之后,亦可再度照射紫外光而进行后烘。通过这样对UV硬化树脂所构成的母模再度照射紫外光而进行后烘,从而有母模的交联度提升,且机械强度或耐化学性提升的倾向。

[0227] 另外,亦可对实施工序(i)和工序(ii)而得到的母模(包含中间性的母模),利用公知的方法来实施镀覆处理而将母模金属模具化。通过这样镀覆化并金属模具化,有在机械强度上优异且可得到重复使用的母模的倾向。通过使用这样镀覆化后的母模作为纳米压印等的模件,从而可量产在硬化树脂基板重复转印而具有规定的凹凸图案的树脂基板。作为能够可利用于这样镀覆化的材料,可以列举镍、铜、铁、镍钴合金、镍铁合金等。再有,这样的电镀层的厚度,出于机械强度或模具制作所需要的时间等的观点,优选为 $50\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 。另外,亦可将这样得到的母模在大气压下以 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 左右的温度条件来加热了 $1\sim 48$ 小时左右者作为使用在衍射光栅的制造的母模用。

[0228] 作为适当利用以上那样的衍射光栅形成用的母模(模件)的制造方法来最后得到的衍射光栅形成用的母模(模件)的凹凸形状,优选具有与前述的第一凹凸同样的特性。这样的凹凸的形状可通过适当变更所使用的聚合物的种类或加热工序中的加热条件等或重复转印工序等来容易地调整。

[0229] 其次,就利用所得到的衍射光栅形成用的母模(模件)31来制造衍射光栅的工序进行说明。亦即,就如下工序进行说明,即在透明支撑基板上涂布用以形成衍射光栅(凹凸层)11的材料(衍射光栅形成材料),一边按压母模31一边使前述衍射光栅形成材料硬化之后,卸下母模31,由此在前述透明支撑基板上层叠形成有凹凸的衍射光栅11的工序(制造衍射光栅的工序)。

[0230] 图7~9是用以说明衍射光栅的制造方法的优选的一个实施方式的示意图。再者,

图7是示意性地表示在透明支撑基板10上涂布衍射光栅形成材料11'后的状态的截面图,图8是示意性地表示一边按压母模31一边使衍射光栅形成材料硬化后的状态的截面图,图9是示意性地表示卸下母模31而在衍射光栅11的表面形成有凹凸的状态的截面图。

[0231] 在制造这样的衍射光栅11的工序中,首先,在透明支撑基板10上涂布衍射光栅形成材料11'(参照图7)。其后,一边将衍射光栅形成用的母模(模件)31按压至衍射光栅形成材料11'的涂膜,一边使衍射光栅形成材料硬化(参照图8)

[0232] 这样的透明支撑基板10是与前述的透明支撑基板10同样者。另外,作为这样的衍射光栅形成材料11',可使用与作为用以形成前述的衍射光栅11(凹凸层)的材料来说明者(树脂材料或透明无机层形成材料)同样者。

[0233] 在使用透明无机层形成材料作为这样的衍射光栅形成材料11'的情况(将凹凸层设为无机层的情况)下,为了更高效地通过溶胶凝胶法来形成转印有图案的凹凸层,而优选使用包含金属材料的溶胶溶液。作为这样的包含金属材料的溶胶溶液并无特别限制,例如作为将凹凸层设为由二氧化硅所构成的无机层的情况,可以列举含有二氧化硅先驱体(金属醇化物)的溶胶溶液。另外,作为这样的二氧化硅先驱体,可以列举四甲氧基硅烷(TMOS)、四乙氧基硅烷(TEOS)、四-i-丙氧基硅烷、四-n-丙氧基硅烷、四-i-丁氧基硅烷、四-n-丁氧基硅烷、四-sec-丁氧基硅烷、四-t-丁氧基硅烷等四烷氧化物单体;或甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、乙基三丙氧基硅烷、丙基三丙氧基硅烷、异丙基三丙氧基硅烷、苯基三丙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、丙基三异丙氧基硅烷、异丙基三异丙氧基硅烷、苯基三异丙氧基硅烷等三烷氧化物单体;或少量聚合这些单体后的聚合物;在前述材料的一部分导入官能基或聚合物后的复合材料等金属烷氧化物。再有,作为前述溶胶溶液,只要可由溶胶凝胶法来形成无机层的溶胶溶液即可,金属材料的种类并无特别限制,除了金属烷氧化物以外,还可列举金属乙酰丙酮酸盐、金属羧酸盐、氯化物、氯化物或它们的混合物等。另外,作为这样的金属材料中的金属种类,亦无特别限定,即使是硅(Si)以外的金属种类,只要可用溶胶凝胶法来形成无机层的金属种类便可适当利用,例如亦可适当利用Ti、Sn、Al、Zn、Zr、In等。另外,作为前述金属材料,可单独使用1种,或组合2种以上作为混合物利用。另外,作为这样的溶胶溶液,亦可使用适当混合了无机层(由前述金属单体或前述金属的氧化物所构成的层)的前驱体者。另外,在溶胶溶液中使用TEOS与MTES的混合物的情况下,它们的配比并无特别限制,亦可为1:1。

[0234] 此外,作为这样的溶胶溶液的溶媒,例如可以列举甲醇、乙醇、异丙醇(IPA)、丁醇等醇类;己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷等脂肪族烃类、苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烃类;二乙基醚、四氢呋喃、二恶烷等醚类;丙酮、甲基乙基酮、异佛尔酮、环己酮等酮类;丁氧基乙基醚、己氧基乙醇、甲氧基-2-丙醇、苄氧基乙醇等醚醇类;乙二醇、丙二醇等二醇类;乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯等二醇醚类;乙酸乙酯、乳酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯等的酯类、酚、氯酚等酚类;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯啉酮等酰胺类;氯仿、氯化甲烷、四氯乙烷、单氯苯、二氯苯等卤素类溶媒;2硫化碳等的含杂元素化合物;水;以及它们的混合溶媒。特别地,优选为乙醇和异丙醇,而且优选在这些中混合水。

[0235] 另外,作为可添加于这样的溶胶溶液中的添加物,可以列举用以粘度调整的聚乙二醇、聚环氧乙烷、羟基丙基纤维素、聚乙烯醇、或溶液稳定剂的三乙醇胺等的烷醇胺、乙酰丙酮等的 $\beta$ -二酮、 $\beta$ -酮酯、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二恶烷等。

[0236] 另外,衍射光栅形成材料的涂覆厚度优选衍射光栅11的厚度为 $0.01\sim 500\mu\text{m}$ 的范围。若衍射光栅形成材料的涂覆厚度未满足前述下限,则形成于凹凸层的表面的凹凸的高度有变得不够充分的倾向,另一方面,若超过前述上限,则凹凸层的硬化时所产生的材料的体积变化的影响变大,凹凸形状有不能良好形成的倾向。

[0237] 另外,作为在透明支撑基板10上涂布衍射光栅形成材料11'(包含前述溶胶溶液)的方法,例如可采用旋涂法、喷涂法、浸渍涂敷法、滴下法、凹版印刷法、丝网印刷法、凸版印刷法、模件式涂布法,淋幕式涂布法、喷墨法、溅射法等各种涂布方法。

[0238] 此外,在衍射光栅形成材料11'为树脂材料的情况下,作为使衍射光栅形成材料硬化的条件,依所使用的树脂材料的种类而不同,例如优选地,硬化温度为室温 $\sim 250^\circ\text{C}$ 的范围,硬化时间为0.5分钟 $\sim 3$ 小时的范围。另外,在衍射光栅形成材料是通过照射紫外线或电子线那样的能量射线来硬化的材料的情况下,亦可采用照射能量射线的方法,在该情况下,照射量优选为 $20\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围。

[0239] 另外,在利用前述溶胶溶液来使衍射光栅形成材料硬化的情况(形成无机层的情况下),只要根据金属种类或所利用的金属材料的种类,适当采用可利用在所谓的溶胶凝胶法的公知的条件来从溶胶溶液形成硬化层(无机层)即可。例如,在使用包含二氧化硅前驱体的溶胶溶液来形成由二氧化硅所构成的无机层(凹凸层)的情况下,能够通过进行加水分解和重缩合反应来合成非晶质二氧化硅而形成无机层。这样的加水分解和重缩合反应只要在可合成非晶质二氧化硅的条件即可,并无特别限制,但为了调制前述溶胶溶液的pH,优选添加盐酸等酸、或氨等碱,进一步优选令其pH为4以下或10以上。另外,为了进行前述加水分解,亦可另外添加水。再有,在为了这样进行加水分解而另外添加水的情况下,其水的添加量相对于金属醇化物种类优选为1.5倍以上(摩尔比)。另外,在使用透明无机层形成材料作为衍射光栅形成材料11'的情况(将凹凸层设为无机层的情况下),优选在将衍射光栅形成用的母模(模件)31按压至溶胶溶液的涂膜时,利用加热后的按压辊。通过如此一边对涂膜加热一边按压模件,从而可一边按压模件一边使硬化,有能够效率高地形成凹凸层的倾向。另外,如此,在硬化透明无机层形成材料而形成无机层之后,出于提高机械性强度这样的观点,更优选在 $200\sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度下加热5分钟 $\sim 6$ 小时。

[0240] 再有,在衍射光栅11由透明无机层形成材料形成的情况下,与利用树脂材料时相比较,有衍射光栅11的耐热性提升的倾向。因此,在衍射光栅11由透明无机层形成材料来形成的情况下,不仅可由所谓的加热溅射来效率高地制造低电阻的透明电极(例如ITO)膜并得到功率效率更高的有机EL元件,而且即使在高温条件下使用该有机EL元件,衍射光栅11也不变色等,能够进一步充分地抑制高温所造成的劣化。另外,在衍射光栅11由透明无机层形成材料形成的情况下,在元件化之前,亦可对该衍射光栅11的凹凸图案面进行刷子洗净。在利用透明无机层形成材料作为用以形成凹凸层的材料的情况下,与利用树脂材料的情况相比较,凹凸层的表面的机械强度更高,因此能够进一步充分地抑制由刷子洗净工序对表面产生损伤(基本上不产生损伤),因而能够效率高地洗净凹凸层的表面,并能够更高效地除去表面上的异物等,因此能够充分抑制表面上的异物等所引起的不良发生(能够降低

不良发生率)。此外,在衍射光栅11由透明无机层形成材料形成的情况下,与利用树脂材料的情况相比较,能够形成耐化学性更优的层,能够使层的耐碱性提升至更高的水准。因此,可在其表面的洗净工序中使用各种洗净溶媒。亦即,亦可在元件化前的洗净工序中不选择洗净液,适当利用碱或各种有机溶剂。另外,如上述般,在衍射光栅11由透明无机层形成材料形成的情况下,与利用树脂材料的情况相比较,出于能够形成耐化学性更优的层的事实,有可使ITO图案的抗蚀、显像液所造成的损伤更减少的倾向。另外,在衍射光栅11由透明无机层形成材料形成的情况下,与利用树脂材料的情况相比较,能够使衍射光栅11的耐UV性达到更高的水准。因此,在衍射光栅11由透明无机层形成材料形成的情况下,有如下倾向:可由UV臭氧洗净来效率高地洗净除去有机类污染物,不仅可使来自有机类污染物的不良率降低,而且即使在室外使用的情况下也能够充分地抑制太阳光所造成的劣化,能够使耐候性更高。

[0241] 另外,在这样的衍射光栅的制造工序中,其次,从硬化后的衍射光栅11卸下母模31(参照图9)。作为这样从硬化后的衍射光栅11卸下母模31的方法,并无特别限定,可适当采用公知的方法。这样做,能够在透明支撑基板10上层叠形成有凹凸的衍射光栅11。

[0242] 另外,实施这样的工序,在使用母模(模件31)来将其凹凸构造转印于衍射光栅形成材料的情况下,为了使来自衍射光栅形成材料的脱模性提升,而亦可对母模31预先进行脱模处理。作为这样的脱模处理,一般是降低表面能量的处理方法,并无特别限制,可以列举在模件31的凹凸表面涂层氟类的材料或硅树脂等脱模剂(例如大金化成制品贩卖株式会社制的商品名“HD-2101TH”)或以氟类的硅烷偶联剂来处理的方法、将类金刚石碳成膜于表面的方法等。

[0243] 虽然能够这样得到具备具有所期望的图案的衍射光栅11的透明支撑基材10,但亦可利用具备这样得到的衍射光栅11的透明支撑基材10作为衍射光栅形成用的母模(模件),再度实施制造衍射光栅11的工序。亦即,亦可将具备衍射光栅11的透明支撑基材10作为母模来制造反转图案的复制品(replica),在该情况下,只要将该复制品作为衍射光栅11利用即可。另外,这样的反转、转印的工序亦可重复实施,例如亦可将反转图案的复制品作为母模,再度重复上述转印工序而形成子复制品。亦可这样重复凹凸的反转和转印,最终形成形成有第一凹凸的衍射光栅11。再有,在这样依次复制复制品的情况下,亦可在作为母模使用的凹凸层的形成有凹凸图案的面由蒸镀法或溅射法等的气相法来层叠膜。通过这样层叠膜,能够在其表面涂布树脂等而进行转印等时,使与该树脂(例如UV硬化树脂)的密接性降低,并容易剥离母模。另外,这样的蒸镀膜例如可以列举铝、金、银、白金、镍等金属,氧化铝等金属氧化物。另外,作为这样的膜的厚度,优选为5~500nm。若这样的厚度未满足前述下限,则难以得到均匀的膜且充分的密接性的降低效果弱,若超过前述上限,则母模的形状容易变钝。在复制品的凹凸层由UV硬化树脂所构成的情况下,在树脂硬化后,亦可再度照射紫外光等,进行适当后烘。

[0244] (有机EL元件形成工序)

[0245] 其次,就有机EL元件形成工序进行说明。有机EL元件形成工序是在由衍射光栅形成工序所得到的衍射光栅11的表面上,以形成于衍射光栅11的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式,分别层叠透明电极12、有机层13和金属电极14,而得到有机EL元件的工序。

[0246] 作为这样以前述第一凹凸的形状得以维持的方式来将透明电极12层叠于前述衍

射光栅上的方法,例如可适当采用利用上述那样的透明电极的材料,由蒸镀法、溅射法等公知的方法来层叠透明电极12的方法。通过这样采用蒸镀法、溅射法等公知的方法,利用上述那样的透明电极的材料一边适当变更条件一边层叠透明电极,从而能够形成充分维持前述第一凹凸的形状的透明电极12。亦即,由于透明电极12的材料由金属或金属氧化物所构成,因此通过一边采用蒸镀法、溅射法等公知的方法一边适当变更蒸镀时的条件或溅射条件等,从而能够容易形成具有上述那样范围的标准偏差( $\sigma$ )、标准偏差的变化率的凹凸,并容易形成源自第一凹凸的特性的凹凸(例如关于尖度、平均高度、平均间距、不等式(1)的条件,与第一凹凸的同样地满足前述条件者)。另外,作为层叠透明电极12的方法,出于能够更高效地形成具有上述那样范围的标准偏差( $\sigma$ )和标准偏差的变化率的凹凸的事实,优选采用溅射法。

[0247] 另外,作为这样的以形成于衍射光栅11的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式来层叠有机层13的方法,例如可适当采用依次利用构成上述那样的有机层的各层的材料,在所述透明电极12上,由蒸镀法、溅射法等公知的方法来依次层叠有机层13的各层的方法。另外,在这些方法之中,出于不仅能够更充分地维持形成于衍射光栅11的表面的第一凹凸的形状,并能够更高效地形成具有上述那样范围的标准偏差( $\sigma$ )、标准偏差的变化率的第四~六凹凸,而且可更切实地形成具有源自第一凹凸的特性的凹凸的特性(例如关于尖度、平均高度、平均间距、不等式(1)的条件,与第一凹凸同样地满足前述条件者)的第四~六凹凸的事实,优选采用真空蒸镀法,使用在该真空蒸镀法的构成前述空穴输送层、前述发光层及前述电子输送层的各层的前述掺杂材料以外的材料(其中,在掺杂材料(磷光材料等)为玻璃化转变温度可测定可能的情况下,也包含该掺杂材料)均更优选为玻璃化转变温度为70°C~300°C的有机材料。通过使用这样的玻璃化转变温度的有机材料,从而在蒸镀时材料所到达的部位(被覆的物上的部位)及其近旁,能够容易使该材料固定化,因此能够更切实地形成具有充分地维持前述第一凹凸的形状的凹凸形状的有机层的各层,由此能够更高效地形成具有上述那样范围的标准偏差( $\sigma$ )、标准偏差的变化率的凹凸。再有,作为得到掺杂材料分散后的发光层的方法,可适当采用公知的方法,例如亦可采用利用了主体材料和掺杂材料的共蒸镀法。

[0248] 另外,作为以形成于衍射光栅11的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式层叠金属电极14的方法,可适当采用利用前述的金属电极14的材料,在所述有机层13上,由蒸镀法、溅射法等公知的方法来层叠金属电极14的方法。这些方法之中,出于不仅能够更充分地维持形成于衍射光栅11的表面的第一凹凸的形状,并能够更高效地形成具有上述那样范围的标准偏差( $\sigma$ )、标准偏差的变化率的第二凹凸,而且亦可形成具有源自第一凹凸的特性的凹凸的特性(例如有关尖度、平均高度、平均间距、不等式(1)的条件,与第一凹凸的同样满足前述条件者)的第二凹凸的事实,优选采用真空蒸镀法。

[0249] 其次,一边参考图10,一边就本发明的有机EL元件的合适的其他实施方式进行说明。

[0250] 在本发明的有机EL元件中,优选地,前述衍射光栅配置于前述透明支撑基板的一个面侧,且还具备配置于该透明支撑基板的另一个面侧的光学构件。

[0251] 亦即,作为本发明的有机EL元件,优选是具备:透明支撑基板;配置于前述透明支撑基板的一个面侧且由在表面形成有第一凹凸的凹凸层所构成的衍射光栅;以形成于前述

衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式依次层叠于前述衍射光栅上的透明电极、至少具备发光层的有机层、以及金属电极；以及配置于前述透明支撑基板的另一个面侧的光学构件的有机EL元件,并满足上述条件(A)~(C)。

