



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I580091 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 21 日

(21) 申請案號：105130593 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 28 日

(51) Int. Cl. : H01L51/50 (2006.01) H01L51/56 (2006.01)

(30) 優先權：2011/12/28 日本 2011-289842

2012/09/06 日本 2012-195962

(71) 申請人：王子控股股份有限公司 (日本) OJI HOLDINGS CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：篠塚啟 SHINOTSUKA, KEI (JP)；岡本隆之 OKAMOTO, TAKAYUKI (JP)；河向
悅子 KAWAMUKAI, ETSUKO (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

(56) 參考文獻：

JP 2004-31350A

JP 2006-313667A

JP 2009-158478A

WO 2011/007878A1

審查人員：楊鴻偉

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：18 共 129 頁

(54) 名稱

有機發光二極體、有機發光二極體之製造方法、圖像顯示裝置及照明裝置

(57) 摘要

本發明為一種由發光材料所作成之單色有機發光二極體元件之光取出效率高，且不致有因細微凹凸構造之稍微變化而取出波長即由目標發光波長發生偏離之虞，於可見光至近紅外區域中可取出具有任意中心波長並具有某程度擴展之窄頻帶的光的有機發光二極體用基板、有機發光二極體、有機發光二極體用基板之製造方法、有機發光二極體之製造方法、圖像顯示裝置及照明裝置；其係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機 EL 層、與使半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層；於上述半穿透金屬層之與上述透明導電層側相接的面，形成有使複數凸部周期性 2 維配列之 2 維格子構造的頂部發光型有機發光二極體；於上述面所形成之凸部中，相鄰之凸部間之中心間距離 P ，係在將上述面之以複數(complex number)所表示之表面電漿子之傳播常數之實部設為 k 時，上述中心間距離 P 設為式(1)範圍之值，上式(1)中之 P_0 係在形成三角格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(2)，在形成正方格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(3)。

[數 1]

$$0.8P_0 \leq P \leq 1.2P_0 \quad \cdot \cdot \cdot \quad (1)$$

[數 2]

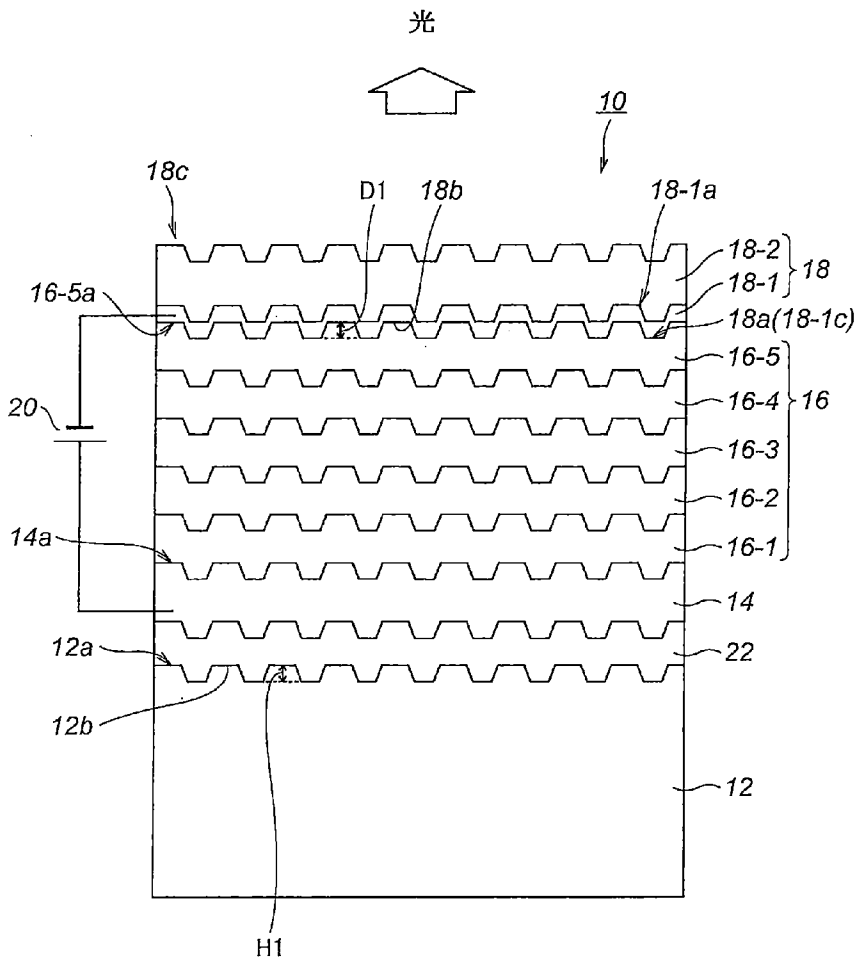
$$P_0 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}k} \dots (2)$$

[數 3]

$$P_0 = \frac{2\pi}{k} \dots (3)$$

指定代表圖：

圖2



符號簡單說明：

- 10 . . . 有機發光二極體
- 12 . . . 基板
- 12a . . . 表面
- 12b . . . 凸部
- 14 . . . 陽極導電層
- 14a . . . 表面
- 16 . . . 有機EL層
- 16-1 . . . 電洞注入層
- 16-2 . . . 電洞輸送層
- 16-3 . . . 發光層
- 16-4 . . . 電子輸送層
- 16-5 . . . 電子注入層
- 16-5a . . . 表面
- 18 . . . 陽極導電層
- 18a . . . 背面
- 18b . . . 凹部
- 18c . . . 表面
- 18-1 . . . 金屬層
- 18-1a . . . 表面
- 18-1c . . . 背面

18-2 . . . 透明導電
層

20 . . . 電源

22 . . . 反射層

發明摘要

※ 申請案號：105130593

※ 申請日：101/12/28

※ IPC 分類：**H01L 51/50** (2006.01)**H01L 51/56** (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

有機發光二極體、有機發光二極體之製造方法、圖像顯示裝置及
照明裝置

【中文】

本發明為一種由發光材料所作成之單色有機發光二極體元件之光取出效率高，且不致有因細微凹凸構造之稍微變化而取出波長即由目標發光波長發生偏離之虞，於可見光至近紅外區域中可取出具有任意中心波長並具有某程度擴展之窄頻帶的光的有機發光二極體用基板、有機發光二極體、有機發光二極體用基板之製造方法、有機發光二極體之製造方法、圖像顯示裝置及照明裝置；其係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機 EL 層、與使半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層；於上述半穿透金屬層之與上述透明導電層側相接的面，形成有使複數凸部周期性 2 維配列之 2 維格子構造的頂部發光型有機發光二極體；於上述面所形成之凸部中，相鄰之凸部間之中心間距離 P ，係在將上述面之以複數(complex number)所表示之表面電漿子之傳播常數之實部設為 k 時，上述中心間距離 P 設為式(1)範圍之值，上式(1)中之 P_0 係在形成三角格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(2)，在形成正方格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(3)。

[數 1]

$$0.8P_0 \leq P \leq 1.2P_0 \quad \cdot \cdot \cdot \quad (1)$$

[數 2]

$$P_0 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}k} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (2)$$

[數 3]

$$P_0 = \frac{2\pi}{k} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (3)$$

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10	有機發光二極體	12	基板
12a	表面	12b	凸部
14	陽極導電層	14a	表面
16	有機 EL 層	16-1	電洞注入層
16-2	電洞輸送層	16-3	發光層
16-4	電子輸送層	16-5	電子注入層
16-5a	表面	18	陽極導電層
18a	背面	18b	凹部
18c	表面	18-1	金屬層
18-1a	表面	18-1c	背面
18-2	透明導電層	20	電源
22	反射層		

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

有機發光二極體、有機發光二極體之製造方法、圖像顯示裝置及
照明裝置

【技術領域】

【0001】 本發明係關於有機發光二極體用基板、有機發光二極體、有機發光二極體用基板之製造方法、有機發光二極體之製造方法、圖像顯示裝置及照明裝置，更詳言之，係關於藉由電子與電洞間之注入及再結合而進行發光、具有凹凸構造之有機發光二極體用基板、有機發光二極體、有機發光二極體用基板之製造方法、有機發光二極體之製造方法、圖像顯示裝置及照明裝置。

【先前技術】

【0002】 有機發光二極體係利用有機電致發光(以下稱為有機EL(Organic Electro-Luminescence))的發光元件，一般係構成為以陽極及陰極挾持包含了含有有機發光材料之發光層之有機EL層。

尚且，此種有機EL層係除了發光層之外，視需要係由電子注入層、電子輸送層、電洞注入層、電洞輸送層等所構成。

另外，有機發光二極體係根據將來自發光層之光取出至外部之面的光取出面的差異，而分為底部發光型與頂部發光型。

【0003】 底部發光型之有機發光二極體，係於玻璃基板等之透明基板上，依序形成由氧化銦錫(ITO: Indium Tin Oxide)等之透明導電材料所構成的陽極、含發光層之有機EL層、由金屬材料所構成之陰極，由基板側取出光。亦即，底部發光型之有機發光二極體中，基板面成

為光取出面。

【0004】 另一方面，頂部發光型之有機發光二極體，係於玻璃基板等之透明基板上，依序形成由金屬材料所構成之陰極、含發光層之有機 EL 層、由 ITO 等之透明導電材料所構成的陽極，由與基板側相反之側、亦即陽極側取出光。亦即，頂部發光型之有機發光二極體中，陽極面成為光取出面。

另外，此種頂部發光型之有機發光二極體，係除了將上述般以陽極作為頂部(亦即，於光取出側設置陽極者)之頂部發光型之有機發光二極體之外，已知有以陰極作為頂部之構成的頂部發光型之有機發光二極體。

亦即，該陰極頂部之頂部發光型之有機發光二極體中，係於基板(並不限於玻璃等之透明基板)上，依序形成由金屬材料所構成的反射層、由 ITO 等之透明導電材料所構成之陽極、含發光層之有機 EL 層、由金屬材料所構成之陰極，進而於陰極上藉由 ITO 等之透明導電材料形成層，由與基板側相反之側、亦即陰極側取出光。亦即，於陰極頂部之頂部發光型之有機發光二極體中，陰極面成為光取出面。因此，於陰極頂部之頂部發光型之有機發光二極體中，陰極之金屬層係依光可穿透之方式形成為薄膜。

【0005】 更詳言之，陰極頂部之頂部發光型之有機發光二極體，係構成為於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明金屬材料所構成之陽極導電層、包含含有機發光材料之發光層之有機 EL 層、積層了光可穿透之金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層的陰極導電層。

作為此種有機發光二極體的特徵，係具有視野角依存性少、消耗

電力少、可非常薄地製作等優點，另一方面，有將來自發光層之光取出至外部之效率、即光取出效率低的問題點。

所謂該光取出效率，係指由光取出面(底部發光型時為基板面，陽極頂部之頂部發光型時為陽極面，陰極頂部之頂部發光型時為陰極面)朝有機發光二極體之外部、亦即自由空間中所放射之光量的比例。

於有機發光二極體中，由於來自發光層之光朝全方向射出，故成為此光之大部分在折射率相異之複數層之界面重複全反射的導波模式，在層內進行導波時被轉換為熱、或由各層中之未與其他層相鄰接之側面被放射等，而使光取出效率降低。

另外，由於與由發光層與金屬所形成之陰極間之距離近，故來自發光層之近場光之一部分於陰極表面被轉換為表面電漿子而損失，使光取出效率降低。

【0006】 該有機發光二極體中之光取出效率，由於對利用了該有機發光二極體之顯示器或照明等之亮度造成影響，故進行用於提升效率之方法的研討。

習知，關於底部發光型之單色有機發光二極體，已知有將由具有單一周期之格子所構成的細微凹凸構造(對應波長為窄頻帶)導入至元件內的方法。藉由該單一格子，將在底部發光型之單色有機發光二極體元件內之陰極表面(發光層側)所產生之表面電漿子轉換為傳播光而取出，結果可提升底部發光型之單色有機發光二極體的光取出效率。

例如，日本專利特願 2010-246653 中，揭示周期細微凹凸構造之間距與取出波長的關係，可得知與構成有機發光二極體之發光材料之最大波長所對應的周期細微凹凸構造之間距。又，在具有使底部發光型元件之層構成中的底側與頂側反轉之構造的陽極頂部發光型元件的