[0252] 图10是示意性地表示本发明的有机EL元件的优选的其他实施方式的截面图。图10所示的实施方式的有机EL元件具备:透明支撑基板10;配置于透明支撑基板10的一个面侧且在表面形成有凹凸的凹凸层所构成的衍射光栅11;以形成于衍射光栅11的表面的凹凸的形状得以维持的方式依次层叠于衍射光栅11上的透明电极12、有机层13和金属电极14;以及配置于透明支撑基板10的另一个面侧的光学构件15。另外,图10所示的实施方式的有机EL元件为有机层13是具备空穴输送层131、发光层132以及电子输送层133的层叠结构者。再有,衍射光栅11、透明电极12、有机层13(空穴输送层131、发光层132、电子输送层133)、金属电极14与在所述的图1所示的实施方式的有机EL元件中说明的同样。

[0253] <光学构件15>

[0254] 光学构件15是可在透明支撑基板内将重复反射那样的光效率高地取出至外部而被利用者。作为这样的光学构件15,只要可为了取出有机EL元件的光而利用者即可,并无特别限制,可适当利用具有可将光取出至元件的外侧的构造的公知的光学构件。作为这样的光学构件15,例如可使用透镜构件(可采用与制造凸透镜(半球透镜等)、凹透镜、棱镜透镜、圆柱状透镜、前述的衍射光栅11(凹凸层)的方法(用以制造衍射光栅11的方法)同样的方法来形成的由凹凸层所构成的微透镜等)、在透明体掺和扩散材的扩散薄片、扩散板等。此外,作为这样的光学构件15,出于可更高效地取出光,优选利用透镜构件。另外,作为这样的光学构件15,亦可利用多个透镜构件,在此情况下亦可使微细的透镜构件排列,形成所谓的微透镜。再有,用以这样的将光取出至外部的光学构件15亦可适当利用市售品。

[0255] 另外,利用可采用与制造衍射光栅11(凹凸层)的方法同样的方法来形成的由凹凸层所构成的微透镜作为光学构件15的情况,在其凹凸的形状是对由原子力显微镜分析而得到的凹凸解析图像实施二维快速傅利叶变换处理而得到傅利叶变换图像的情况下,前述傅利叶变换图像优选为以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状或圆环状的模样的形状。在由这样的凹凸层所构成的微透镜中,凹凸形状在由所有截面方向看的情况下成为各向同性者,从一个面(与基板抵接的面)侧使光入射并从形成有前述形状的面使光出射的情况下,可充分地降低出射光的角度依赖性(辉度的角度依赖性)及色度的变化。

[0256] 另外,在利用由前述那样的凹凸层所构成的微透镜作为光学构件15的情况下,前述凹凸的傅利叶变换图像优选为存在于波数的绝对值为 $1\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内者。在这样的傅利叶变换图像显示上述的条件(辉度)的情况下,可更高水准地充分降低出射光的角度依赖性(辉度)及色度的变化。另外,作为这样的傅利叶变换图像的圆状或圆环状的模样,出于使处于可视域(380nm~780nm)的发光光谱效率高地折射或衍射的观点,优选存在于波数的绝对值为 $0.05\sim 1\mu\text{m}^{-1}$ 的范围内的区域内,进一步优选存在于波数的绝对值为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}^{-1}$ 的范围内的区域内。在所述圆状或圆环状的模样不存在于这样的波数的绝对值的范围的情况,亦即在构成前述圆状和圆环状的模样的傅利叶变换图像的辉点之中存在于前述范围内的辉点的数目未达30%的情况下,有作为用以取出光的透镜无法得到有效的折射的倾向。另外,作为这样的傅利叶变换图像的模样,出于对于处于可视域(380nm~780nm)的波长的光而言可得到充分的效果的观点,优选为圆环状。

[0257] 另外,在利用由前述那样的凹凸层所构成的微透镜作为光学构件15的情况下,微透镜的凹凸的平均间距优选为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 的范围,进一步优选为 $2.5\sim 5\mu\text{m}$ 。若这样的凹凸的平均间距未满足前述下限,则有不仅作为衍射光栅的衍射效果要比用以将光学构件的光取出至外部的折射效果更强,光的取出效果会降低,而且出射光的角度依赖性会变高,测定位置无法得到充分的发光的倾向,另一方面,若超过前述上限,则有难以得到衍射效果,且成为与通常的半球透镜同样的特性的倾向。此外,这样的微透镜的凹凸的平均高度优选为 $400\sim 1000\text{nm}$ 的范围,进一步优选为 $600\sim 1000\text{nm}$ 的范围,更优选为 $700\sim 900\text{nm}$ 的范围。若这样的凹凸的平均高度(深度)未满足前述下限,则有无法得到充分的折射或衍射效果的倾向,另一方面,若超过前述上限,则有机械强度降低,制造时或使用容易产生裂纹的倾向。再有,由这样的凹凸层所构成的微透镜通过采用前述的衍射光栅11的制造方法,适当变更形成母模时的条件等,并适当调整凹凸形状的特性(尺寸等)来形成。

[0258] 另外,作为用以这样的将光取出至外部的光学构件15,根据有机EL元件的用途或尺寸、构成等来适当利用各种尺寸和形状者,但出于抑制空气与外侧取出构造的界面的反射的观点,优选采用可与制造半球透镜和前述的衍射光栅11(凹凸层)的方法同样的方法来形成的由凹凸层所构成的微透镜,此外,在有机EL元件的厚度不被重视(即使厚也无妨)的情况下,优选使用半球透镜,在厚度被重视(优选薄)的情况下,优选使用前述凹凸层所构成的微透镜。在这样采用与制造衍射光栅11(凹凸层)的方法同样的方法来得到的由凹凸层所构成的微透镜的情况下,凹凸形状从所有截面方向看的情况下成为各向同性者,在从一个面(与基板连接的面)侧使光入射且从形成有前述形状的面来使光出射的情况下,可充分地降低出射光的角度依赖性(辉度的角度依赖性)及色度的变化。

[0259] 另外,作为优选作为这样的光学构件15的半球透镜,半球透镜的底面的面积优选为有机EL元件的发光面积的1倍 $\sim$ 10倍的半球透镜。亦即,在使用半球透镜的情况下,优选利用具有有机EL元件的发光区域的1个像素的面积1倍 $\sim$ 10倍的底面面积的半球透镜来完全用半球透镜的底面覆盖有机EL元件的发光区域的1个像素。若这样的半球透镜的底面的面积未满足前述下限,则有在有机EL元件发光的光相对于半球透镜的球面部从斜方向入射的成分增加的倾向,另一方面,若超过前述上限,则有有机EL元件过大,且半球透镜变高价的倾向。

[0260] 另外,作为这样的光学构件15的材质并无特别限制,可适当利用由公知的材质所构成的光学构件,例如可适当利用玻璃等的透明无机材料;由聚对苯二甲酸乙酯等的聚酯类树脂、纤维素类树脂、乙酸类树脂、聚醚砜类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚酰胺类树脂、聚酰亚胺类树脂、聚烯烃类树脂、丙烯类树脂等那样的透明的聚合物等所构成的透明树脂材料等。另外,这样的光学构件15为了抑制有机EL元件与光学构件15之间的反射,而以有机EL元件与光学构件15之间不夹着空气的方式,经由粘接剂层和/或接合剂层来层叠于前述透明支撑基板10上。

[0261] 此外,这样的光学构件15,出于其表面的耐摩擦性或耐伤性提升的观点,亦可在光学构件的表面上(在利用前述那样由凹凸层所构成的微透镜作为光学构件15的情况下,形成有凹凸形状的表面)层叠有保护层。作为这样的保护层,可适当利用透明薄膜或透明的无机蒸镀层。作为这样的透明薄膜并无特别限制,可适当利用公知的透明薄膜,例如可以列举由聚对苯二甲酸乙酯等的聚酯类树脂、纤维素类树脂、乙酸类树脂、聚醚砜类树脂、聚碳

酸酯类树脂、聚酰胺类树脂、聚酰亚胺类树脂、聚烯烃类树脂、丙烯类树脂等之类的透明的聚合物所构成薄膜。另外,这样的透明薄膜亦可在一个面形成粘接剂层或接合剂层而贴合于光学构件的表面上使用(再有,在利用由前述那样由凹凸层所构成的微透镜作为光学构件15的情况下,亦可在凸部间形成有空间的方式贴合透明薄膜)。作为这样的粘接剂或接合剂,例如可适当利用丙烯酸类粘接剂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、天然橡胶类粘接剂、聚异丁烯、丁基橡胶、苯乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物等的合成橡胶类粘接剂、聚胺基甲酸酯粘接剂、聚酯类粘接剂。

[0262] 另外,在层叠无机蒸镀层作为前述保护层的情况下,可适当利用可由蒸镀法形成透明的无机层的公知的金属材料,例如可以列举Sn、In、Te、Ti、Fe、Co、Zn、Ge、Pb、Cd、Bi、Se、Ga、Rb等金属的氧化物、氮化物、硫化物等。另外,作为这样的金属材料,出于能够充分防止氧化所造成的劣化的观点,可适当使用TiO<sub>2</sub>,另外,出于价格便宜且得到高辉度这样的观点,可适当使用ZnS。另外,作为形成这样的无机蒸镀层的方法,并无特别限制,只要利用公知的物理蒸镀装置来适当制造即可。

[0263] 其次,就可作为用以制造这样的图10所示的实施方式的有机EL元件的方法来适当利用的方法进行说明。作为用以制造这样的图10所示的实施方式的有机EL元件的方法,可采用如下方法,其包含:在透明支撑基板上(透明支撑基板的一个面侧)形成衍射光栅的工序(衍射光栅形成工序);在前述衍射光栅的表面上,以形成于前述衍射光栅(凹凸层)的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式,分别层叠前述透明电极、前述有机层和前述金属电极而得到有机EL元件的工序(有机EL元件形成工序);以及在与透明支撑基板的配置衍射光栅的面相反侧的面配置光学构件的工序(光学构件配置工序)。这样的衍射光栅形成工序、有机EL元件形成工序是与在用以制造图1所示的实施方式的有机EL元件的方法中说明的衍射光栅形成工序、有机EL元件形成工序同样的工序。以下,就光学构件配置工序进行说明。

[0264] (光学构件配置工序)

[0265] 这样的光学构件配置工序是在与透明支撑基板的配置衍射光栅的面相反侧的面(在元件形成后成为光的取出面的面)配置光学构件的工序。在这样的工序中,亦可将光学构件15经由粘接剂层和/或接合剂层层叠于透明支撑基板10上。在这样经由粘接剂层和/或接合剂层层叠配置光学构件15的情况下,例如只要利用在与透明支撑基板10的配置衍射光栅的面相反侧的面使用接合剂来层叠光学构件15的方法、在与透明支撑基板10上的配置衍射光栅的面相反侧的面使用粘接剂来层叠光学构件15的方法等而在透明树脂基板10层叠配置光学构件15即可。

[0266] 另外,作为前述粘接剂层和/或接合剂层的材料,可适当利用可在透明支撑基板10上接合光学构件15的公知材料(粘接剂和接合剂),例如可适当利用丙烯酸类粘接剂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、天然橡胶类粘接剂、聚异丁烯、丁基橡胶、苯乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物等的合成橡胶类粘接剂、聚胺基甲酸酯粘接剂、聚酯类粘接剂,或市售品(Norland公司制UV硬化型光学用接合剂NOA60、NOA61、NOA71、NOA72、NOA81、东亚合成制UV-3400)。涂布这样的粘接剂和接合剂的方法并无特别限制,可适当采用公知的方法。再有,这样的粘接剂和接合剂涂布于透明支撑基板10和光学构件15的哪一个都可以。另外,这样的光学构件配置工序可在衍射光栅11的形成前实施,或在衍射光栅11的形成后实施,实施这些工序的顺序无特别限制。



[0267] 另外,在使用由凹凸层所构成的微透镜作为光学构件15的情况下,作为用以制造由凹凸层所构成的微透镜的方法,亦可利用包含在平面状的支撑材料的一个面上涂布与衍射光栅形成材料同样的材料,一边按压母模一边使前述材料硬化之后,卸下前述母模的工序的方法(亦可采用与前述的衍射光栅形成工序基本上同样的方法:再有,为了得到所期望的形狀的微透镜,可适当变更前述的衍射光栅形成工序和制造时的条件,例如一边适当变更材料一边重复母模的转印、反转来制作具有所期望的特性的微透镜用的母模,利用其来制造所期望的形狀的微透镜的方法)。在采用这样的方法的情况下,亦可适当使用透明支撑基板10作为前述支撑材料。如此,在使用透明支撑基板10作为前述支撑材料的情况下,亦可不从支撑材料剥离微透镜而照原样地利用,不需要实施经由粘接剂层和/或接合剂层等来层叠配置由凹凸层所构成的微透镜(光学构件15)的工序,因此可使有机EL元件的制造工序简化。另外,在利用透明支撑基板10以外者作为前述支撑材料的情况下,可使用树脂薄膜(TAC、PET、COP、PC等的薄膜)作为支撑材料。在得到层叠于这样的树脂薄膜的状态的微透镜的层叠体的情况下,亦可照该状态不变地将微透镜的层叠体层叠于透明支撑基板10上,此外,亦可从前述支撑材料剥离微透镜而仅将微透镜层叠于透明支撑基板10上。如此,在另外以薄膜形态制造微透镜(凹凸层)的情况下,不仅可照该形态不变地贴合于透明树脂基板10的表面,并在形成后的由凹凸层所构成的微透镜发现损伤或缺陷的情况下能够除去该部分,而且在元件侧发现不良的情况下能够除去该不良品,因此亦可使良品率提升。另外,作为前述支撑材料的厚度无特别限制,优选为1~500 $\mu\text{m}$ 的范围。

[0268] 以上,基于图1所示的实施方式的有机EL元件和图10所示的其他实施方式的有机EL元件就本发明的有机EL元件的优选的实施方式进行了说明,但本发明的有机EL元件并不限于上述实施方式。例如,在图1和图10所示的实施方式的有机EL元件中,有机层的结构成为按空穴输送层/发光层/电子输送层的顺序层叠的结构,但本发明的有机EL元件是只要具备透明支撑基板、衍射光栅、透明电极、至少具备发光层的有机层和金属电极者即可,有机层的结构并非特性者。

[0269] 亦即,在本发明中,层叠于透明电极上的有机层只要具备发光层即可,其他的结构并无特别限制,可适当利用可用在有机EL元件的有机层的公知的有机层。这样的有机层是至少具备1层的发光层即可,亦可成为发光层与发光层以外的各种有机薄膜层的层叠体。作为这样的发光层以外的有机薄膜层,只要可用在有机EL元件者即可,并无特别限制,例如可以列举空穴输送层、电子输送层、阳极缓冲层、空穴阻挡层、电子阻挡层、阴极缓冲层(有机材料的含量为50质量%以上的情况下的阴极缓冲层:除去由金属类材料所形成的无机层的情况)等。另外,空穴输送层或电子输送层可兼作发光层的任务,在此情况的情况下,亦可将透明电极与金属电极之间的有机层设为两层结构(空穴输送层/电子输送层的结构:再有,一层作为发光层的功能)。

[0270] 更具体而言,在图1和图10所示的实施方式中是具有有机层13由下述结构(A):(A)空穴输送层131/发光层132/电子输送层133(以下,记号“/”表示被层叠)来表示的层叠结构者,但在本发明中,有机层亦可适当层叠阳极缓冲层、空穴阻挡层、电子阻挡层等由公知的有机材料所构成的层后的层叠结构的层,此外,亦可将有机层中的发光层设为由主体材料的种类分别不同的第一发光层和第二发光层的两层所构成者。

[0271] 如此,在有机层含有发光层以外的其他层(由发光层以外的有机材料所构成的层)

的情况下,这样的其他的层(空穴输送层、电子输送层、阳极缓冲层、空穴阻挡层、电子阻挡层、阴极缓冲层(由有机材料所形成的情况下的阴极缓冲层)等)的与金属电极相对的面的表面所形成的凹凸,在这些层的厚度为10nm以上的情况下,优选具有与在图1和图10所示的实施方式中说明的空穴输送层、发光层、电子输送层的表面所形成的凹凸同样的特性。再有,在这样的有机层未满足10nm的情况下,层的厚度薄,基本上由蒸镀法、溅射法等来层叠下,可充分地维持该层叠的对象物(被层叠物)的表面所形成的凹凸形状的特性来层叠,有层叠时凹凸形状的特性的变化的比例低的倾向,因此在本发明中,在有机层中的各层的厚度为10nm以上的情况下,以具有与在图1和图10所示的实施方式中说明的空穴输送层、发光层、电子输送层的表面所形成的凹凸同样的特性的情形作为合适的条件。另外,在本发明中,有机层中的全部的层(不论这些层的厚度,全部的层)的与金属电极相对的面的表面所形成的凹凸进一步优选具有与在图1和图10所示的实施方式中说明的空穴输送层、发光层、电子输送层的表面所形成的凹凸同样的特性。亦即,有机层中的厚度为10nm以上的各层(进一步优选为不论厚度,有机层中的全部的层)的与金属电极相对的面的表面所形成的凹凸均是凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )优选为15~100nm(进一步优选为15~50nm),另外,凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率优选为+15%~-15%。再有,这样的其他层的凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )和前述标准偏差的变化率的合适范围为与前述空穴输送层、发光层和电子输送层的凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )和前述标准偏差的变化率的合适范围同样的范围。另外,在这样的其他层中,出于达到前述范围的标准偏差( $\sigma$ )和标准偏差的变化率的观点,构成该层的材料优选为玻璃化转变温度( $T_g$ )为70°C~300°C的有机材料。通过使用以形成这样的其他层的材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )为70°C~300°C,从而能够更高效地形成具有对第一凹凸跟随性高的凹凸的层,由此可更高效地各层形成具有前述范围内的标准偏差( $\sigma$ )和标准偏差的变化率的凹凸。另外,这样的其他层的材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )的合适范围为与前述空穴输送层的材料同样的范围。另外,有机层中的全部的层的与金属电极相对的面的表面所形成的凹凸均优选具有与第一凹凸的特性(例如凹凸高度等)同样的特性。

[0272] 另外,本发明的有机EL元件的结构如上述般并无特别限制,优选地,前述有机层还具备空穴输送层和电子输送层且前述发光层是含有磷光材料和主体材料的层。如此,作为本发明的有机EL元件,优选例如是上述图1和图10所示般的实施方式的有机EL元件且发光层为含有磷光材料和主体材料的层。