情況，亦具有專利文獻 5 之國際公開第 2012/060404 號說明書所示之周期細微凹凸構造之間距與取出波長的關係。

【0007】 然而，關於陰極頂部發光型元件，迄今尚未得知周期細微凹凸構造之間距與取出波長的關係。陰極頂部發光型元件的特徵在於，由於以由極薄之金屬材料所構成之半穿透電極作為陰極，故並無法直接應用習知之專利文獻 5 所示之周期細微凹凸構造之間距與取出波長的關係。

實際上，關於利用了有機發光二極體之主動矩陣型之顯示器，由於使用陰極頂部發光型元件，故用於提高光取出效率之最佳之細微凹凸構造不明時，顯然將造成不便。

另外，關於有機發光二極體之光取出，除了上述之外，已知有其他重要的問題。亦即，不論有機發光二極體之層構成形式，為了提升單色有機發光二極體之光取出效率，在將由具有單一周期構造之格子所構成之細微凹凸構造導入至元件內的情況，存在有若細微凹凸構造之間距與取出波長間之匹配不正確，則無法得到取出效率提升之效果的問題。

此情況為底部發光型元件、陽極頂部發光型元件、陰極頂部發光型元件之所有共通的課題。

【0008】 因此，思及了藉由將後述之白色有機發光二極體用之細微凹凸構造(對應波長為寬頻帶)使用於單色有機發光二極體元件，則不需要細微凹凸構造與取出波長間之匹配的方法。然而，白色有機發光二極體用之細微凹凸構造的光取出效率，係在將發光波長限定於某窄頻帶的情況，存在有單色有機發光二極體用之細微凹凸構造之光取出效率劣化的問題。

本發明即有鑑於上述問題而形成者，提案一種兼具有單色用細微凹凸構造(單一周期)之長處與白色用細微凹凸構造之長處的新穎單色用細微凹凸構造。

【0009】 尚且，作為提升光取出效率的手法，於專利文獻 1~5 中揭示有利用表面電漿子共鳴的方法。

亦即，專利文獻 1~5 中，係藉由於金屬層(陰極)之表面設置一維或二維之周期性細微凹凸構造，使該周期性細微凹凸構造發揮作為繞射格子之機能，使金屬層(陰極)表面之表面電漿子被輻射。藉此，以表面電漿子之形式所損失的能量以光之形式被取出，而提升光取出效率。

於上述專利文獻中之專利文獻 4，揭示有藉由以由粒子單層膜所構成之 2 維結晶體作為蝕刻遮罩之乾式蝕刻法製作屬於凹凸構造之周期格子構造，並製作具有該周期格子構造的有機發光二極體用基板，於該有機發光二極體用基板上依序積層陽極導電層、有機 EL 層、陰極導電層的方法。

亦即，若於單色有機發光二極體用基板表面上形成周期格子構造，則由於在有機發光二極體用基板表面上所形成之周期格子構造之形狀在各電極層或有機 EL 層之積層時依序轉印至各層，故於陰極導電層之發光層側之表面，形成有機發光二極體用基板表面之周期格子構造所轉印之形狀的周期格子構造，而可提升光取出效率。

【0010】 於此，已知在具備了上述形成有周期格子構造之有機發光二極體用基板的有機發光二極體中，藉由使周期格子構造之凹凸構造之間距或高度等之參數改變，則可改變由有機發光二極體所射出之光的強度、角度及波長範圍。

習知中，係以將屬於所需波長之特定單一波長光有效地取出、得

到強光為目的，依使凹凸構造之周期成為一定的方式製作周期格子構造。

如此設定的理由在於，屬於周期格子構造之細微凹凸構造中之凹凸周期越為一定、亦即凹凸之間隔越為一定，則越提升對某波長之光之取出效率。

【0011】 例如，顯示關於周期性細微凹凸構造之第 1 習知技術的圖 1(a)，係表示藉由將如圖 1(a)之(a-1)所示般由粒徑一定之粒徑 D 之粒子單層膜所構成的 2 維結晶體作為蝕刻遮罩的乾式蝕刻法，製作具有凹凸構造之周期為一定之周期格子構造的有機發光二極體用基板的例子，於圖 1(a)之(a-2)表示具有該種凹凸構造之周期為一定之周期格子構造的有機發光二極體用基板表面的高度分佈的功率譜。

亦即，在依凹凸構造之周期成為一定的方式形成有機發光二極體用基板表面之周期格子構造時，將凹凸構造之高度分佈進行 2 維傅立葉轉換而得之功率譜中，可得到排列為正六角形之頂點位置的差量函數狀的點列。

而且，圖 1(a)之(a-3)表示凹凸構造之周期為一定之周期格子構造的高度分佈的功率譜的輪廓。

【0012】 於此，所謂上述高度分佈之功率譜，係指針對凹凸構造之高度分佈進行 2 維傅立葉轉換，藉此轉換為波數向量空間，求得功率譜強度(振幅之絕對值之平方)而予以繪圖者。

另外，所謂功率譜之輪廓，係指於上述功率譜中，將在波數成為一定之圓周上使功率譜強度經積分者，以波數為橫軸進行繪圖而成。

功率譜空間之各點座標，係對應至波數向量 $K=(K_x, K_y)$ 。將波數向量之絕對值 $K=|K|=(K_x^2 + K_y^2)^{1/2}$ 稱為波數。又，波數係等於對空間周

波數乘上 2π 者。

此種高度分佈之功率譜的輪廓，係如圖 1(a)之(a-3)所示，於特定波數下具備強度高、且尖銳之波峰，表示具有該特定波數之表面電漿子被繞射而轉換為光。其結果，表示具有與該表面電漿子相同振動數之光的光取出效率較高。

然而，另一方面，由於光取出效率高之細微凹凸構造係周期偏離的容許範圍較窄，故有細微凹凸構造僅稍有變化、則取出波長即由目標之發光波長偏離之虞的問題。

因此，在欲提升白色光之光取出效率的情況等、以得到寬頻帶之光為目的之情況，於具有凹凸構造之周期為一定之 2 維格子構造的有機發光二極體用基板時，被指摘難以得到所需光。

尚且，所謂以得到寬頻帶之光為目的之情況，係指製作所取出光之波長涵括可見光區域全體(380nm~780nm)的白色有機發光二極體的情形，或取出較其更寬頻帶之光、例如涵括可見光~近紅外區域全體(380nm~2500nm)之光的情形等。

【0013】 作為用於解決此種問題的手法，提案有一種使有機發光二極體用基板表面所形成之凹凸構造之間距或高度等不齊的手法。

另外，顯示關於周期性細微凹凸構造之第 2 習知技術的圖 1(b)，係表示藉由將如圖 1(b)之(b-1)所示般由將複數粒徑(例如 2 種以上)之粒子混合而形成之粒子單層膜所構成的 2 維結晶體作為蝕刻遮罩的乾式蝕刻法，製作具有間距不齊之凹凸構造的有機發光二極體用基板的例子，於圖 1(b)之(b-2)表示具有該種間距不齊之凹凸構造的有機發光二極體用基板表面的高度分佈的功率譜。

亦即，依間距不齊之方式形成有機發光二極體用基板表面之凹凸

構造時，於高度分佈之功率譜中可得到分佈為圓狀區域者。

藉由具有該間距不齊之凹凸構造的有機發光二極體所得之間距不齊之凹凸構造之高度分佈的功率譜的輪廓，係如圖 1(b)之(b-3)所示，於寬頻帶之波數區域中具備某程度的強度，但其絕對值並未較凹凸構造之周期為一定者高。

然而，若欲藉由單純增高凹凸構造之高度以得到功率譜強度，則產生出現表面電漿子局部存在化之傾向、以及容易發生元件內短路等新問題，故不佳。

亦即，根據具有間距不齊之凹凸構造的有機發光二極體，可實現在可見光至近紅外區域中任意之寬頻帶波長區域之電磁波之取出效率優越的有機發光二極體，雖然不致有細微凹凸構造僅稍有變化則取出波長即由目標之發光波長偏離的疑慮，但將招致所取出之光之強度較弱等新問題。

【0014】

(專利文獻 1)日本專利特開 2002-270891 號公報

(專利文獻 2)日本專利特開 2004-31350 號公報

(專利文獻 3)日本專利特表 2005-535121 號公報

(專利文獻 4)日本專利特開 2009-158478 號公報

(專利文獻 5)國際公開第 2012/060404 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0015】 本發明係有鑑於上述習知技術所具有各種問題而形成者，其目的在於提供：(1)針對陰極頂部發光型有機發光二極體元件，顯示周期細微凹凸構造之間距與發光材料之光譜中之取出波長的關

係，藉由取出表面電漿子，則可取出窄頻帶之光的光取出效率優越的有機發光二極體用基板、有機發光二極體、有機發光二極體用基板之製造方法、有機發光二極體之製造方法、圖像顯示裝置及照明裝置；以及(2)由一種之發光材料所作成之單色有機發光二極體元件之光取出效率高，且不致有因細微凹凸構造之稍微變化則取出波長即由目標之發光波長偏離之疑慮，可取出於可見光至近紅外區域中具有任意之中心波長並具有某程度擴展之窄頻帶的光，而光取出效率優越的有機發光二極體用基板、有機發光二極體、有機發光二極體用基板之製造方法、有機發光二極體之製造方法、圖像顯示裝置及照明裝置。

(解決問題之技術手段)

【0016】 為了達成上述目的，本發明之有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層有機電致發光層、與使由金屬材料所構成之半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層，於上述半穿透金屬層之與上述透明導電層側相接的面，形成有使複數凸部周期性地 2 維配列之 2 維格子構造的頂部發光型者；於上述面所形成之凸部中，相鄰之凸部間之中心間距離 P ，係在將上述面之以複數(complex number)所表示之表面電漿子之傳播常數之實部設為 k 時，上述中心間距離 P 設為式(1)範圍之值，上式(1)中之 P_0 係在形成三角格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(2)，在形成正方格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(3)。

[數 1]

$$0.8P_0 \leq P \leq 1.2P_0 \quad \cdot \cdot \cdot \quad (1)$$

[數 2]

$$P_0 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}k} \quad \dots \quad (2)$$

[數 3]

$$P_0 = \frac{2\pi}{k} \quad \dots \quad (3)$$

【0017】 另外，本發明之有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與使由金屬材料所構成之半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層，於上述半穿透金屬層之與上述透明導電層側相接的面，形成有使複數凹部周期性地 2 維配列之 2 維格子構造的頂部發光型者；於上述面所形成之凹部中，相鄰之凹部間之中心間距離 P，係在將上述面之以複數(complex number)所表示之表面電漿子之傳播常數之實部設為 k 時，上述中心間距離 P 設為式(1)範圍之值，上式(1)中之 P₀係在形成三角格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(2)，在形成正方格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(3)。

[數 1]

$$0.8P_0 \leq P \leq 1.2P_0 \quad \dots \quad (1)$$

[數 2]

$$P_0 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}k} \quad \dots \quad (2)$$

[數 3]

$$P_0 = \frac{2\pi}{k} \quad \dots \quad (3)$$

【0018】 另外，本發明之有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與使由金屬材料所構成之半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層，於上述半穿透金屬層之與上述有機電致發光層相接的面，形成有使複數凸部周期性地 2 維配列之 2 維格子構造的頂部發光型者；於上述面所形成之凸部中，相鄰之凸部間之中心間距離 P，係在將上述面之以複數(complex number)所表示之表面電漿子之傳播常數之實部設為 k 時，上述中心間距離 P 設為式(1)範圍之值，上式(1)中之 P₀ 係在形成三角格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(2)，在形成正方格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(3)。

[數 1]

$$0.8P_0 \leq P \leq 1.2P_0 \quad \dots \quad (1)$$

[數 2]

$$P_0 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}k} \quad \dots \quad (2)$$