[0273] 另外,作为本发明的有机EL元件的合适的其他实施方式的具体例,例如图11或图12所示那样,可以列举具有有机层13是由下述结构(B): (B)空穴输送层131/发光层132/空穴阻挡层134/电子输送层133来表示的层叠结构,且在有机层13与金属电极14之间还具备由金属类的材料所构成的阴极缓冲层(电子注入层:无机层)16的结构的有机EL元件。

[0274] 作为这样的空穴输送层131、发光层132、电子输送层133的材料,可适当利用在前述的图1所示的实施方式中说明者。

[0275] 另外,作为这样的空穴阻挡层134的构成材料,可适当利用公知的材料,例如可使用BCP( $T_g$ :83°C)等。另外,空穴阻挡层是指与在通常的有机EL元件使用的电子输送层结构上相同者,但由于其功能比电子输送功能更具有阻止从发光层露出至阴极侧的空穴的移动的功能因此取名为空穴阻挡层,亦可解释为一种电子输送层。通过利用这样的空穴阻挡层

134,可更高效率地进行发光。另外,如前述般,构成有机层的材料优选为70°C~300°C的有机材料,因此空穴阻挡层134的构成材料也优选为玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)为70°C~300°C的有机材料。

[0276] 另外,作为空穴阻挡层134的厚度,优选为1~50nm。另外,在制造这样的空穴阻挡层134的情况下,也优选以第一凹凸的形状得以维持的方式来层叠空穴阻挡层134。出于这样的观点,作为制造空穴阻挡层134的方法,优选采用蒸镀法、溅射法。

[0277] 作为由金属类的材料所构成的阴极缓冲层(电子注入层:无机层)16的材料,可使用氟化锂(LiF)、Li<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等金属氟化物, Ca、Ba、Cs等活性高的碱土金属等。再有,无机层是指无机材料(金属和有机金属络合物以外的金属化合物(金属的氧化物、氢氧化物、卤化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等))的含量为50质量%以上的层。由这样的金属类的材料所构成的阴极缓冲层16的厚度优选为0.1~10nm的范围。另外,在制造这样的阴极缓冲层16的情况下,也优选使这些各层得以维持第一凹凸的形状来分别层叠,作为这样的层叠方法,优选采用蒸镀法、溅射法。再有,由金属类的材料所构成的阴极缓冲层16由于其构成材料是由金属或金属化合物所构成的层且基本上薄的层,因此通过蒸镀法、溅射法等层叠,可充分维持形成于其层叠的对象物(被层叠物)的表面的凹凸形状的特性来层叠。另外,在由金属类的材料所构成的阴极缓冲层16中,形成于与金属电极相对的面的表面的凹凸,优选凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )为15~100nm(进一步优选15~50nm),且凹凸的深度分布的标准偏差相对于前述第一凹凸的深度分布的标准偏差的变化率优选为+15%~-15%。

[0278] 此外,作为本发明的有机EL元件的优选的其他实施方式,作为前述有机层还具备空穴输送层和电子输送层且前述发光层为含有磷光材料和主体材料的层的结构的有机EL元件,例如如图13或图14所示般,可列举具有有机层由下述结构(C):(C)空穴输送层131/第一发光层132(a)/第二发光层132(b)/电子输送层133来表示的层叠结构,且具备由金属类的材料所构成的阴极缓冲层16的有机EL元件。

[0279] 作为这样的第一发光层132(a)及第二发光层132(b),只要在发光层132(a)和(b)中分别主体材料的种类不同即可。作为可利用在这样的第一发光层132(a)及第二发光层132(b)的主体材料,可适当利用作为前述发光层的材料来说明者。再有,这样的两层的发光层的表面形状(凹凸)是分别具有与前述发光层132同样的特性者。

[0280] 另外,在图13和图14所示那样的层叠结构的有机EL元件中,优选在构成空穴输送层131的材料与第一发光层132(a)的主体材料利用相同种类的有机材料(例如可以列举将双方的材料设为TCTA的情形等),且在第二发光层132(b)的主体材料与构成电子输送层133的材料利用相同种类的有机材料(例如可以列举将双方的材料设为TPBi的情形等)。通过这样一边将发光层设为两层结构一边在构成空穴输送层131的材料与第一发光层132(a)的主体材料所使用材料利用相同种类的有机材料,且在第二发光层132(b)的主体材料与构成电子输送层133的材料所使用的材料利用相同种类的有机材料,从而空穴输送层131与发光层132(a)、以及电子输送层133与发光层132(b)的界面实质上消失,能够抑制能垒和界面的载流子迁移率的降低所造成效率的降低。再有,在利用磷光发光的有机EL元件中,若空穴积存于发光层与电子输送层之间(例如在具备空穴阻挡层的情况下为发光层与空穴阻挡层的界面),或电子积存于发光层与空穴输送层之间(例如在具备电子阻挡层的情况下为发光层与电子阻挡层的界面),则在此产生电子与空穴的复合,三重态激发态容易淬灭,衰减现象容

易产生。为了抑制这样的衰减现象并防止三重态激发态的淬灭,扩大载流子的复合区域,并且使发光层的界面等的电子与空穴的复合最小化(minimum化)是有效的。出于这样的观点,也优选在构成空穴输送层131的材料与第一发光层132(a)的主体材料所使用的材料利用相同种类的有机材料,且在第二发光层132(b)的主体材料与构成电子输送层133的材料所使用的材料利用相同种类的有机材料。

[0281] 另外,作为本发明的有机EL元件的其他实施方式,例如可以列举具有有机层13为以下述结构(D)~(K)表示的层叠构造的有机EL元件等。

[0282] (D)空穴输送层/电子阻挡层/发光层/电子输送层

[0283] (E)空穴输送层/电子阻挡层/发光层/空穴阻挡层/电子输送层

[0284] (F)阳极缓冲层(空穴注入层)/空穴输送层/电子阻挡层/发光层/电子输送层

[0285] (G)阳极缓冲层(空穴注入层)/空穴输送层/电子阻挡层/发光层/空穴阻挡层/电子输送层

[0286] (H)空穴输送层/电子阻挡层/发光层/电子输送层/由有机材料所构成的阴极缓冲层

[0287] (I)空穴输送层/电子阻挡层/发光层/空穴阻挡层/电子输送层/由有机材料所构成的阴极缓冲层

[0288] (J)阳极缓冲层(空穴注入层)/空穴输送层/电子阻挡层/发光层/电子输送层/由有机材料所构成的阴极缓冲层

[0289] (K)阳极缓冲层(空穴注入层)/空穴输送层/电子阻挡层/发光层/空穴阻挡层/电子输送层/由有机材料所构成的阴极缓冲层。

[0290] 作为这样的电子阻挡层的构成材料,可适当利用公知的材料,例如作为使用在电子阻挡层的材料,可列举TCTA或Irppz等。另外,电子阻挡层是指与在通常的有机EL元件使用的空穴输送层结构上相同,但由于其功能比空穴输送功能更具有阻止从发光层露出至阳极侧的空穴的移动的功能,因此取名为电子阻挡层,亦可解释为一种空穴输送层。再有,在发光层使用磷光材料的情况下,通过利用这样的电子阻挡层,可更高效率地使磷光发光。另外,作为这样的电子阻挡层的厚度,优选为1~50nm。在制造这样的电子阻挡层时优选以第一凹凸的形状得以维持的方式层叠,其层叠方法优选采用蒸镀法、溅射法。

[0291] 另外,作为这样的阳极缓冲层(空穴注入层)的材料,可适当利用公知的材料,例如可以列举铜酞菁蓝、PEDOT等有机材料。另外,作为这样的阳极缓冲层的厚度,优选为1~100nm。此外,在制造这样的阳极缓冲层时优选以第一凹凸的形状得以维持的方式来层叠,其层叠方法优选采用蒸镀法、溅射法。

[0292] 此外,阴极缓冲层亦可将Bphen、BCP、TBBPhen等有机材料与掺杂了碱金属化合物或碱金属、碱土金属化合物或碱土金属的有机化合物等共蒸镀而成为有机层。再有,此时所使用的有机材料优选T<sub>g</sub>为70°C~300°C的范围。另外,作为这样的阴极缓冲层的厚度,优选为1~50nm。在这样制造阴极缓冲层作为有机层之一时优选以第一凹凸的形状得以维持的方式层叠,且优选采用蒸镀法、溅射法作为其层叠方法。

[0293] [实施例]

[0294] 以下,基于实施例和比较例来更具体地说明本发明,但本发明并不限于以下的实施例。

[0295] 首先,说明在各实施例和比较例所得到的有机EL元件的各层形成的凹凸形状的特性的测定方法。

[0296] <凹凸形状的特性的测定方法>

[0297] 在凹凸形状的测定方法时,首先,有关形成于衍射光栅的第一凹凸、透明电极的与金属电极相对的面(和与衍射光栅相对的面相反侧的面)所形成的凹凸、有机层的各层的与金属电极相对的面(和与衍射光栅相对的面相反侧的面)所形成的凹凸、金属电极的与有机层相对的面所形成的凹凸的凹凸形状,分别对于任意的 $3\mu\text{m}$ 正方(纵 $3\mu\text{m}$ 、横 $3\mu\text{m}$ )的测定区域,使用原子力显微镜(SII Nanotechnology公司制的带环境控制单元的扫描探针显微镜“NanonaviIII Station/E-sweep”)来进行下述的分析条件的分析:

[0298] 测定模式:动态力模式

[0299] 悬臂:SI-DF40(材质:Si, 杠杆宽: $40\mu\text{m}$ , 芯片前端的直径: $10\text{nm}$ )

[0300] 测定环境:大气中

[0301] 测定温度: $25^{\circ}\text{C}$

[0302] 得到与各凹凸形状相关的凹凸解析图像(SPM图像)。再有,金属电极的与有机层相对的面所形成的凹凸的凹凸形状,在所得到的有机EL元件的金属电极的外表面贴附粘接胶带(Sumitomo3M Limited制的商品名“Scotch修补粘接胶带”等)之后,在大气氛围,室温( $25^{\circ}\text{C}$ )条件下,利用该粘接胶带来从有机层仅剥离金属电极,以SPM图像来评价该粘接胶带上金属电极表面。

[0303] 其次,利用各凹凸形状的SPM图像,求得有关测定区域内的65536点(纵256点 $\times$ 横256点)的测定点,全部测定点之中与透明支撑基板10的表面相距的高度最高的测定点,以包含这样的测定点且与透明支撑基板10的表面平行的面作为基准面(水平面),以与该基准面相距的深度的值(从前述测定点的与透明支撑基板10相距的高度的值减去各测定点的与透明支撑基板10相距的高度后的差分)作为凹凸深度的数据,由测定装置(例如SII Nanotechnology公司制的制品名“E-sweep”)中的软件来自动地计算而求得。然后,基于这样的凹凸深度的数据来计算上述式(I)和(II),求得各凹凸的深度分布的平均值( $m$ )以及各凹凸的深度分布的标准偏差( $\sigma$ )。另外,基于这样的凹凸深度的数据,也求得凹凸的深度分布的中央值( $M$ )、尖度( $k$ )。再有,凹凸的深度分布的中央值( $M$ )和尖度( $k$ )的测定方法通过采用与前述的衍射光栅11的凹凸的深度分布的中央值( $M$ )和尖度( $k$ )的测定方法同样的方法来求得。

[0304] 另外,利用所得到的衍射光栅的凹凸形状(第一凹凸的形状)的SPM图像来对SPM图像实施包含1次斜度修正的平坦处理之后,实施二维快速傅利叶变换处理,由此得到傅利叶变换图像。然后,基于这样的凹凸解析图像和傅利叶变换图像,来测定衍射光栅的凹凸的平均高度、凹凸的平均间距、傅利叶变换图像的模样。另外,衍射光栅的凹凸的平均高度和凹凸的平均间距为100点凹凸的高度和距离的平均值。

[0305] (实施例1)

[0306] 如以下所述,制造具有图11所示的结构(按透明支撑基板10/衍射光栅11/透明电极12/空穴输送层131/发光层132/空穴阻挡层134/电子输送层133/阴极缓冲层16/金属电极14的顺序层叠的结构)的有机EL元件。

[0307] <衍射光栅形成用的母模(模件)的调制工序>

[0308] 首先,就利用母模(模件)的调制工序的嵌段共聚物(A)进行说明。

[0309] [嵌段共聚物(A)]

[0310] PS与PMMA的嵌段共聚物(Polymer Source社制);

[0311] PS链段的 $M_n=868,000$ ;

[0312] PMMA链段的 $M_n=857,000$ ;

[0313] 嵌段共聚物的 $M_n=1,725,000$ ;

[0314] PS链段与PMMA链段的体积比(PS:PMMA)=53:47;

[0315] 分子量分布( $M_w/M_n$ )=1.30;

[0316] PS链段的 $T_g=96^\circ\text{C}$ ;

[0317] PMMA链段的 $T_g=110^\circ\text{C}$ 。

[0318] 作为这样的嵌段共聚物(A),利用具有作为第1聚合物链段的聚苯乙烯(以下适当简称为“PS”)、以及作为第2聚合物链段的聚甲基丙烯酸甲酯(以下适当简称为“PMMA”)的Polymer Source社制的嵌段共聚物。另外,嵌段共聚物(A)中的第1和第2聚合物链段的体积比(第1聚合物链段:第2聚合物链段)算出为聚苯乙烯的密度为 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ ,聚甲基丙烯酸甲酯的密度为 $1.19\text{g}/\text{cm}^3$ 者。聚合物链段或聚合物的数均分子量( $M_n$ )和重均分子量( $M_w$ )使用溶胶渗透色谱仪(Tosoh Corporation制,型号“GPC-8020”,串联连接了TSK-GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000和SuperH4000者)来测定。聚合物链段的玻璃转移点( $T_g$ )利用示差扫描热量计(Perkin-Elmer社制,制品名“DSC7”),针对 $0\sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度,一边升温一边测定。聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的溶解度参数是分别为9.0和9.3(参照化学便览应用编改定2版)。

[0319] 其次,就在实施例1所采用的衍射光栅形成用的母模(模件)的调制工序进行说明。亦即,首先,在150mg的嵌段共聚物(A)、以及作为聚环氧乙烷的38mg的东京化成制聚乙二醇4,000( $M_w=3000$ 、 $M_w/M_n=1.10$ )中,以总量为10g的方式加入甲苯并溶解后,以孔径 $0.5\mu\text{m}$ 的薄膜过滤器过滤,得到嵌段共聚物溶液。其次,在作为基材的聚苯硫醚薄膜(东丽(株)制的商品名“TORERINA”)上,通过旋涂来以 $200\sim 250\text{nm}$ 的膜厚涂布这样得到的嵌段共聚物溶液。这样的旋涂在以旋转速度500rpm进行10秒之后,接着以800rpm进行30秒。然后,将由旋涂涂布的薄膜在室温下放置10分钟来干燥。

[0320] 其次,在 $170^\circ\text{C}$ 的烘箱中,将形成有薄膜的基材加热5小时(第1加热工序)。得知在这样加热后的薄膜的表面观察到有凹凸,构成薄膜的嵌段共聚物会微层分离。再有,由透过型电子显微镜(TEM)(日立社制H-7100FA)来观察薄膜的截面后,从该截面的影像也确认微层分离。

[0321] 其次,如以下所述蚀刻处理第一加热工序后的薄膜,并从基材上的嵌段共聚物的层来选择性地分解除去PMMA。在这样的分解除去工序中,首先,使用高压水银灯,以 $30\text{J}/\text{cm}^2$ 的照射强度来对前述薄膜照射紫外线。其次,将前述薄膜浸渍于醋酸中而选择性地分解除去PMMA,并用离子交换水来洗净后干燥。另外,通过这样的分解除去工序,比由上述第一加热处理来出现于薄膜表面的凹凸明显更深的凹凸图案形成于基材上的情形在透过型电子显微镜(TEM)的测定下被确认。

[0322] 其次,对于形成有由蚀刻处理所形成的凹凸图案的基材,在 $140^\circ\text{C}$ 的烘箱中实施1小时的加热处理(第2加热工序)。通过这样的第2加热工序,凸部的侧面会变得更平滑,变形

为所谓的山形构造的情形在透过型电子显微镜(TEM)的测定下被确认。

[0323] 其次,在第2加热工序后的形成有凹凸图案的薄膜的表面,藉由溅射来形成10nm的薄镍层作为电流种子层。接着,将带形成有这样的镍层的薄膜的基材放入氨基磺酸镍浴中,在温度50℃下进行电铸(最大电流密度0.05A/cm<sup>2</sup>)处理而使镍析出至厚度250μm为止,在所述镍层(种子层)上形成电镀层(金属层)。从带形成有前述凹凸图案的薄膜的基材机械性地剥离这样形成的镍电铸体(在作为种子层的镍层上层叠有作为电镀层的镍层者)。接着,将这样从基材剥离的镍电铸体浸渍于日本Cee-Bee化学株式会社制CHEM-SOL2303中,在50℃下一边搅拌2小时一边洗净。其后,通过重复3次在镍电铸体涂布丙烯类UV硬化树脂而硬化并进行剥离,从而除去附着于电铸体的表面的聚合物成分,得到在表面形成有凹凸的由镍电铸体所构成的衍射光栅形成用的模件(M-1)。由扫型电子显微镜(FE-SEM:日立制作所社制S4800)观察这样得到的衍射光栅形成用的模件(M-1)的截面后,得知镍电铸体的凹凸呈平滑且凸部呈平滑的山形形状。

[0324] 其次,将这样的衍射光栅形成用的模件(M-1)浸于大金化成成品贩卖社制HD-2101TH约1分钟,干燥后,静置一晚。然后,隔日,将衍射光栅形成用的模件(M-1)浸渍于大金化成成品贩卖社制HDTH中进行约1分钟的超音波处理洗净。如此在衍射光栅形成用的第一模件(M-1)的表面实施脱模处理。

[0325] 其次,使用衍射光栅形成用的第一模件(M-1)来制造衍射光栅形成用的第二模件(M-2)。亦即,在PET基板(东洋纺制、COSMOSHINE A-4100)上涂布氟类UV硬化性树脂(旭硝子株式会社制的商品名“NIF”),按压镍制的第一模件(M-1)之后,以600mJ/cm<sup>2</sup>照射紫外线而使氟类UV硬化性树脂硬化,其后,剥离第一模件(M-1)。这样得到转印了第一模件(M-1)的表面形状的由UV硬化树脂薄膜所构成的衍射光栅形成用的第二模件(M-2)。转印了表面形状的UV硬化树脂的厚度为1μm。