[數 3]

$$P_0 = \frac{2\pi}{k} \quad \dots \quad (3)$$

【0019】 另外，本發明之有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導

電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與使由金屬材料所構成之半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層，於上述半穿透金屬層之與上述有機電致發光層相接的面，形成有使複數凹部周期性地 2 維配列之 2 維格子構造的頂部發光型者；於上述面所形成之凹部中，相鄰之凹部間之中心間距離 P ，係在將上述面之以複數(complex number)所表示之表面電漿子之傳播常數之實部設為 k 時，上述中心間距離 P 設為式(1)範圍之值，上式(1)中之 P_0 係在形成三角格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(2)，在形成正方格子構造作為上述 2 維格子構造時，滿足下式(3)。

[數 1]

$$0.8P_0 \leq P \leq 1.2P_0 \quad \dots \quad (1)$$

[數 2]

$$P_0 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}k} \quad \dots \quad (2)$$

[數 3]

$$P_0 = \frac{2\pi}{k} \quad \dots \quad (3)$$

【0020】另外，本發明之有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、由金屬材料所構成之陰極導電層，於上述陰極導電層之與上述有機電致發光層相接的面，形成有由複數凹凸部所構成的無規之細微凹凸構造的底部發光型者；由上述有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，在將較短波

長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 、將與波長 $2\lambda_1 - \lambda_{\text{peak}}$ 及 $2\lambda_2 - \lambda_{\text{peak}}$ 對應之陰極導電層與有機電致發光層間之界面中之表面電漿子之傳播常數之實部分別設為 k_1 及 k_2 時，上述界面之上述細微凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 K_1 與波數 K_2 之間具有有限值，且此波數範圍內之光譜強度之積分值係具有涵括全波數之光譜強度之 50% 以上之強度的值。

【0021】 另外，本發明之有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與使由金屬材料所構成之半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層，於上述半穿透金屬層之與上述有機電致發光層相接的面，形成有由複數凹凸部所構成的無規之細微凹凸構造的頂部發光型者；由上述有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，在將較短波長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 、將與波長 $2\lambda_1 - \lambda_{\text{peak}}$ 及 $2\lambda_2 - \lambda_{\text{peak}}$ 對應之陰極導電層與有機電致發光層間之界面中之表面電漿子之傳播常數之實部分別設為 k_1 及 k_2 時，上述界面之上述細微凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 K_1 與波數 K_2 之間具有有限值，且此波數範圍內之光譜強度之積分值係具有涵括全波數之光譜強度之 50% 以上之強度的值。

【0022】 另外，本發明之有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與使由金屬材料所構成之半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層，於上述半穿透金屬層之與上述透明導電層相接的面，形成有由複數凹凸部所構成的無規之細微凹凸構造的頂部發光型

者；由上述有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，在將較短波長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 、將與波長 $2\lambda_1 - \lambda_{\text{peak}}$ 及 $2\lambda_2 - \lambda_{\text{peak}}$ 對應之陰極導電層與有機電致發光層相接之面中之表面電漿子之傳播常數之實部分別設為 k_1 及 k_2 時，上述界面之上述細微凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 K_1 與波數 K_2 之間具有有限值，且此波數範圍內之光譜強度之積分值係具有涵括全波數之光譜強度之 50% 以上之強度的值。

【0023】 另外，本發明之有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之陰極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與由透明導電材料所構成之陽極導電層，於上述陰極導電層之與上述有機電致發光層相接的面，形成有由複數凹凸部所構成的無規之細微凹凸構造的頂部發光型者；由上述有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，在將較短波長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 、將與波長 $2\lambda_1 - \lambda_{\text{peak}}$ 及 $2\lambda_2 - \lambda_{\text{peak}}$ 對應之陰極導電層與有機電致發光層間之界面中之表面電漿子之傳播常數之實部分別設為 k_1 及 k_2 時，上述界面之上述細微凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 K_1 與波數 K_2 之間具有有限值，且此波數範圍內之光譜強度之積分值係具有涵括全波數之光譜強度之 50% 以上之強度的值。

【0024】 另外，本發明之有機發光二極體，係於上述有機發光二極體中，形成上述金屬層之金屬材料設為 Ag 或 Al 或 Ag 含有率為 70 質量%以上之合金或 Al 含有率為 70 質量%以上之合金。

【0025】 另外，本發明之有機發光二極體，係於上述有機發光二極體中，上述凹部之深度及上述凸部之高度設為 15~180nm。

【0026】 另外，本發明之有機發光二極體之製造方法，係製造上

述有機發光二極體者，其係於上述基板表面製作使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列的 2 維格子構造，在形成有使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之 2 維格子構造之上述基板的表面，依序積層上述反射層、上述陽極導電層、上述有機電致發光層、與上述陰極導電層。

【0027】 另外，本發明之有機發光二極體之製造方法，係於上述有機發光二極體之製造方法中，藉由以使既定粒子 2 維地經最密填充之粒子單層膜作為蝕刻遮罩的乾式蝕刻法，於上述基板表面形成使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之 2 維格子構造。

【0028】 另外，本發明之有機發光二極體之製造方法，係於上述有機發光二極體之製造方法中，藉由以使既定粒子 2 維地經最密填充之粒子單層膜作為蝕刻遮罩的乾式蝕刻法，製作形成有使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之構造的鑄模，將於上述鑄模所形成之使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之 2 維格子構造進行轉印，而於上述基板表面形成使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之 2 維格子構造。

【0029】 另外，本發明之有機發光二極體之製造方法，係於半穿透金屬層之與上述透明導電層相接之面，形成有使複數之凸部周期性 2 維配列之 2 維格子構造的頂部發光型的上述有機發光二極體之製造方法，其中，上述既定粒子中，粒徑 D 設為滿足式(4)。

[數 4]

$$D = P \cdots (4)$$

【0030】 另外，本發明之有機發光二極體，係形成上述金屬層之金屬材料設為 Ag 或 Al 或 Ag 含有率為 10 質量%以上之合金或 Al 含有率為 10 質量%以上之合金。

【0031】 另外，本發明之有機發光二極體，係上述凹部之深度及

上述凸部之高度設為 15~180nm。

【0032】 另外，本發明之有機發光二極體之製造方法，係於上述基板表面製作使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列的 2 維格子構造，在形成有使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之 2 維格子構造的上述基板的表面，依轉印上述凸部或凹部之方式，至少依序積層由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層有機電致發光層、與由金屬材料所構成之陰極導電層。