[0326] <衍射光栅形成工序>

[0327] 利用前述的“第二模件(M-2)”,在玻璃基板(透明支撑基板10)上制造由硬化树脂所构成衍射光栅11。在这样的衍射光栅11的制造时,首先,准备厚度0.7mm的玻璃基板(Soda-Lime制)作为透明支撑基板10,在该玻璃板的一个面涂布氟类UV硬化性树脂(旭硝子株式会社制的商品名“NIF”)。其次,一边对前述氟类UV硬化性树脂的涂膜的表面按压第二模件(M-2),一边在600mJ/cm<sup>2</sup>的条件下照射紫外线,由此使氟类UV硬化性树脂硬化。如此,氟类UV硬化性树脂硬化后,从玻璃基板剥离PET基板。如此在玻璃基板上层叠具有转印了第二模件(M-2)的表面形状的第一凹凸形状的由硬化树脂所构成的衍射光栅(凹凸层)。具有第一凹凸形状的硬化树脂层(凹凸层)的厚度为1μm。

[0328] 将这样得到的衍射光栅的傅利叶变换图像显示于图15。由图15所示的傅利叶变换图像明显确认,傅利叶变换图像显示以波数的绝对值为0μm<sup>-1</sup>的原点作为大致中心的圆状的模样,且前述圆状的模样在波数的绝对值为10μm<sup>-1</sup>以下的范围内的区域内存在构成傅利叶变换图像的全部辉点之中的90%以上的辉点。

[0329] 另外,将从衍射光栅的表面的凹凸解析图像所求得凹凸深度的分布的平均值(m)、凹凸深度的分布的标准偏差(σ)、衍射光栅的凹凸的平均高度、凹凸的平均间距、凹凸深度的分布的中央值(M)、以及凹凸的尖度(k)记载于下面。再有,测定方法为如前述般。

[0330] 凹凸深度的分布的平均值(m):50.3nm

[0331] 凹凸深度的分布的标准偏差( $\sigma$ ):19.3nm

[0332] 衍射光栅的凹凸的平均高度:71.5nm

[0333] 凹凸的平均间距:375nm

[0334] 凹凸深度的分布的中央值(M):49.6

[0335] 凹凸的尖度(k):-0.15。

[0336] <有机EL元件形成工序1>

[0337] 其次,使用前述般得到的层叠有衍射光栅的玻璃基板,在前述玻璃基板上的衍射光栅的表面上,以形成于衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式分别层叠透明电极[ITO,厚度:120nm]、空穴输送层[ $\alpha$ -NPD(N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺,Tg:95°C),厚度:65nm]、发光层[在TCTA(4,4',4''-三(咔唑-9-基)-三苯基胺,Tg:149°C)含有7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>络合物(三(2-苯基吡啶基)铱(III))的层,厚度:30nm]、空穴阻挡层(空穴嵌段层)[BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-二氮杂菲,Tg:83°C),厚度:5nm]、电子输送层[Alq<sub>3</sub>(8-羟基喹啉铝,Tg:175°C),厚度:60nm]、由金属类材料所构成的阴极缓冲层[氟化锂(LiF),厚度:1.5nm,无机层]以及金属电极[铝,厚度:50nm],得到按玻璃基板/衍射光栅/透明电极/空穴输送层/发光层/空穴阻挡层/电子输送层/由金属类材料所构成的阴极缓冲层(无机层)/金属电极的顺序以发光像素的尺寸和面积分别为纵3mm×横3mm,9mm<sup>2</sup>的方式层叠的有机EL元件用的层叠体。再有,各层的层叠工序如下般。亦即,首先,透明电极以溅射法层叠。另外,透明电极在成膜后,暴露于氧等离子体,提高功函数(自由基处理)。另外,空穴输送层由真空蒸镀法层叠。此外,发光层使用TCTA和Ir(ppy)<sub>3</sub>,一边以层中的Ir(ppy)<sub>3</sub>的导入量为7质量%的方式调整,一边以共蒸镀法层叠。另外,空穴阻挡层(空穴嵌段层)、电子输送层、阴极缓冲层(氟化锂层)和金属电极分别由真空蒸镀法层叠。另外,在这以后的所有实施例、比较例中,发光像素的尺寸和面积也是纵3mm×横3mm,9mm<sup>2</sup>。在这样层叠各层时,在形成透明电极、空穴输送层、发光层、电子输送层的各层之后,分别测定和这些层的与衍射光栅相对的面相反侧的面的凹凸形状的特性,分别求得各层的凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )、以及各层的凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面上第一凹凸的标准偏差的变化率。另外,金属电极的与衍射光栅相对的面凹凸的特性在如上述般元件的形成后,藉由粘接胶带来从有机层剥离金属电极,并利用该粘接胶带上的金属电极的表面的SPM图像来评价。再有,各层的凹凸深度的标准偏差的变化率通过计算下述式:[变化率]= $\{([各层的凹凸的深度分布的标准偏差]-[第一凹凸的深度分布的标准偏差])/[第一凹凸的深度分布的标准偏差]\} \times 100$ 来求得。将所得到的值表示于表1。

[0338] [表1]

[0339]



	凹凸深度的标准偏差 (单位: nm)	各层的凹凸深度的 标准偏差相对于第 一凹凸的标准偏差 的变化率
衍射光栅 (第一凹凸)	19.32	—
透明电极 (ITO)	20.25	4.8%
空穴输送层 ( $\alpha$ -NPD)	19.27	-0.3%
发光层 (TCTA:Ir(ppy) <sub>3</sub> )	20.18	4.5%
电子输送层 (Alq <sub>3</sub> )	19.08	-1.2%
金属电极 (Al:与衍射光栅相对 的面的第二凹凸)	19.21	-0.6%

[0340] 由表1所示的结果确认,在实施例1所得到的有机EL元件中,透明电极、空穴输送层、发光层、电子输送层的各层的和与衍射光栅相对的面相反侧的面的凹凸形状、金属电极的与衍射光栅相对的面凹凸形状均是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且各层的凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率均在+15%~-15%的范围内,这些各层的膜厚均匀性非常高。由这样的结果得知,在实施例1所得到的有机EL元件满足前述的条件(A)~(C)。

[0341] 另外,将在实施例1所得到的有机EL元件的截面的透射电子显微镜(TEM)的影像显示于图16~17。由图16和17所示的结果确认,在实施例1所得到的有机EL元件中,各层的凹凸均对形成于衍射光栅的表面的第一凹凸跟随性充分高,电极间的膜厚均匀性非常高。再有,在这样的截面的透射电子显微镜(TEM)的测定中,制造70nm厚的试验片(超薄切片)作为测定试样来利用。

[0342] 另外,在这样的截面测定时,分别测定任意2点有机层中的各层(空穴输送层、发光层、空穴阻挡层、电子输送层)和有机层全体的凹部间的厚度和凸部间的厚度(图16中由白色箭号所示的部分为有机层全体的凹部间的厚度,图17中由白色箭号所示的部分为有机层全体的凸部间的厚度),并测定各层的凹部间的厚度的平均值相对于各层的凸部间的厚度的平均值的比( $[\text{凹部间的厚度的平均值}]/[\text{凸部间的厚度的平均值}]$ )。将所得到的结果表示于表2。

[0343] [表2]

[0344]

	[凹部间的厚度的平均值][凸部间的厚度的平均值]
电子输送层 (Alq <sub>3</sub> )	1.06
空穴阻止层 (BCP)	1.18
发光层 (TCTA:Ir(ppy) <sub>3</sub> )	1.18
空穴输送层 (α-NPD)	0.97
有机层全体	1.05

[0345] 由表2所示的结果也明显确认,在实施例1所得到的有机EL元件中,有机层的各层和全体的膜厚均匀性非常高。

[0346] (比较例1)

[0347] 采用与在实施例1所采用的衍射光栅形成工序同样的方法,在玻璃基板上制造衍射光栅(凹凸层)。其次,除了将发光层的主体材料从TCTA(Tg:149°C)变更成CBP(4,4'-N,N'-二吡啶-联苯、Tg:65°C)以外,与实施例1同样地得到按玻璃基板/衍射光栅/透明电极(ITO)/空穴输送层(α-NPD)/发光层(CBP:7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>)/空穴阻挡层(BCP)/电子输送层(Alq<sub>3</sub>)/由金属类材料所构成的阴极缓冲层(LiF:无机层)/金属电极(A1)的顺序层叠的有机EL元件用的层叠体。

[0348] 确认这样在比较例1所得到的衍射光栅的傅利叶变换图像与实施例1同样地显示以波数的绝对值为0μm<sup>-1</sup>的原点作为大致中心的圆状的模样,且前述圆状的模样在波数的绝对值为10μm<sup>-1</sup>以下的范围内的区域内存在构成傅利叶变换图像的全部辉点之中的90%以上的辉点。另外,在比较例1所得到的衍射光栅,制造方法是与在实施例1所采用的方法相同的方法,凹凸深度的分布的平均值(m)、凹凸深度的分布的标准偏差(σ)、衍射光栅的凹凸的平均高度、凹凸的平均间距、凹凸深度的分布的中央值(M)、以及凹凸的尖度(k)等的特性也具有与实施例1同样的特性。

[0349] 另外,在比较例1中,在层叠各层时,在形成透明电极、空穴输送层、发光层、电子输送层的各层之后,分别测定这些层的和与衍射光栅相对的面相反侧的面的凹凸形状的特性,分别求得各层的凹凸深度的标准偏差(σ)、以及各层的凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面上的第一凹凸的标准偏差的变化率。另外,与实施例1同样地,也求得金属电极的与衍射光栅相对的面凹凸深度的标准偏差(σ)以及各层的凹凸深度的标准偏差

相对于形成于衍射光栅的表面的第一凹凸的标准偏差的变化率。将所得到的结果表示于表3。

[0350] [表3]

[0351]

	凹凸深度的标准偏差 (单位: nm)	各层的凹凸深度的 标准偏差相对于第 一凹凸的标准偏差 的变化率
衍射光栅 (第一凹凸)	19.32	—
透明电极 (ITO)	20.25	4.8%
空穴输送层 ( $\alpha$ -NPD)	19.27	-0.3%
发光层 (CBP: Ir(ppy) <sub>3</sub> )	14.68	-24.0%
电子输送层 (Alq <sub>3</sub> )	13.41	-30.6%
金属电极 (Al: 与衍射光栅相对 的面的第二凹凸)	13.35	-30.9%

[0352] 由表3所示的结果确认,在比较例1所得到的有机EL元件中,发光层的凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )为15~100nm的范围外,并且发光层的凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率为-24.0%,在发光层中,对第一凹凸的跟随性降低。另外,在发光层的层叠后层叠的电子输送层、金属电极中,亦由这些层的标准偏差( $\sigma$ )的值或这些层的凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率的值得知起因于发光层中凹凸构造变化而对第一凹凸的跟随性降低。由这样的结果确认,在比较例1中,在发光层(CBP)中,材料多堆积于凹部,凹凸形状被平滑化而钝化,凹部的深度变浅。

[0353] 另外,与实施例1同样,进行在比较例1所得到的有机EL元件的截面测定。将在比较例1所得到的有机EL元件的截面的透射电子显微镜(TEM)的影像显示于图18。由图18所示的结果明显得知,在比较例1所得到的有机EL元件中,有机层中,对形成于衍射光栅的表面的第一凹凸的跟随性降低,与在实施例1所得到的有机EL元件相比较,电极间的膜厚的均匀性低。亦即,由图16~17与图18的对比得知,将实施例1所得到的有机EL元件与比较例1所得到的有机EL元件的各层的膜厚的均匀性进行比较的情况下,在实施例1所得到的有机EL元件

具有更高的均匀性。另外,由图16~17与图18的对比亦可知,在比较例1所得到的有机EL元件中凹部间的厚度变厚,有机层中产生凹凸的平滑化,凹部变浅(凹凸变钝)。

[0354] 另外,在这样的截面测定时,分别测定任意2点有机层中的各层(空穴输送层、发光层、空穴阻挡层、电子输送层)和有机层全体的凹部间的厚度和凸部间的厚度(由图18中的白色箭号所示的部分的厚度),测定各层的凹部间的厚度的平均值相对于各层的凸部间的厚度的平均值的比([凹部间的厚度的平均值]/[凸部间的厚度的平均值])。将所得到的结果表示于表4。

[0355] [表4]

[0356]

	[凹部间的厚度的平均值]/[凸部间的厚度的平均值]
电子输送层 (Alq <sub>3</sub> )	1.09
空穴阻挡层 (BCP)	0.98
发光层 (CBP:Ir(ppy) <sub>3</sub> )	1.62
空穴输送层 (α-NPD)	0.97
有机层全体	1.22

[0357] 由表2和表4所示的结果亦明显得知,与在实施例1所得到的有机EL元件相比较,在比较例1所得到的有机EL元件,有机层的各层和有机层全体的膜厚的均匀性不够充分。在这样的结果中,得知特别是若考虑发光层中凹凸的厚度的平均值的比为1.62倍,则在利用Tg比70°C更低的材料(CBP、Tg:65°C)作为层的构成材料的情况下,凹凸的跟随性会降低。

[0358] (比较例2)

[0359] 除了不形成衍射光栅并在有机EL元件形成工序中取代使用层叠有衍射光栅的玻璃基板而照原样地使用玻璃基板以外,与实施例1同样地得到按玻璃基板/透明电极(ITO)/空穴输送层(α-NPD)/发光层(TCTA:7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>)/空穴阻挡层(BCP)/电子输送层(Alq<sub>3</sub>)/由金属类材料所构成的阴极缓冲层(LiF)/金属电极(Al)的顺序层叠的有机EL元件用的层叠体。

[0360] (比较例3)

[0361] 除了不形成衍射光栅并在有机EL元件形成工序中取代层叠有衍射光栅的玻璃基板而照原样地使用玻璃基板以外,与比较例1同样地得到按玻璃基板/透明电极(ITO)/空穴输送层(α-NPD)/发光层(CBP:7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>)/空穴阻挡层(BCP)/电子输送层(Alq<sub>3</sub>)/由金属类材料所构成的阴极缓冲层(LiF)/金属电极(Al)的顺序层叠的有机EL元件用的层叠体。

[0362] [在实施例1和比较例1~3所得到的有机EL元件的发光效率的测定]

[0363] 用以下的方法来测定在实施例1和比较例1~3所得到的有机EL元件的发光效率。亦即,对有机EL元件施加电压,以施加测定器(ADVANTEST CORPORATION制、型号:R6244)来测定施加电压(V:单位V)和流动于有机EL元件的电流(I:单位A),且以全光束测定装置(Spectra Co-op CORPORATION制、Solid LambdaCCD UV-NIR)来测定全光束(L:单位lm)。基于这样得到的施加电压(V)、电流(I)和全光束(L)的测定值,就正面辉度(L')1000cd/m<sup>2</sup>时的电流效率(CE、单位:cd/A)利用下述计算式(F2)来算出,就正面辉度(L')1000cd/m<sup>2</sup>时的功率效率(PE、单位:Lm/W)利用下述计算式(F3)来算出。再有,正面辉度(L':单位cd/m<sup>2</sup>)通过假定元件发光的角度分布为朗伯分布,由式(F1)来从发光元件面积(S:单位m<sup>2</sup>)的值和全光束(L:单位lm)的值换算来求得。

[0364] (发光辉度L')=L/π/S···(F1)

[0365] (电流效率)=(L'/I)···(F2)

[0366] (功率效率)=(L/I/V)···(F3)

[0367] 这样的发光效率的测定结果之中,首先,将在实施例1和比较例2所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)表示于表5。另外,在实施例1和比较例2所得到的有机EL元件虽然在衍射光栅的有无方面和各层的凹凸构造的有无方面结构不同,但其他层的层叠结构和构成各层的材料分别相同。另外,计算在实施例1所得到的有机EL元件(使用玻璃基板/衍射光栅)的电流效率(CE)和功率效率(PE)相对于在比较例2所得到的有机EL元件(使用素玻璃)的电流效率(CE)和功率效率(PE)提升的比例(倍率)的结果也一并表示于表5。

[0368] [表5]

[0369]

	实施例1 (有衍射光栅)	比较例2 (无衍射光栅)
电流效率 (CE)	42.7	35.6
功率效率 (PE)	29.5	20.8
电流效率 (CE) 的提升倍率 ([实施例1] / [比较例2])	1.20倍	—
功率效率 (PE) 的提升倍率 ([实施例1] / [比较例2])	1.42倍	—

[0370] 由表5所示的结果明显确认,若将在实施例1所得到的有机EL元件与在比较例2所得到的有机EL元件进行对比,则通过利用衍射光栅,发光效率充分提升。

[0371] 其次,将在比较例1和比较例3所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)表示于表6。另外,在比较例1和比较例3所得到的有机EL元件虽然在衍射光栅的有无方面和各层的凹凸构造有无的方面结构不同,其他层的层叠结构及构成各层的材料分别为相

同。另外,计算在比较例1所得到的有机EL元件(使用玻璃基板/衍射光栅)的电流效率(CE)和功率效率(PE)相对于在比较例3所得到的有机EL元件(使用素玻璃)的电流效率(CE)和功率效率(PE)提升的比例(倍率)的结果也一并表示于表6。

[0372] [表6]

[0373]

	比较例 1 ( 有衍射光栅 )	比较例 3 ( 无衍射光栅 )
电流效率 (CE)	54.1	51.6
功率效率 (PE)	31.2	24.9
电流效率 (CE) 的提升倍率 (【比较例 1】 / 【比较例 3】)	1.05 倍	—
功率效率 (PE) 的提升倍率 (【比较例 1】 / 【比较例 3】)	1.25 倍	—

[0374] 由表6所示的结果明显确认,若将在比较例1所得到的有机EL元件与在比较例3所得到的有机EL元件进行对比,则通过利用衍射光栅,发光效率提升。

[0375] 另外,由表5和表6所示的结果确认,若在实施例1和比较例1来比较通过对于仅使用素玻璃作为基板的有机EL元件使用衍射光栅而提升的电流效率(CE)和功率效率(PE)的倍率的值,则在实施例1所得到的有机EL元件中通过利用衍射光栅,与未利用衍射光栅的情形(比较例2)相比较,电流效率(CE)提升1.20倍,相对而言,在比较例1所得到的有机EL元件中通过利用衍射光栅而提升的电流效率(CE)的倍率为1.05倍,在实施例1所得到的有机EL元件中电流效率以更充分高的水准提升。另外,在实施例1所得到的有机EL元件中通过利用衍射光栅,与未利用衍射光栅的情形(比较例2)相比较,功率效率(PE)提升1.42倍,相对而言,在比较例1所得到的有机EL元件中通过利用衍射光栅来提升的功率效率(PE)的倍率为1.25倍,在实施例1所得到的有机EL元件中功率效率以更充分高的水准提升。这样确认在实施例1所得到的有机EL元件中电流效率(CE)和功率效率(PE)更高水准地充分提升,能够更充分地提升发光效率。

[0376] 由在这样的实施例1所得到的有机EL元件与在比较例1所得到的有机EL元件的对比结果得知,在实施例1所得到的有机EL元件中,形成于金属电极的第二凹凸其凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率在+15%~-15%的范围内,与比较例1相比,形成于金属电极的第二凹凸对第一凹凸的形状的跟随性更高,因此衍射光栅与金属电极之间的层全体的膜厚的均匀性更高,电流效率(CE)和功率效率(PE)更充分地提升,能够更高水准提升发光效率。另外,在实施例1中,如前述般,形成于透明电极、空穴输送层、发光层、电子输送层的各层的凹凸(形成于和与衍射光栅相对的面相反侧的面的表面的凹凸)、以及形成于金属电极的与衍射光栅相对的面凹凸均是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内

(进一步在15~50nm的范围内),且凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率在+15%~-15%的范围内,各层分别对第一凹凸的形状的跟随性充分高,各层的膜厚的均匀性充分高。

[0377] 另外,由实施例1和比较例1的对比结果得知,通过具备形成有对第一凹凸的跟随性高的第二凹凸的金属电极的有机EL元件(满足上述条件(A)~(C)的有机EL元件),从而可更高水准地提升发光效率。亦即,若考虑在实施例1与比较例1仅发光层的主体材料的种类不同,其他的结构基本上相同,则即使利用满足条件(A)的衍射光栅,在元件不满足条件(B)和(C)的情况下,发光效率的提升的效果也不一定充分,通过满足全部上述条件(A)~(C),可更高水准地稳定得到发光效率提升的效果。

[0378] (实施例2)

[0379] 采用与在实施例1所采用的衍射光栅形成工序同样的方法来在玻璃基板上制造衍射光栅(凹凸层)。其次,除了取代实施有机EL元件形成工序1,而实施后述的有机EL元件形成工序2以外,与实施例1同样地在玻璃基板上形成衍射光栅之后,制造具有图13所示那样的结构(按透明支撑基板10/衍射光栅11/透明电极12/空穴输送层131/第一发光层132(a)/第二发光层132(b)/电子输送层133/阴极缓冲层16/金属电极14的顺序层叠的结构)的有机EL元件。

[0380] 另外,确认在实施例2所得到的衍射光栅的傅利叶变换图像与实施例1同样地显示以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状的模样,且前述圆状的模样在波数的绝对值为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内存在构成傅利叶变换图像的全部辉点之中的90%以上的辉点。另外,在实施例2所得到的衍射光栅其制造方法是与在实施例1所采用的方法相同的方法,凹凸深度的分布的平均值(m)、凹凸深度的分布的标准偏差( $\sigma$ )、衍射光栅的凹凸的平均高度、凹凸的平均间距、凹凸深度的分布的中央值(M)、以及凹凸的尖度(k)等的特性也具有与实施例1同样的特性。

[0381] <有机EL元件形成工序2>

[0382] 使用层叠有前述衍射光栅的玻璃基板,在所述玻璃基板上的衍射光栅的表面上,以形成于衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式分别层叠透明电极[ITO,厚度:120nm]、空穴输送层[TCTA( $T_g$ :149°C),厚度:35nm]、第一发光层[在TCTA( $T_g$ :149°C)含有7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>的层,厚度:15nm]、第二发光层[在TPBi(1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑)苯, $T_g$ :124°C)含有7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>的层,厚度:15nm]、电子输送层[TPBi( $T_g$ :124°C),厚度:50nm]、由金属类材料所构成的阴极缓冲层[氟化锂(LiF),厚度:1.5nm]以及金属电极[铝,厚度:50nm],得到按玻璃基板/衍射光栅/透明电极/空穴输送层/第一发光层/第二发光层/电子输送层/由金属类材料所构成的阴极缓冲层(无机层)/金属电极的顺序层叠的有机EL元件用的层叠体(元件中,有机层是空穴输送层/第一发光层/第二发光层/电子输送层的层叠结构)。另外,各层的层叠工序如以下般。亦即,首先,透明电极以溅射法层叠。另外,透明电极在成膜后,暴露于氧等离子体,提高功函数(自由基处理)。另外,空穴输送层由真空蒸镀法层叠。此外,第一发光层使用TCTA和Ir(ppy)<sub>3</sub>,一边以层中的Ir(ppy)<sub>3</sub>的导入量为7质量%的方式进行调整,一边以共蒸镀法层叠。另外,第二发光层使用TPBi和Ir(ppy)<sub>3</sub>,一边以层中的Ir(ppy)<sub>3</sub>的导入量为7质量%进行调整,一边以共蒸镀法层叠。另外,电子输送层、阴极缓冲层(氟化锂层)和金属电极分别由真空蒸镀法层叠。在这样层叠各层时,在形

成透明电极、空穴输送层、第一发光层、第二发光层、电子输送层的各层之后,分别测定这些层的和与衍射光栅相对的面相反侧的面的凹凸形状的特性,并分别求得各层的凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )以及各层的凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面上的第一凹凸的标准偏差的变化率。另外,与实施例1同样地也求得金属电极的与衍射光栅相对的面上的凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )以及凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面上的第一凹凸的标准偏差的变化率。再有,各层的凹凸深度的标准偏差的变化率通过计算下述式:[变化率]= $\{([各层的凹凸的深度分布的标准偏差]-[第一凹凸的深度分布的标准偏差])/[第一凹凸的深度分布的标准偏差]\} \times 100$ 来求得。将得到的值表示于表7。

[0383] [表7]

[0384]

	凹凸深度的标准偏差 (单位: nm)	各层的凹凸深度的 标准偏差相对于第 一凹凸的标准偏差 的变化率
衍射光栅 (第一凹凸)	19.32	—
透明电极 (ITO)	20.25	4.8%
空穴输送层 (TCTA)	20.12	4.1%
第一发光层 (TCTA:Ir(ppy) <sub>3</sub> )	19.18	-0.7%
第二发光层 (TPBi:Ir(ppy) <sub>3</sub> )	19.50	0.9%
电子输送层 (TPBi)	19.66	1.8%
金属电极 (Al:与衍射光栅相对 的面的第二凹凸)	19.54	1.1%

[0385] 由表7所示的结果明显确认,在实施例2所得到的有机EL元件中,在透明电极、空穴输送层、第一发光层、第二发光层、电子输送层的各层所形成的凹凸(在和与衍射光栅相对的面相反侧的面的表面所形成的凹凸)、以及在金属电极的与衍射光栅相对的面所形成的凹凸均是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ ) $\leq 100$ nm的范围内(进一步在 $\leq 50$ nm的范围内),且



各层的凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率均在+15%~-15%的范围内,各层的膜厚均匀性非常高。由这样的结果得知,在实施例2所得到的有机EL元件满足前述的条件(A)~(C)。

[0386] (比较例4)

[0387] 除了不形成衍射光栅并取代在有机EL元件形成工序2中使用层叠有衍射光栅的玻璃基板而照原样地使用玻璃基板以外,与实施例2同样地得到按玻璃基板/透明电极(ITO)/空穴输送层(TCTA)/第一发光层(TCTA:7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>)/第二发光层(TPBi:7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>)/电子输送层(TPBi)/由金属类材料所构成的阴极缓冲层(LiF)/金属电极(A1)的顺序层叠的有机EL元件用的层叠体。

[0388] [在实施例2和比较例4所得到的有机EL元件的发光效率的测定]

[0389] 与在前述的实施例1和比较例1~3所得到的有机EL元件的发光效率的测定时采用的方法同样地测定在实施例2和比较例4所得到的有机EL元件的发光效率,求得在实施例2和比较例4所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)。将得到的结果表示于表8。另外,计算在实施例2所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)相对于在比较例4所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)提升的比例(倍率)的结果也一并表示于表8。

[0390] [表8]

[0391]

	实施例 2 ( 有衍射光栅 )	比较例 4 ( 无衍射光栅 )
电流效率 (CE)	89.7	66.3
功率效率 (PE)	81.3	49.5
电流效率 (CE) 的提升倍率 ([实施例 2] / [比较例 4])	1.35 倍	—
功率效率 (PE) 的提升倍率 ([实施例 2] / [比较例 4])	1.64 倍	—

[0392] 由表8所示的结果亦明显确认,若将在实施例2所得到的有机EL元件与在比较例4所得到的有机EL元件进行对比,则通过利用衍射光栅,发光效率会充分地提升。另外,由表8所示的结果亦明显得知,在实施例2所得到的有机EL元件中,电流效率(CE)和功率效率(PE)的提升的比例充分高。

[0393] 此外,得知若将在实施例2所得到的有机EL元件与在比较例2所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)进行对比,则在实施例2所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)相对于在比较例2所得到的有机EL元件提升的比例(倍率)分别是电流效率(CE)为2.52倍,功率效率(PE)为3.91倍,从电流效率(CE)和功率效率(PE)相对于在比较例2所得到的有机EL元件提升的比例(倍率)为比实施例1更高的值的事实,确认通过将发

光层设为两层构造,发光效率进一步提升。

[0394] (实施例3)

[0395] 采用与在实施例1所采用的衍射光栅形成工序同样的方法来在玻璃基板上制造衍射光栅(凹凸层)。其次,除了取代实施有机EL元件形成工序1而实施后述的有机EL元件形成工序3以外,与实施例1同样地制造按透明支撑基板(玻璃基板)/衍射光栅/透明电极(ITO)/空穴输送层(TCTA)/发光层(TCTA:7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>)/电子输送层(TpBi)/由金属类材料所构成的阴极缓冲层(LiF)/金属电极(Al)的顺序层叠的结构有机EL元件。

[0396] 另外,确认在实施例3所得到的衍射光栅的傅利叶变换图像与实施例1同样地傅利叶变换图像显示以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状的模样,且前述圆状的模样在波数的绝对值为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内存在构成傅利叶变换图像的全部辉点之中的90%以上的辉点。另外,在实施例3所得到的衍射光栅其制造方法是与在实施例1所采用的方法相同的方法,凹凸深度的分布的平均值( $m$ )、凹凸深度的分布的标准偏差( $\sigma$ )、衍射光栅的凹凸的平均高度、凹凸的平均间距、凹凸深度的分布的中央值( $M$ )、以及凹凸的尖度( $k$ )等的特性也具有与实施例1同样的特性。

[0397] <有机EL元件形成工序3>

[0398] 使用层叠有前述衍射光栅的玻璃基板,在所述玻璃基板上的衍射光栅的表面上,以形成于衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式分别层叠透明电极[ITO,厚度:120nm]、空穴输送层[TCTA( $T_g$ :149°C),厚度:35nm]、发光层[在TCTA( $T_g$ :149°C)含有7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>的层,厚度:15nm]、电子输送层[TPBi( $T_g$ :124°C),厚度:65nm]、由金属类材料所构成的阴极缓冲层[氟化锂(LiF),厚度:1.5nm]以及金属电极[铝,厚度:50nm],得到按玻璃基板/衍射光栅/透明电极/空穴输送层/发光层/电子输送层/由金属类材料所构成的阴极缓冲层(无机层)/金属电极的顺序层叠的有机EL元件用的层叠体(元件中,有机层为空穴输送层/发光层/电子输送层的层叠结构)。再有,各层的层叠工序如以下般。亦即,首先,透明电极以溅射法层叠。另外,透明电极在成膜后,暴露于氧等离子体,提高功函数(自由基处理)。另外,空穴输送层由真空蒸镀法层叠。此外,发光层使用TCTA和Ir(ppy)<sub>3</sub>,一边以层中的Ir(ppy)<sub>3</sub>的导入量为7质量%进行调整,一边以共蒸镀法层叠。另外,电子输送层、阴极缓冲层(氟化锂层)以及金属电极分别由真空蒸镀法层叠。在这样层叠各层时,在形成透明电极、空穴输送层、发光层、电子输送层的各层之后,分别测定这些层的和与衍射光栅相对的面相反侧的面的凹凸形状的特性,并分别求得各层的凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )以及各层的凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面的第一凹凸的标准偏差的变化率。另外,也求得金属电极的与衍射光栅相对的面凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )以及凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面的第一凹凸的标准偏差的变化率。另外,各层的凹凸深度的标准偏差的变化率通过计算下述式:[变化率] = {[各层的凹凸的深度分布的标准偏差] - [第一凹凸的深度分布的标准偏差]} / [第一凹凸的深度分布的标准偏差]} × 100求得。将所得到的值表示于表9。

[0399] [表9]

[0400]

	凹凸深度的标准偏差 (单位: nm)	各层的凹凸深度的 标准偏差相对于第 一凹凸的标准偏差 的变化率
衍射光栅 (第一凹凸)	19.32	—
透明电极 (ITO)	20.25	4.8%
空穴输送层 (TCTA)	20.22	4.7%
发光层 (TCTA:Ir(pppy) <sub>3</sub> )	20.14	4.2%
电子输送层 (TPBi)	19.93	3.1%
金属电极 (Al:与衍射光栅相对 的面的第二凹凸)	20.02	3.6%

[0401] 由表9所示的结果明显得知,在实施例3所得到的有机EL元件中,在透明电极、空穴输送层、发光层、电子输送层的各层所形成的凹凸(在和与衍射光栅相对的面相反侧的面的表面所形成的凹凸)、以及在金属电极的与衍射光栅相对的面所形成的凹凸均是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且各层的凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率均在+15%~-15%的范围内,各层的膜厚均匀性非常高。由这样的结果得知,在实施例3所得到的有机EL元件满足前述的条件(A)~(C)。

[0402] (比较例5)

[0403] 除了不形成衍射光栅并在有机EL元件形成工序3中取代使用层叠有衍射光栅的玻璃基板而照原样地使用玻璃基板以外,与实施例3同样地得到按玻璃基板/透明电极(ITO)/空穴输送层(TCTA)/发光层(TCTA:7.0质量%的Ir(pppy)<sub>3</sub>)/电子输送层(TPBi)/由金属类材料所构成的阴极缓冲层(LiF)/金属电极(Al)的顺序层叠的有机EL元件用的层叠体。

[0404] [在实施例3和比较例5所得到的有机EL元件的发光效率的测定]

[0405] 与在所述的实施例1和比较例1~3所得到的有机EL元件的发光效率的测定时所采用的方法同样地测定在实施例3和比较例5所得到的有机EL元件的发光效率,并求得在实施例3和比较例5所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)。将所得到的结果表示

于表8。另外,计算在实施例3所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)相对于在比较例5所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)所提升的比例(倍率)的结果也一并表示于表10。

[0406] [表10]

[0407]

	实施例 3 ( 有衍射光栅 )	比较例 5 ( 无衍射光栅 )
电流效率 (CE)	67.7	43.5
功率效率 (PE)	59.0	31.0
电流效率 (CE) 的提升倍率 ( [实施例 3] / [比较例 5] )	1.56 倍	—
功率效率 (PE) 的提升倍率 ( [实施例 3] / [比较例 5] )	1.90 倍	—

[0408] 由表10所示的结果亦明显确认,若将在实施例3所得到的有机EL元件与在比较例5所得到的有机EL元件进行对比,则通过利用衍射光栅,发光效率充分地提升。另外,由表10所示的结果亦明显得知,在实施例3所得到的有机EL元件中,电流效率(CE)和功率效率(PE)的提升比例充分高。

[0409] 此外,得知若将在实施例3所得到的有机EL元件与在比较例2所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)进行对比,则计算在实施例3所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)相对于在比较例2所得到的有机EL元件提升的比例(倍率)分别电流效率(CE)为1.90倍,功率效率(PE)为2.84倍,出于电流效率(CE)和功率效率(PE)相对于在比较例2所得到的有机EL元件提升的比例(倍率)比实施例1更高的值的事实,确认通过在空穴输送层的材料和发光层的主体材料使用相同的材料(TCTA),发光效率进一步提升。

[0410] 由以上那样的实施例和比较例的结果也确认,通过利用满足条件(A)的衍射光栅,从而得到充分的衍射效果。另外,得知在形成磷光材料以外的有机层的各层的有机材料的玻璃化转变温度均为70°C以上的实施例1~3所得到的有机EL元件中,在有机层中的各层的与金属电极相对的面的表面所形成的凹凸均是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率在+15%~-15%的范围内,各层的膜厚均匀性非常高(另外,在实施例1中,虽未针对空穴阻挡层(厚度:5nm)特别评价凹凸形状的特性,但实施例1中的空穴阻挡层是厚度充分薄的层,以及层叠于空穴阻挡层上的电子输送层的凹凸的标准偏差和前述标准偏差的变化率在前述的范围内的等,得知明显在空穴阻挡层的与金属电极相对的面的表面所形成的凹凸也是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率在+15%~-15%的范围内,满足这样的条件)。再者,从在这样的对第一凹凸的跟随性高的有机层上由蒸镀法形成由金属

材料所构成的电极缓冲层和金属电极的事实,得知形成于金属电极的与有机层相对的面的表面的凹凸(第二凹凸)是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率在+15%~-15%的范围。由这样的实施例和比较例的结果(特别是实施例1与比较例1的对比结果)得知,通过具备形成有对第一凹凸跟随性高的第二凹凸的金属电极的有机EL元件,从而可更高水准地提升发光效率。另外,若考虑在实施例1与比较例1仅发光层的主体材料的种类不同,其他的构成基本上相同,则由实施例1与比较例1的对比结果得知,通过元件满足条件(B)和(C),可更稳定得到通过利用衍射光栅而得到的发光效率的提升效果。

[0411] (实施例4)

[0412] 首先,在混合乙醇24.3g、水2.16g以及浓盐酸0.0094g的液体中滴加四乙氧基硅烷(TEOS)2.5g和甲基三乙基硅氧烷(MTES)2.1g,在23°C、湿度45%下搅拌2小时而得到溶胶溶液。接着,在厚度0.7mm的玻璃基板(Soda-Lime制)上用棒式涂布机涂布溶胶溶液而制造玻璃基板上的溶胶溶液的涂膜。然后,在该涂膜的制造的60秒后,对前述玻璃基板上的涂膜采用以下所记载那样的方法,利用加热后的按压辊来按压在实施例1所制造的第二模件(M-2),并在玻璃基板上形成衍射光栅(凹凸层)。