【0033】 另外，本發明之有機發光二極體之製造方法，係於半穿透金屬層之與上述透明導電層側相接之面，形成有使複數之凸部周期性 2 維配列之 2 維格子構造的頂部發光型之上述有機發光二極體之製造方法，其中，在上述基板表面製作使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列的 2 維格子構造，在形成有使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之 2 維格子構造的上述基板的表面，依轉印上述凸部或凹部之方式，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層有機電致發光層、與使由金屬材料所構成之半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層。

【0034】 另外，本發明之有機發光二極體之製造方法，係於半穿透金屬層之與上述透明導電層側相接之面，形成有使複數之凸部周期性 2 維配列之 2 維格子構造的頂部發光型之有機發光二極體之製造方法，其中，在上述基板表面製作使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列的 2 維格子構造，在形成有使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之 2 維格子構造的上述基板的表面，依轉印上述凸部或凹部之方式，至少依序積層由金屬材料所構成之陰極導電層、包含含有有機發光材料之

發光層的有機電致發光層、與由透明導電材料所構成之陽極導電層。

【0035】 另外，本發明之有機發光二極體之製造方法，係藉由以使用平均粒徑相異之複數粒子之混合物所形成的粒子單層膜作為蝕刻遮罩的乾式蝕刻法，於上述基板表面形成使複數之凸部或凹部無規地 2 維配列之 2 維格子構造。

【0036】 另外，本發明之有機發光二極體之製造方法，係藉由以使既定粒子 2 維地經最密填充之粒子單層膜作為蝕刻遮罩的乾式蝕刻法，製作形成有使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之構造的原盤，將由上述原盤藉由電鑄法、奈米壓印法、射出成型法或 UV 壓花法之任一方法所製作的轉印體作為鑄模，由上述鑄模藉由奈米壓印法、射出成型法或 UV 壓花法之任一方法，將於上述鑄模所形成之使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之 2 維格子構造進行轉印，而於上述基板表面形成使複數之凸部或凹部周期性 2 維配列之 2 維格子構造。

【0037】 另外，本發明之圖像顯示裝置，係具備有上述有機發光二極體。

【0038】 另外，本發明之照明裝置，係具備有上述有機發光二極體。

(對照先前技術之功效)

【0039】 本發明由於構成為如上述說明般，故可發揮下述優越效果：可得到高光取出效率，且不致有細微凹凸構造稍有變化則取出波長即由目標之發光波長偏離之疑慮，可取出在可見光至近紅外區域中具有某程度擴展的窄頻帶的光。

【圖式簡單說明】

【0040】 圖 1(a)為表示關於周期性細微凹凸構造之第 1 習知技術

的說明圖，圖 1(a)之(a-1)表示粒徑一定之粒徑 D 的粒子單層膜，又，圖 1(a)之(a-2)表示具有凹凸構造之周期一定之 2 維格子構造的有機發光二極體用基板表面的高度分佈的功率譜，又，圖 1(a)之(a-3)表示凹凸構造之周期成為一定之 2 維格子構造的高度分佈的功率譜的輪廓。又，圖 1(b)為表示關於周期性細微凹凸構造之第 2 習知技術的說明圖，圖 1(b)之(b-1)表示將複數粒徑(例如 2 種以上)之粒子混合而形成之粒子單層膜，又，圖 1(b)之(b-2)表示具有間距不齊之凹凸構造的有機發光二極體用基板表面的高度分佈的功率譜，又，圖 1(b)之(b-3)表示間距不齊之凹凸構造的高度分佈的功率譜的輪廓。

圖 2 為表示本發明第 1 實施形態之有機發光二極體的概略構成說明圖。

圖 3(a)為表示在圖 2 之有機發光二極體中之陰極導電層之背面所形成之細微凹凸構造的概略構成立體說明圖，圖 3(b)為表示圖 2 之有機發光二極體中之於基板表面所形成之細微凹凸構造的概略構成立體說明圖。

圖 4 為表示有機發光二極體之層構成中之偶極子的說明圖。

圖 5 為表示在有機發光二極體之距金屬層背面起基板側 20nm 之距離放置了偶極子時的能量散逸，與在有機發光二極體之距金屬層背面起空氣側 20nm 之距離放置了偶極子時的能量散逸的圖表。

圖 6 為表示偶極子之能量散逸的圖表。

圖 7(a)係表示藉 AFM 觀察乾式蝕刻處理後之基板表面的說明圖，又，圖 7(b)為表示圖 7(a)之 A-A 線的剖面圖。

圖 8 為表示本發明第 2 實施形態之底部發光型之有機發光二極體之構造一例的概略構成剖面說明圖。

圖 9 為表示本發明第 2 實施形態之有機發光二極體之特性的說明圖，圖 9(a-1)表示本發明第 2 實施形態的粒子單層膜，又，圖 9(a-2)表示具有第 2 實施形態之凹凸構造之有機發光二極體用基板表面的高度分佈的功率譜，又，圖 9(a-3)表示本發明第 2 實施形態之有機發光二極體用基板表面的高度分佈的功率譜的輪廓。

圖 10(a)為表示在本發明之有機發光二極體中之陰極導電層之背面所形成之細微凹凸構造的概略構成立體說明圖，圖 10(b)為表示本發明之有機發光二極體中之於基板表面所形成之細微凹凸構造的概略構成立體說明圖。

圖 11 為表示在有機發光二極體之距金屬層背面起基板側 20nm 之距離放置了偶極子時的能量散逸，與在有機發光二極體之距金屬層背面起空氣側 20nm 之距離放置了偶極子時的能量散逸的圖表。

圖 12 係表示藉原子力顯微鏡(AFM：Atomic Force Microscope)測定了於本發明之有機發光二極體用基板所形成之凹凸構造的 AFM 影像的說明圖。

圖 13(a)係表示關於第 1 實施形態之有機發光二極體 10 及第 2 實施形態之有機發光二極體 100 之光取出效率及發光效率的具體例的表，圖 13(b)及(c)係針對細微凹凸構造之光譜中之 K_{peak} 進行說明的概念說明圖。

圖 14(a)為概念性表示與於 620nm 具有波峰之發光材料的光譜相對應之表面電漿子之光譜的說明圖，圖 14(b)為概念性表示圖 13(a)所示之第 1 實施形態之有機發光二極體 10 之具體例的細微凹凸構造之光譜的說明圖，圖 14(c)為概念性表示圖 13(a)所示之比較例 1 之細微凹凸構造之光譜的說明圖，圖 14(d)為概念性表示圖 13(a)所示之第 2 實施形

態之有機發光二極體 100 之具體例的細微凹凸構造之光譜的說明圖，圖 14(e)為概念性表示圖 13(a)所示之比較例 2 之細微凹凸構造之光譜的說明圖。

圖 15(a)至(f)為針對相對於發光材料之光譜，表面電漿子之光譜強度與細微凹凸構造之光譜強度所重疊的比例進行說明的概念說明圖。

圖 16 為表示本發明之頂部發光型之有機發光二極體之構造一例的概略構成剖面說明圖。

圖 17 為表示本發明之頂部發光型之有機發光二極體之構造一例的概略構成剖面說明圖。

圖 18 為表示本發明之底部發光型之有機發光二極體之構造的變形例的概略構成剖面說明圖。

【實施方式】

【0041】 (1)第 1 實施形態

以下參照隨附圖式，針對本發明之有機發光二極體之第 1 實施形態進行詳細說明。

尚且，以下說明中，在使用本發明的前提下，並不一定限定作為對象之有機發光二極體的構造及方式。

【0042】 (1-1)第 1 實施形態之有機發光二極體的構成

於此，圖 2 表示顯示本發明之有機發光二極體之第 1 實施形態的概略構成說明圖。

此圖 2 所示之有機發光二極體 10，係一般被稱為陰極頂部之頂部發光型之形式的單色有機發光二極體，於基板 12 上依序積層著反射層 22 與陽極導電層 14 與有機 EL 層 16 與陰極導電層 18。

而且，對於陽極導電層 14 與陰極導電層 18，可藉由電源 20 施加

電壓。

此有機發光二極體 10 中，在對陽極導電層 14 與陰極導電層 18 施加電壓時，由陽極導電層 14 對有機 EL 層 16 注入電洞，同時由陰極導電層 18 對有機 EL 層 16 注入電子，由陰極導電層 18 側取出在有機 EL 層所產生的光。

此種有機發光二極體 10 之反射層 22，係設置成將來自有機 EL 層 16 的光反射而不由基板 12 取出該光的層。因此，反射層 22 係由反射可見光之金屬材料所構成，例如使用 Ag 或 Al 而構成。又，此種反射層 22 之厚度較佳為例如 100~200nm。

尚且，構成含有反射層 22 之有機發光二極體 10 的各層的厚度，可藉由分光橢圓偏光計、接觸式段差計或原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope(AFM))等進行測定。

【0043】 另外，陽極導電層 14 係由可使可見光穿透之透明導電材料所構成。此種透明導電材料並無特別限定，可使用公知物作為透明導電材料。具體而言，作為陽極導電層 14 中所使用的透明導電材料，可舉例如銦-錫氧化物(Indium Tin Oxide(ITO))、銦-鋅氧化物(Indium Zinc Oxide(IZO))、氧化鋅(Zinc Oxide(ZnO))或鋅-錫氧化物(Zinc Tin Oxide(ZTO))等。又，此種陽極導電層 14 的厚度，較佳為例如 50~200nm。

【0044】 另外，有機 EL 層 16 係由下述者所構成：由電源 20 被注入電洞的電洞注入層 16-1；將在電洞注入層 16-1 中所注入之電洞輸送至後述發光層 16-3，並將來自該發光層 16-3 之電子阻斷的電洞輸送層 16-2；含有有機發光材料，並使由電洞輸送層 16-2 所輸送之電洞與由後述電子輸送層 16-4 所輸送之電子結合而進行發光的發光層 16-3；將在電子注入層 16-5 所注入之電子輸送至發光層 16-3，並將來自該發

光層 16-3 之電洞阻斷的電子輸送層 16-4；與由電源 20 被注入電子的電子注入層 16-5。

而且，有機 EL 層 16 係於陽極導電層 14 上，依序積層著電洞注入層 16-1、電洞輸送層 16-2、發光層 16-3、電子輸送層 16-4、電子注入層 16-5。

尚且，此等層係有一層之角色為一個的情況，亦有兼具二個以上角色的情況，例如，電子輸送層 16-4 與發光層 16-3 可由一層所兼具。

亦即，有機 EL 層 16 只要為至少包含含有有機發光材料之發光層 16-3 的層即可，亦可為僅由發光層 16-3 所構成，但一般係除了發光層 16-3 之外尚含有其他層。此種發光層 16-3 以外的層，係在不損及發光層 16-3 機能之下，可為由有機材料所構成者，亦可為由無機材料所構成者。

本實施形態中，係將有機 EL 層 16 設為由電洞注入層 16-1、電洞輸送層 16-2、發光層 16-3、電子輸送層 16-4 及電子注入層 16-5 之 5 層所構成者。此等層中，最重要的層為發光層 16-3，例如電洞注入層 16-1 或電子注入層 16-5 亦可省略。又，電子輸送層 16-4 亦可兼具為發光層 16-3。

構成有機 EL 層 16 之各層的材料，並無特別限定，可使用公知物。

【0045】亦即，作為構成發光層 16-3 的材料，係使用有機發光材料，作為此種有機發光材料，可舉例如參[1-苯基異喹啉-C₂,N]銦(III)(Ir(piq)₃)、1,4-雙[4-(N,N-二苯基胺基苯乙烯基苯)](DPAVB)、雙[2-(2-苯并噁唑基)酚]鋅(II)(ZnPBO)等之色素化合物。