[0413] 亦即,首先,作为按压辊,使用是在内部具备加热器并覆盖有外周为4mm厚的耐热硅的辊且辊径(直径)为50mm且轴方向长度为350mm者。然后,将第二模件(M-2)的形成有凹凸图案的面,从玻璃基板的一端向另一端,一边使加热至80°C的按压辊旋转一边按压至玻璃基板上的涂膜。这样在第二模件(M-2)的按压结束后,从前述一端向另一端,以剥离角度约为30°的方式用手来剥离第二模件(M-2)。然后,在剥离第二模件之后,使用烘箱将带形成有源自第二模件的凹凸的凹凸的硬化涂膜的玻璃基板在300°C下加热60分钟,得到层叠有由无机层所构成的衍射光栅(凹凸层)的玻璃基板。再有,无机层的厚度为0.3 $\mu\text{m}$ 。

[0414] 确认这样得到的衍射光栅(无机层)的傅利叶变换图像与实施例1同样地显示以波数的绝对值为0 $\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状的模样,且前述圆状的模样在波数的绝对值为10 $\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内存在构成傅利叶变换图像的全部辉点之中的90%以上的辉点。

[0415] 另外,在实施例4所得到的衍射光栅由于利用与实施例1相同的模件,因此凹凸深度的分布的平均值(m)、凹凸深度的分布的标准偏差( $\sigma$ )、衍射光栅的凹凸的平均高度、凹凸的平均间距、凹凸深度的分布的中央值(M)、以及凹凸的尖度(k)等的特性具有与实施例1同样的特性。

[0416] 其次,在上述那样形成的前述玻璃基板上的衍射光栅的表面上,以形成于衍射光栅的表面的第一凹凸的形状得以维持的方式分别层叠透明电极[ITO,厚度:120nm]、空穴输送层[TCTA( $T_g$ :149°C),厚度:35nm]、第一发光层[在TCTA( $T_g$ :149°C)含有7.0质量%的Ir(pppy)<sub>3</sub>的层,厚度:15nm]、第二发光层[在TPBi(1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑)苯, $T_g$ :124°C)含有7.0质量%的Ir(pppy)<sub>3</sub>的层,厚度:15nm]、电子输送层[TPBi( $T_g$ :124°C),厚度:50nm]、由金属类材料所构成的阴极缓冲层[氟化锂(LiF),厚度:1.5nm]以及金属电极[铝,厚度:50nm],得到按玻璃基板/衍射光栅/透明电极/空穴输送层/第一发光层/第二发光层/电子输送层/由金属类材料所构成的阴极缓冲层/金属电极的顺序层叠的有机EL元件用的层叠体(元件中,有机层为空穴输送层/第一发光层/第二发光层/电子输送层的层叠结构)。再

有,各层的层叠工序如以下般。亦即,首先,透明电极以溅射法层叠。另外,透明电极在成膜后,暴露于氧等离子体,提高功函数(自由基处理)。另外,空穴输送层由真空蒸镀法层叠。此外,第一发光层使用TCTA和Ir(ppy)<sub>3</sub>,一边以层中的Ir(ppy)<sub>3</sub>的导入量为7质量%的方式进行调整,一边以共蒸镀法层叠。另外,第二发光层使用TPBi和Ir(ppy)<sub>3</sub>,一边以层中的Ir(ppy)<sub>3</sub>的导入量为7质量%进行调整,一边以共蒸镀法层叠。另外,电子输送层、阴极缓冲层(氟化锂层)以及金属电极分别由真空蒸镀法层叠。在金属电极形成后,也求得金属电极与的衍射光栅相对的面凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )以及凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面上第一凹凸的标准偏差的变化率。将所得到的值表示于表11。

[0417] [表11]

[0418]

	凹凸深度的标准偏差 (单位: nm)	各层的凹凸深度的 标准偏差相对于第 一凹凸的标准偏差 的变化率
衍射光栅 (第一凹凸)	19.32	—
透明电极 (ITO)	20.25	4.8%
空穴输送层 (TCTA)	—	—
发光层 (TCTA:Ir(ppy) <sub>3</sub> )	—	—
电子输送层 (TPBi)	—	—
金属电极 (A1:与衍射光栅相对 的面的第二凹凸)	18.84	-2.5%

[0419] 由表11所示的结果明显确认,在实施例4所得到的有机EL元件中,在金属电极的与衍射光栅相对的面所形成的凹凸是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且金属电极的与衍射光栅相对的面凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率在+15%~-15%的范围内,各层的膜厚均匀性非常高。由这样的结果得知,在实施例3所得到的有机EL元件满足前述的条件(A)~(C)。

[0420] 另外,与前述的有机EL元件的发光效率的测定时采用的方法同样地测定在实施例

4和比较例4所得到的有机EL元件的发光效率,并求得在实施例4和比较例4所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)。将得到的结果表示于表12。

[0421] [表12]

[0422]

	实施例 4 ( 有衍射光栅 )	比较例 4 ( 无衍射光栅 )
电流效率 (CE)	95.8	66.3
功率效率 (PE)	84.2	49.5
电流效率 (CE) 的提升倍率 ( [实施例 4] / [比较例 4] )	1.44 倍	—
功率效率 (PE) 的提升倍率 ( [实施例 4] / [比较例 4] )	1.70 倍	—

[0423] 由表12所示的结果也明显确认,若将在实施例4所得到的有机EL元件与在比较例4所得到的有机EL元件进行对比,则通过利用衍射光栅,发光效率充分地提升。另外,由表12所示的结果确认,通过满足前述的条件(A)~(C),发光效率充分地提升。另外,由表12所示的结果明显得知,在实施例4所得到的有机EL元件中,电流效率(CE)和功率效率(PE)的提升比例充分高。

[0424] (实施例5)

[0425] 采用与在实施例1所采用的衍射光栅形成工序同样的方法,在玻璃基板上制造衍射光栅(凹凸层)。其次,除了取代实施有机EL元件形成工序1,而实施前述的有机EL元件形成工序2(参照实施例2),并且在玻璃基板的另一个面(与形成衍射光栅的面相反侧的面)上配置半球透镜作为光学构件以外,与实施例1同样地制造具有如图14所示那样的结构(按光学构件15(半球透镜)/透明支撑基板10/衍射光栅11/透明电极12/空穴输送层131/第一发光层132(a)/第二发光层132(b)/电子输送层133/阴极缓冲层16/金属电极14的顺序层叠的结构)的有机EL元件。再有,在图14中记载了配置有多个光学构件的实施方式的元件,本实施例的元件的结构是配置1个底面的面积比发光像素的面积更大的半球透镜作为光学构件15的结构。

[0426] 另外,作为在玻璃基板的另一个面(与形成衍射光栅的面相反侧的面)配置半球透镜作为光学构件15的方法,采用以未硬化的紫外线硬化性环氧树脂(Norland社制的商品名“NOA81”)作为接合剂在玻璃基板的表面上层叠直径5mm的半球透镜(Edmund社制)的方法。这样的半球透镜以半球透镜的底面的中心部重叠于发光像素的中心部的方式配置。

[0427] 另外,确认在实施例5所得到的衍射光栅的傅利叶变换图像与实施例1同样地显示以波数的绝对值为 $0\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状的模样,且前述圆状的模样在波数的绝对值为 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内存在构成傅利叶变换图像的全部辉点之中的90%以上的辉点。另外,在实施例5所得到的衍射光栅其制造方法是与在实施例1所采用的方法相同

的方法,凹凸深度的分布的平均值(m)、凹凸深度的分布的标准偏差( $\sigma$ )、衍射光栅的凹凸的平均高度、凹凸的平均间距、凹凸深度的分布的中央值(M)、以及凹凸的尖度(k)等的特性也具有与实施例1同样的特性。

[0428] 另外,在前述有机EL元件形成工序2中,在层叠各层时,在形成透明电极、空穴输送层、第一发光层、第二发光层、电子输送层的各层之后,分别测定这些层的和与衍射光栅相对的面相反侧的面的凹凸形状的特性,并分别求得各层的凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )以及各层的凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面上的第一凹凸的标准偏差的变化率。另外,与实施例1同样地,也求得金属电极的与衍射光栅相对的面上的凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )以及凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面上的第一凹凸的标准偏差的变化率。另外,各层的凹凸深度的标准偏差的变化率通过计算下述式:[变化率]= $\{([各层的凹凸的深度分布的标准偏差]-[第一凹凸的深度分布的标准偏差])/[第一凹凸的深度分布的标准偏差]\} \times 100$ 来求得。所得到的结果是表7所示的结果。亦即,在实施例5所得到的有机EL元件中,各层的凹凸深度的标准偏差(单位:nm)分别为19.32(衍射光栅[第一凹凸])、20.25(透明电极[ITO])、20.12(空穴输送层[TCTA])、19.18(第一发光层[TCTA:Ir(ppy)<sub>3</sub>])、19.50(第二发光层[TPBi:Ir(ppy)<sub>3</sub>])、19.66(电子输送层[TPBi])、19.54(金属电极[A1:与衍射光栅相对的面上的第二凹凸]),且各层的凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率分别为4.8%(透明电极)、4.1%(空穴输送层)、-0.7%(第一发光层)、0.9%(第二发光层)、1.8%(电子输送层)、1.1%(金属电极[与衍射光栅相对的面上的第二凹凸])。再有,这样在实施例5所得到的有机EL元件除了实施配置半球透镜的工序以外与实施例2同样得到的有机EL元件(除了还具备半球透镜以外与在实施例2所得到的有机EL元件相同者)。

[0429] 由这样的结果明显确认,在实施例5所得到的有机EL元件中,在透明电极、空穴输送层、第一发光层、第二发光层、电子输送层的各层所形成的凹凸(和与衍射光栅相对的面相反侧的面的表面所形成的凹凸)、以及在金属电极的与衍射光栅相对的面所形成的凹凸均是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ ) $\leq 100$ nm的范围内(进一步在 $\leq 50$ nm的范围内),且各层的凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率均在+15%~-15%的范围内,各层的膜厚均匀性非常高。由这样的结果得知,在实施例5所得到的有机EL元件满足前述的条件(A)~(C)。

[0430] (比较例6)

[0431] 除了不形成衍射光栅并在有机EL元件形成工序2中取代使用层叠有衍射光栅的玻璃基板而照原样地使用玻璃基板以外,与实施例5同样,得到按光学构件(半球透镜)/玻璃基板/透明电极(ITO)/空穴输送层(TCTA)/第一发光层(TCTA:7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>)/第二发光层(TPBi:7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>)/电子输送层(TPBi)/阴极缓冲层(LiF)/金属电极(A1)的顺序层叠的有机EL元件。

[0432] [在实施例2、实施例5和比较例4、比较例6所得到的有机EL元件的发光效率的测定]

[0433] 与在前述的实施例1和比较例1~3所得到的有机EL元件的发光效率的测定时采用的方法同样地测定在实施例5和比较例6所得到的有机EL元件的发光效率。求得在实施例5和比较例6所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)。将所得到的结果表示于



表13。另外,在实施例2和比较例4所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)也一并表示于表13。另外,计算在实施例5所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)相对于在实施例2、比较例4和比较例6所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)提升的比例(倍率)的结果也一并表示于表13。[表13]

[0434]

	实施例 5	比较例 6	实施例 2	比较例 4
有无衍射光栅和透镜	衍射光栅：有 透镜：有	衍射光栅：无 透镜：有	衍射光栅：有 透镜：无	衍射光栅：无 透镜：无
电流效率 (CE)	146.6	112.8	89.7	66.3
功率效率 (PE)	138.7	92.6	81.3	49.5
电流效率 (CE) 的提升倍率 ([实施例] / [比较例·实施例])	实施例2：1.63倍 比较例6：1.30倍 比较例4：2.21倍	—	—	—
功率效率 (PE) 的提升倍率 ([实施例] / [比较例·实施例])	实施例2：1.71倍 比较例6：1.49倍 比较例4：2.80倍	—	—	—

[0435] 由表13所示的结果明显确认,若将在实施例2和实施例5所得到的有机EL元件与在

比较例4所得到的有机EL元件进行对比,则利用满足前述的条件(A)的衍射光栅的有机EL元件(实施例2,实施例5)中,相对于未利用衍射光栅的有机EL元件(比较例4),发光效率充分地提升。另外,由表13所示的结果亦确认,通过将满足条件(A)~(C)的实施例5所得到的有机EL元件与未利用衍射光栅而仅利用半球透镜的比较例6所得到的有机EL元件进行相比较,满足条件(A)~(C)能够达到更高的发光效率。此外,若考虑得知在实施例2和实施例5所得到的有机EL元件中分别有无半球透镜的不同点,则通过满足前述的条件(A)~(C)并且在玻璃基板的光取出面侧具备半球透镜,从而电流效率(CE)和功率效率(PE)的提升的比例更高。如此,由表13所示的结果确认,通过满足前述的条件(A)~(C)并且在玻璃基板的光取出面侧具备半球透镜那样的光学构件,有机EL元件的发光效率更高水准地提升。

[0436] (实施例6)

[0437] 采用与在实施例1所采用的衍射光栅形成工序同样的方法,在玻璃基板上制造衍射光栅(凹凸层)。其次,除了取代实施有机EL元件形成工序1而实施前述的有机EL元件形成工序3(参照实施例3),且在玻璃基板的另一个面(与形成衍射光栅的面相反侧的面)上配置半球透镜作为光学构件以外,与实施例1同样地制造具有按光学构件(半球透镜)/透明支撑基板(玻璃基板)/衍射光栅/透明电极(ITO)/空穴输送层(TCTA)/发光层(TCTA:7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>)/电子输送层(TpBi)/阴极缓冲层(LiF)/金属电极(Al)的顺序层叠的结构有机EL元件。

[0438] 再有,作为在玻璃基板的另一个面(与形成衍射光栅的面相反侧的面)配置半球透镜作为光学构件15的方法,采用以未硬化的紫外线硬化性环氧树脂(Norland社制的商品名“NOA81”)作为接合剂来将直径5mm的半球透镜(Edmund社制)层叠于玻璃基板的表面上的方法。这样的半球透镜以半球透镜的底面的中心部重叠于发光像素(纵3mm×横3mm、9mm<sup>2</sup>)的中心部的方式配置。

[0439] 另外,确认在实施例6所得到的衍射光栅的傅利叶变换图像与实施例1同样地显示以波数的绝对值为0 $\mu\text{m}^{-1}$ 的原点作为大致中心的圆状的模样,且前述圆状的模样在波数的绝对值为10 $\mu\text{m}^{-1}$ 以下的范围内的区域内存在构成傅利叶变换图像的全部辉点之中的90%以上的辉点。另外,在实施例6所得到的衍射光栅其制造方法是与在实施例1所采用的方法相同的方法,凹凸深度的分布的平均值(m)、凹凸深度的分布的标准偏差( $\sigma$ )、衍射光栅的凹凸的平均高度、凹凸的平均间距、凹凸深度的分布的中央值(M)、以及凹凸的尖度(k)等的特性也具有与实施例1同样的特性。

[0440] 另外,在前述有机EL元件形成工序3中,在层叠各层时,在形成透明电极、空穴输送层、发光层、电子输送层的各层之后,分别测定这些层的和与衍射光栅相对的面相反侧的面的凹凸形状的特性,并分别求得各层的凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )以及各层的凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面上的第一凹凸的标准偏差的变化率。另外,也求得金属电极的与衍射光栅相对的面凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )以及凹凸深度的标准偏差相对于形成于衍射光栅的表面上的第一凹凸的标准偏差的变化率。另外,各层的凹凸深度的标准偏差的变化率通过计算下述式:[变化率] = {[各层的凹凸的深度分布的标准偏差]-[第一凹凸的深度分布的标准偏差]}/[第一凹凸的深度分布的标准偏差]}×100求得。所得到的结果是表9所示的结果相同的结果。亦即,在实施例6所得到的有机EL元件中,各层的凹凸深度的标准偏差(单位:nm)分别为19.32(衍射光栅[第一凹凸])、20.25(透明电极

[ITO])、20.22(空穴输送层[TCTA])、20.14(发光层[TCTA:Ir(ppy)<sub>3</sub>])、19.93(电子输送层[TPBi])、20.02(金属电极[Al:与衍射光栅相对的面第二凹凸]),且各层的凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率分别为4.8%(透明电极)、4.7%(空穴输送层)、4.2%(发光层)、3.1%(电子输送层)、3.6%(金属电极[与衍射光栅相对的面第二凹凸])。另外,这样在实施例6所得到的有机EL元件除了实施配置半球透镜的工序以外与实施例3同样得到的有机EL元件(除了还具备半球透镜以外与在实施例3所得到的有机EL元件相同)。

[0441] 由这样的结果也明显确认,在实施例6所得到的有机EL元件中,在透明电极、空穴输送层、发光层、电子输送层的各层所形成的凹凸(在和与衍射光栅相对的面相反侧的面的表面所形成的凹凸)、以及在金属电极的与衍射光栅相对的面所形成的凹凸均是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且各层的凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率均在+15%~-15%的范围内,各层的膜厚均匀性非常高。由这样的结果得知,在实施例6所得到的有机EL元件满足前述的条件(A)~(C)。

[0442] (比较例7)

[0443] 除了不形成衍射光栅并在有机EL元件形成工序3中取代使用层叠有衍射光栅的玻璃基板而照原样地使用玻璃基板以外,与实施例6同样地得到按光学构件(半球透镜)/玻璃基板/透明电极(ITO)/空穴输送层(TCTA)/发光层(TCTA:7.0质量%的Ir(ppy)<sub>3</sub>)/电子输送层(TPBi)/阴极缓冲层(LiF)/金属电极(Al)的顺序层叠的有机EL元件。

[0444] [在实施例3、实施例6和比较例5、比较例7所得到的有机EL元件的发光效率的测定]

[0445] 与在前述的实施例1和比较例1~3所得到的有机EL元件的发光效率的测定时采用的方法同样地测定在实施例6和比较例7所得到的有机EL元件的发光效率。求得在实施例6和比较例7所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)。将得到的结果表示于表14。再有,在实施例3和比较例5所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)也表示于表14。另外,计算在实施例6所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)相对于在实施例3、比较例5及7所得到的有机EL元件的电流效率(CE)和功率效率(PE)提升的比例(倍率)的结果也一并表示于表14。

[0446] [表14]

[0447]

	实施例6	比较例7	实施例3	比较例5
有无衍射光栅和透镜	衍射光栅：有 透镜：有	衍射光栅：无 透镜：有	衍射光栅：有 透镜：无	衍射光栅：无 透镜：无
电流效率 (CE)	113.5	66.4	67.7	43.5
功率效率 (PE)	94.9	49.4	59.0	31.0
电流效率 (CE) 的提升倍率 ([实施例] / [比较例·实施例])	实施例3 : 1.68倍 比较例7 : 1.71倍 比较例5 : 2.61倍	—	—	—
功率效率 (PE) 的提升倍率 ([实施例] / [比较例·实施例])	实施例3 : 1.61倍 比较例7 : 1.92倍 比较例5 : 3.06倍	—	—	—

[0448] 由表14所示的结果亦明显确认,若将在实施例3和实施例6所得到的有机EL元件与在比较例5所得到的有机EL元件进行对比,则在利用满足前述条件(A)的衍射光栅的有机EL

元件(实施例6,实施例3)中,相对于未利用衍射光栅的有机EL元件(比较例5),发光效率充分地提升。另外,将满足条件(A)~(C)的实施例6所得到的有机EL元件与未利用衍射光栅而仅利用半球透镜的比较例7所得到的有机EL元件进行比较,通过满足条件(A)~(C),能够达到更高的发光效率。另外,由表14所示的结果亦可知,从实施例3与比较例5所得到的有机EL元件的比较亦可知,通过满足条件(A)~(C),能够达到更高的发光效率。此外,得知若考虑在实施例6与实施例3所得到的有机EL元件中分别有无半球透镜的不同点,则通过满足前述的条件(A)~(C)并且在玻璃基板的光取出面侧具备半球透镜,从而电流效率(CE)和功率效率(PE)的提升的比例更高。如此,由表10及表14所示的结果确认,通过满足前述的条件(A)~(C)并且在玻璃基板的光取出面侧具备半球透镜那样的光学构件,从而有机EL元件的发光效率更高水准地提升。

[0449] 由以上那样的结果确认,首先,通过利用满足条件(A)的衍射光栅,得到充分的衍射效果。另外,在形成磷光材料以外的有机层的各层的有机材料的玻璃化转变温度均为70℃以上的实施例1~3和实施例5~6所得到的有机EL元件中,在有机层中的各层的与金属电极相对的面的表面所形成的凹凸均是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率在+15%~-15%的范围内,各层的膜厚均匀性非常高(另外,如前述般,在实施例1中,虽未针对空穴阻挡层(厚度:5nm)特别评价凹凸形状的特性,但从实施例1的空穴阻挡层是厚度为充分薄的层,以及层叠于空穴阻挡层上的电子输送层的凹凸的标准偏差和前述标准偏差的变化率为前述的范围内的的事实等可知,在空穴阻挡层的与金属电极相对的面的表面所形成的凹凸也是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率为+15%~-15%的范围内,满足这样的条件。再者,从在这样的对第一凹凸的跟随性高的有机层上由蒸镀法形成由金属材料所构成的电极缓冲层和金属电极的事实得知,在实施例1~3和实施例5~6所得到的有机EL元件中,形成于金属电极的与有机层相对的面的表面的凹凸(第二凹凸)是凹凸深度的标准偏差( $\sigma$ )在15~100nm的范围内(进一步在15~50nm的范围内),且凹凸深度的标准偏差相对于第一凹凸的标准偏差的变化率在+15%~-15%的范围。另外,由上述那样的结果确认,在玻璃基板的光取出面侧为了将光取出至外部而具备光学构件,并且满足上述条件(A)~(C)的本发明的有机EL元件中,通过光学构件和衍射光栅,从而稳定地得到更高的光取出效果。

[0450] 另外,由上述的各实施例和各比较例的结果(表13或14所示的结果等)亦明显确认,在满足全部上述条件(A)~(C)的元件的透明支撑基板的光取出面侧还具备半球透镜那样的光学构件的结构的有机EL元件(本发明的有机EL元件)能够达到非常高的光的取出效率。因此,得知在满足前述的条件(A)~(C)的实施例4所得到的有机EL元件中,亦可通过在玻璃基板的光取出面侧进一步配置半球透镜那样的光学构件,来达到更高的发光效率。

[0451] 产业上的可利用性

[0452] 如以上说明所述,根据本发明,可提供能够更高水准地提升有机EL元件的光的取出效率并可充分地达到高度的发光效率的有机EL元件。

[0453] 因此,本发明的有机EL元件作为使用在照明装置等的有机EL元件等特别有用。

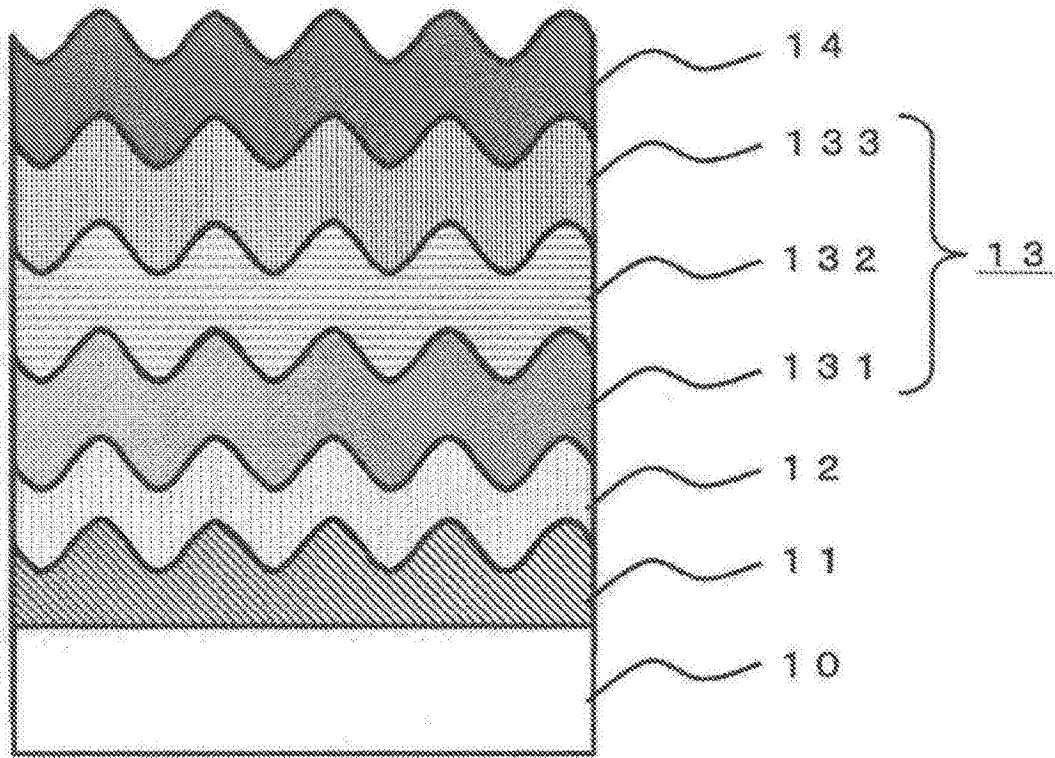


图1

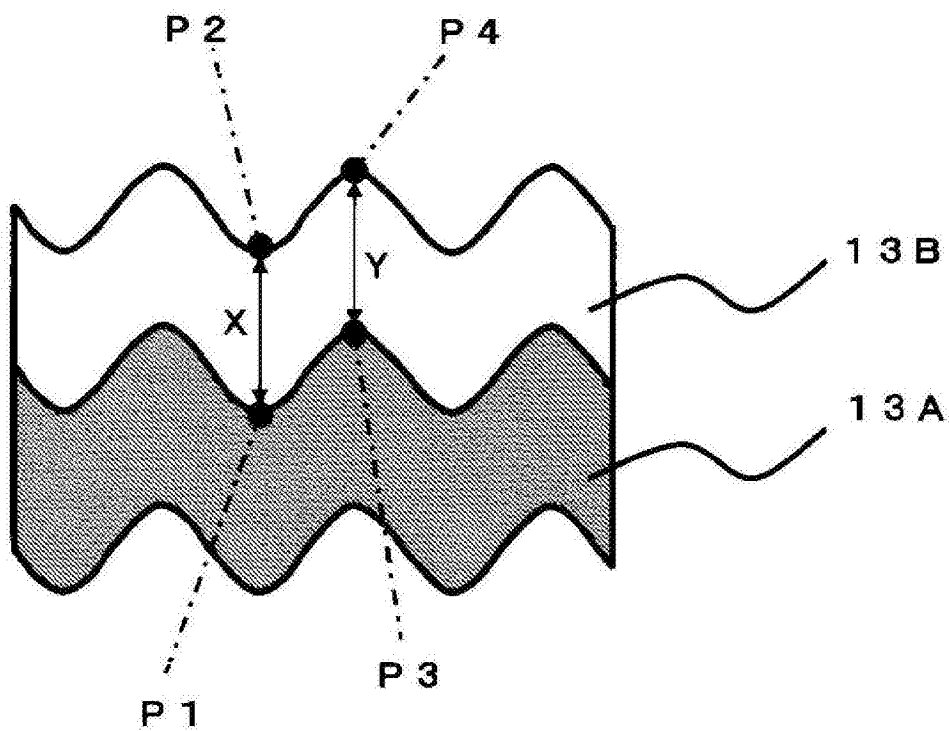


图2

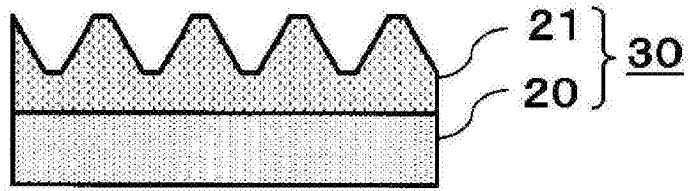


图3

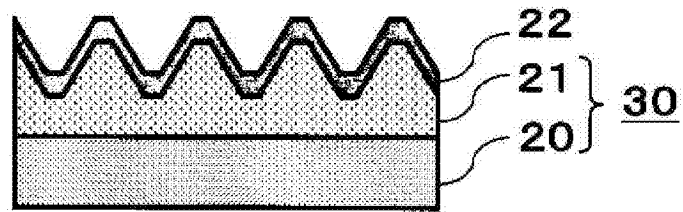


图4

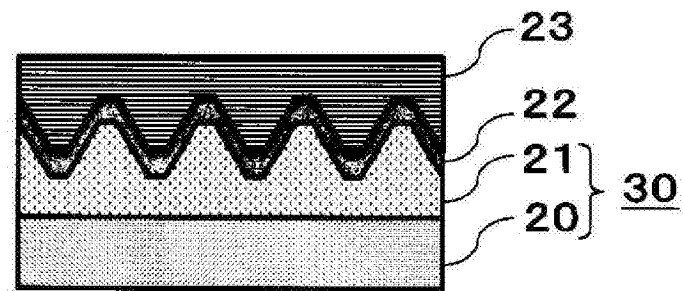


图5

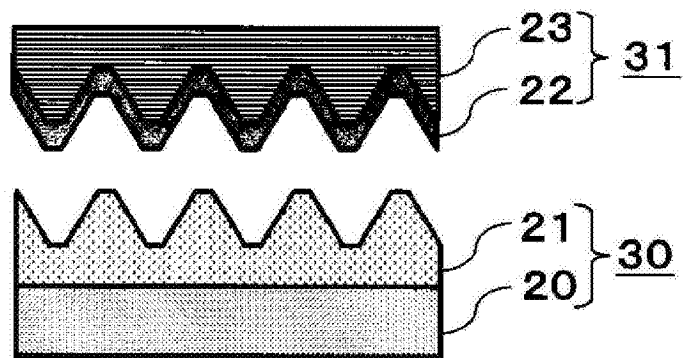


图6



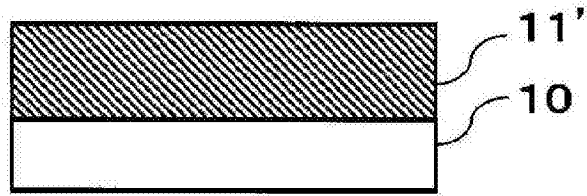


图7

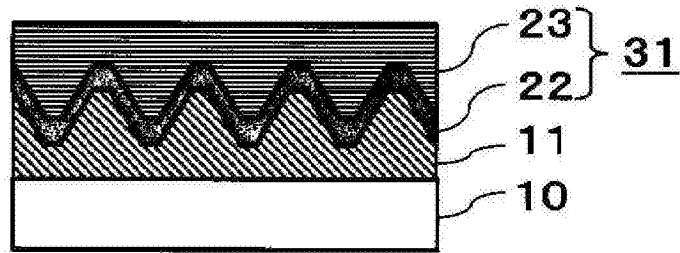


图8

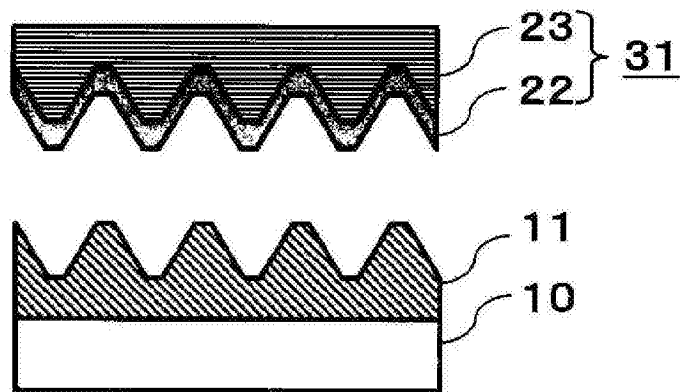


图9

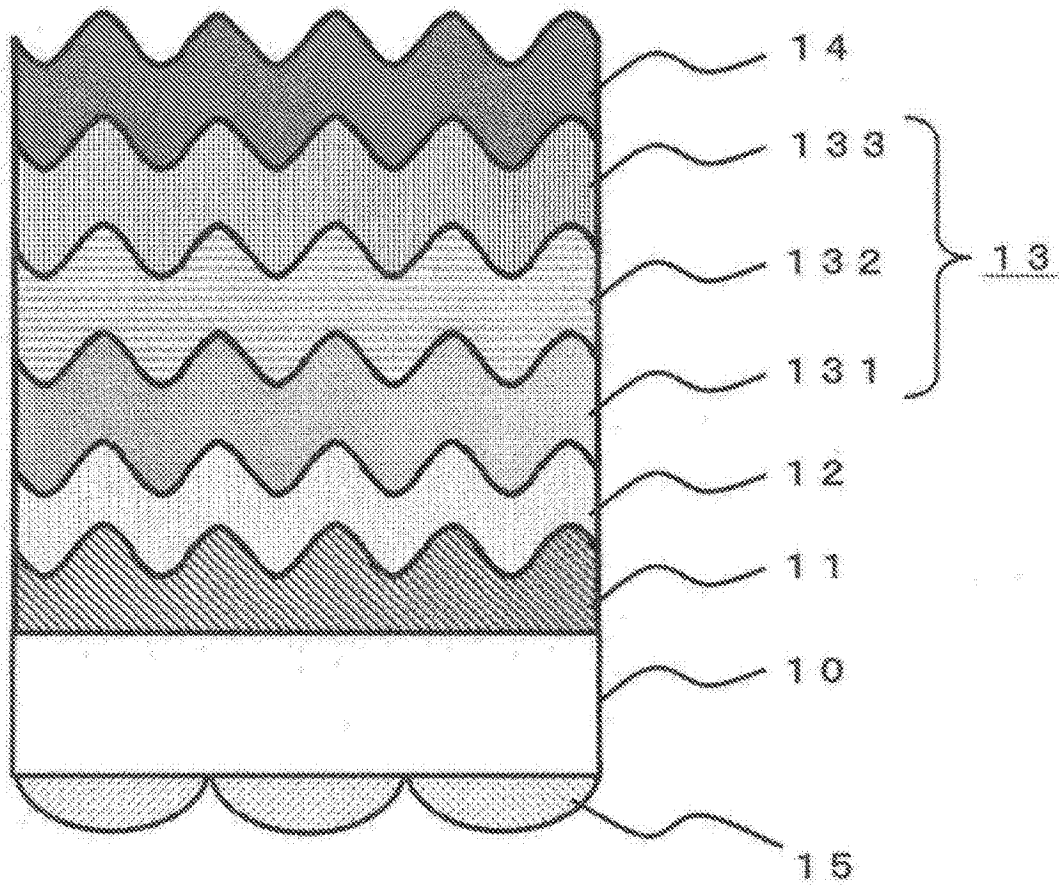


图10

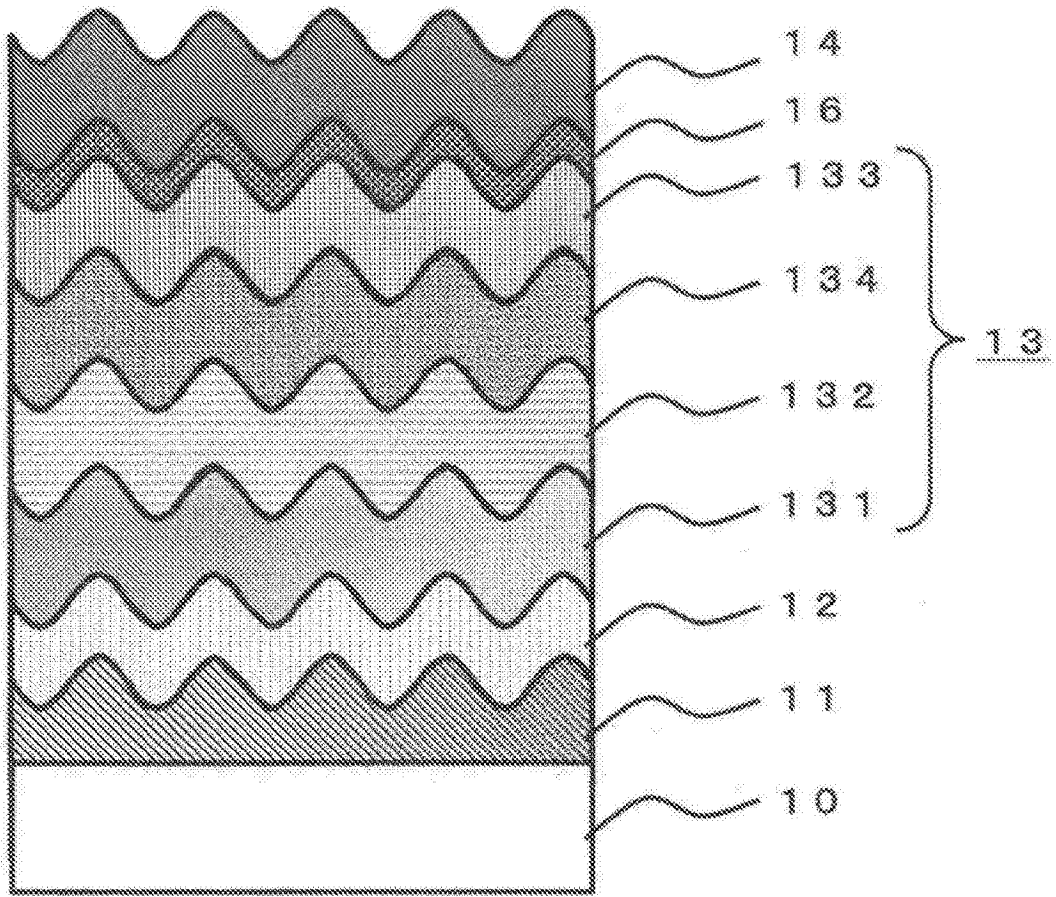


图11

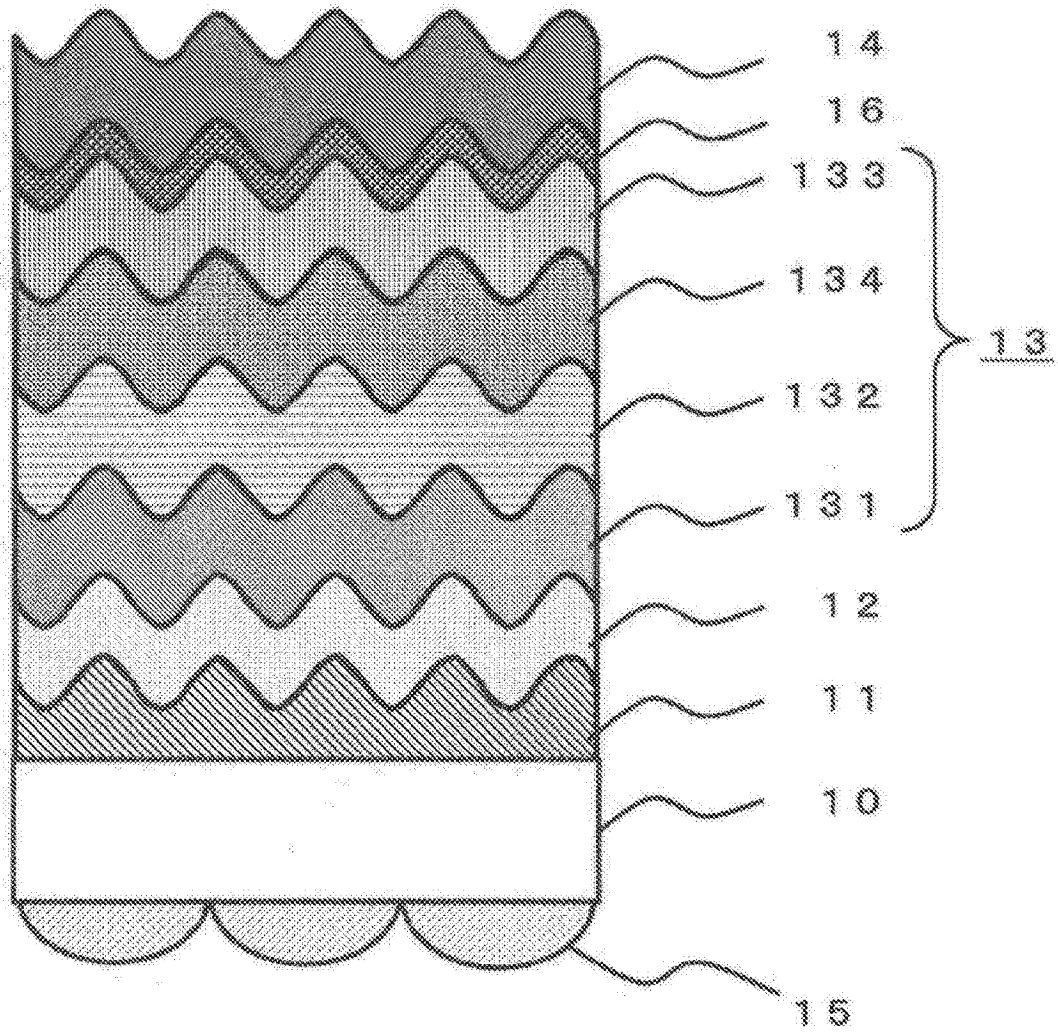


图12

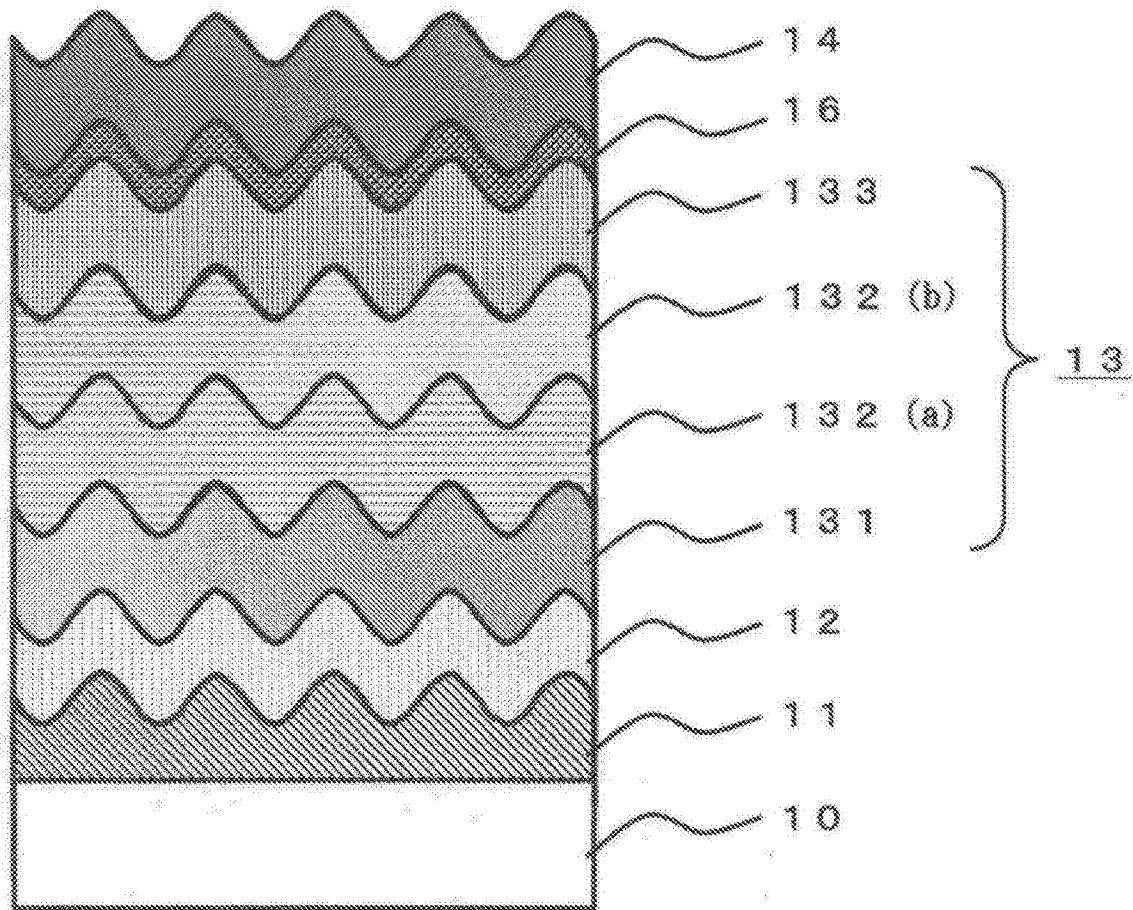


图13

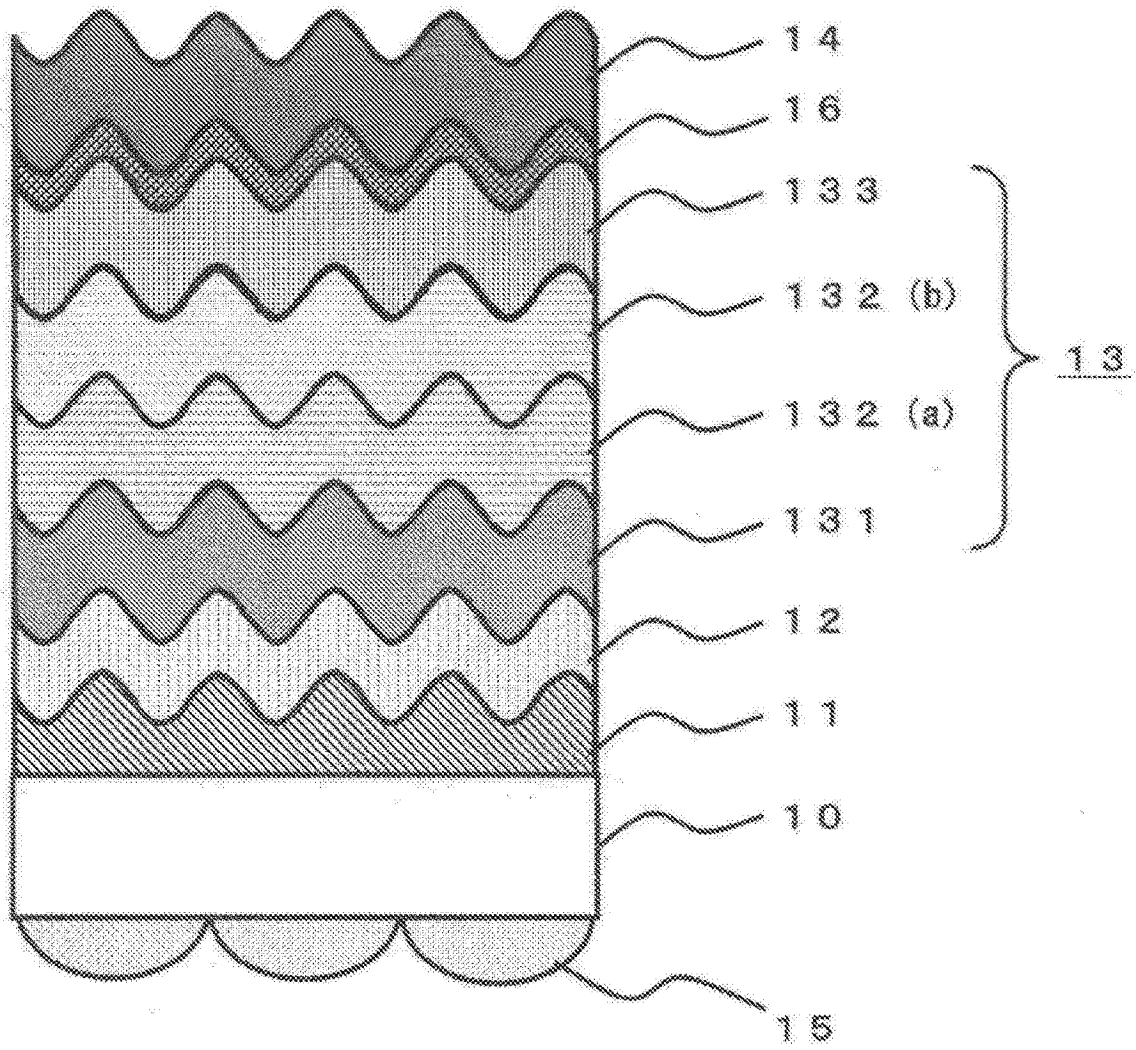


图14

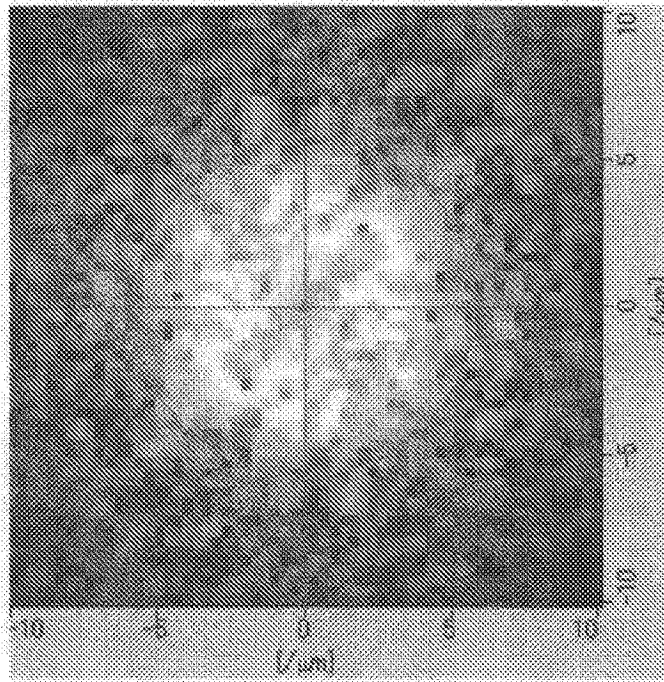


图15

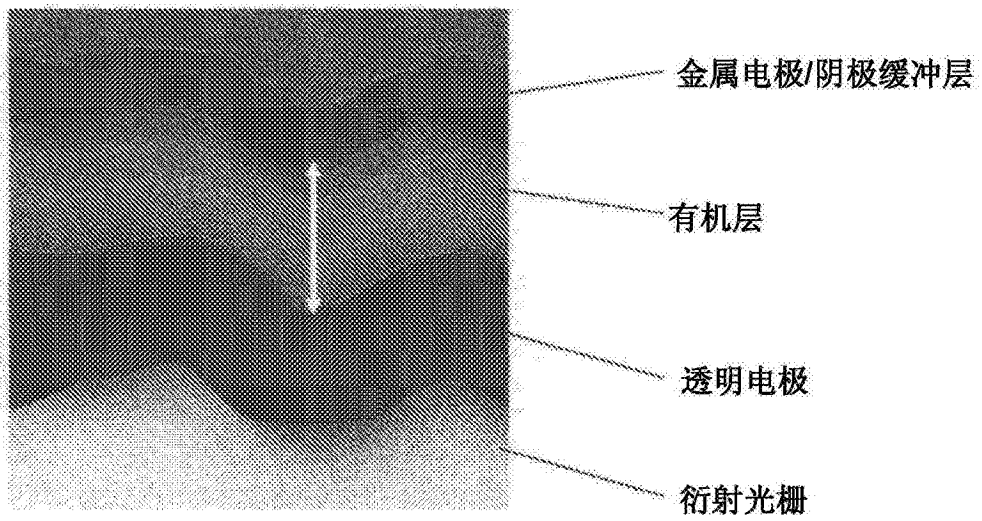


图16

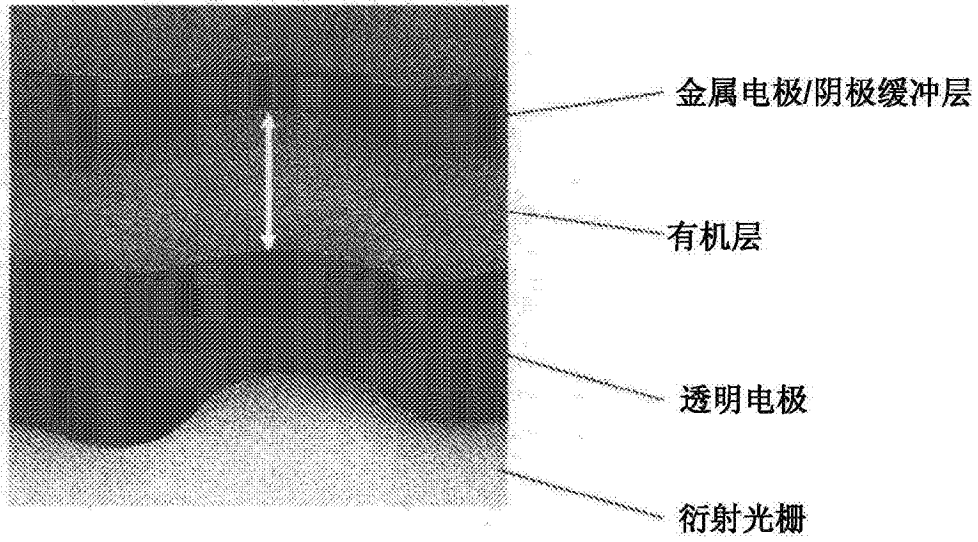


图17

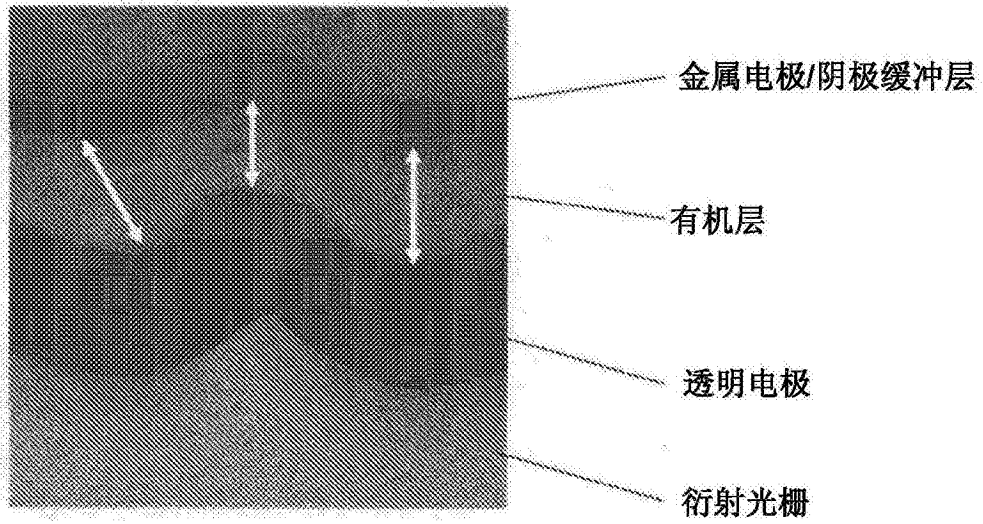


图18