另外，亦可使用將螢光性色素化合物或磷光發光性材料摻雜於其他物質(主材料)中者。此時，作為主材料，係使用構成電洞輸送層 16-2

之材料或構成電子輸送層 16-4 之材料或專用的主材料。

作為構成電洞注入層 16-1、電洞輸送層 16-2 及電子輸送層 16-4 的材料，一般係分別使用有機材料。

作為構成電洞注入層 16-1 的材料，可舉例如 4,4',4''-參(N,N-2 萘基苯基胺基)三苯基胺(2-TNATA)等之化合物。

另外，作為構成電洞輸送層 16-2 的材料，可舉例如 N,N'-二苯基-N,N'-雙(1-萘基)-(1-1'-聯苯基)-4,4'-二胺(NPD)、銅酞青(CuPc)、N,N'-二苯基-N,N'-二(間甲苯基)聯苯胺(TPD)等之芳香族胺化合物等。

再者，作為構成電子輸送層 16-4 的材料，可舉例如 2,5-雙(1-萘基)-1,3,4-噁二唑(BND)、2-(4-第三丁基苯基)-5-(4-聯苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)等之噁二唑系化合物，參(8-羥基喹啉)鋁(Alq)等之金屬錯合物系化合物等。

再者，作為構成電子注入層 16-5 的材料，可舉例如氟化鋰(LiF)等。

若將此種電子注入層 16-5 設於電子輸送層 16-4 與陰極導電層 18 之間，則可減少工作函數之差，使電子容易由陰極導電層 18 移行至電子輸送層 16-4。

尚且，若使用 Mg/Ag=10/90 等之鎂合金作為陰極導電層 18，則即使不設置電子注入層 16-5，仍可得到電子注入效果。

作為此種有機 EL 層 16 的整體厚度，較佳為例如 30~500nm。

【0046】 另外，陰極導電層 18 係藉由與電源 20 之陰極連接的金屬層 18-1 與透明導電層 18-2 所構成，金屬層 18-1 與透明導電層 18-2 係依序積層於有機 EL 層 16 上。

金屬層 18-1 係由 Ag、Ag 含有率為 70%以上之合金、Al 或 Al 含有率為 70%以上之合金所構成，作為該合金，可舉例如上述

Mg/Ag=10/90 等之鎂合金。

作為該金屬層 18-1 之厚度，例如較佳為 10~30nm，可使來自有機 EL 層 16 的光穿透。

透明導電層 18-2 係與陽極導電層 14 同樣地，由可使可見光穿透之透明導電材料所構成，作為此種透明導電材料，並無特別限定，可使用公知物作為透明導電材料。具體而言，作為透明導電層 18-2 中所使用之透明導電材料，可舉例如銦-錫氧化物(Indium Tin Oxide(ITO))、銦-鋅氧化物(Indium Zinc Oxide(IZO))、氧化鋅(Zinc Oxide(ZnO))或鋅-錫氧化物(Zinc Tin Oxide(ZTO))等。

【0047】 於此，有機發光二極體 10 為由陰極導電層 18 側取出光的頂部發光型。因此，為了可使來自有機 EL 層 16 之光穿透，將金屬層 18-1 形成為薄層。

此時，若將陰極導電層 18 作成為僅有金屬層 18-1，則由於金屬層 18-1 為薄層，故體積電阻變大。

因此，有機發光二極體 10 中，作為陰極導電層 18 係藉由設置金屬層 18-1 與透明導電層 18-2 作為輔助電極層，以達到導電性之提升。

此種透明導電層 18-2 的厚度例如較佳為 50~200nm。

【0048】 另外，基板 12 係使用可使可見光穿透之透明體或可見光不穿透的不透明體，作為構成基板 12 的材料，可為無機材料或有機材料，亦可為此等之組合。

具體而言，構成基板 12 的材料，作為透明體之無機材料，可舉例如石英玻璃、無鹼玻璃、鹼石灰玻璃等之鹼玻璃、超白玻璃等之各種玻璃，雲母等之透明無機礦物等；作為不透明體之無機材料，可舉例如鋁、鎳、不銹鋼等之金屬、各種陶瓷等。作為有機材料，可舉例如

環烯烴系薄膜、聚酯系薄膜等之樹脂薄膜、於該樹脂薄膜中混入了纖維素奈米纖維等之細微纖維的纖維強化塑膠材料等。關於有機材料，可使用透明體、不透明體之雙方。

另外，於基板 12 之陽極導電層 14 所積層側的表面 12a，設置使複數之凸部 12b 周期性 2 維配列的構造(以下將「周期性 2 維配列之構造」適當稱為 2 維格子構造)。

在形成有該 2 維格子構造的基板 12 上，依序積層反射層 22、陽極導電層 14、有機 EL 層 16、陰極導電層 18，藉此於各層表面(亦即，與基板 12 所位於側相反之側的面)，形成與基板 12 之表面 12a 相同的複數之凸部所構成的 2 維格子構造。

【0049】 另外，於構成有機發光二極體 10 之各層之背面(亦即，基板 12 所位於側的面)，形成有使形成於基板 12 之表面 12a 的構造經反轉的構造、亦即使複數之凹部周期性配列的構造、亦即由複數之凹部所構成的 2 維格子構造。

具體而言，若著眼於金屬層 18-1，則於金屬層 18-1 之表面 18-1a(亦即，透明導電層 18-2 所位於側的面)，形成與在基板 12 之表面 12a 所形成之複數凸部 12b 同等的 2 維格子構造，而形成複數之凸部。另一方面，於金屬層 18-1 之背面 18-1c(亦即，有機 EL 層 16 所位於側的面，陰極導電層 18 之背面 18a)，形成使在基板 12 之表面 12a 所形成之構造經反轉的構造、亦即使複數之凹部 18b 周期性配列的構造、亦即由複數之凹部 18b 所構成的 2 維格子構造。

藉由設置此種 2 維格子構造，則將於陰極導電層 18 之金屬層 18-1 被激發之表面電漿子以傳播光之形式取出。

在藉發光層 16-3 由發光分子進行發光時，雖然在附近發生近場

光，但由於此近場光距離發光層 16-3 與金屬層 18-1 的距離非常近，故在金屬層 18-1 之表面 18-1a 及背面 18-1c 被轉換為傳播型之表面電漿子。

此種金屬表面之傳播型表面電漿子，係因入射之電磁激(近場光等)而產生之自由電子之壓縮波伴隨著表面電磁場者。存在於平坦之金屬表面的表面電漿子的情況，由於該表面電漿子之分散曲線與光(空間傳播光)之分散直線不交差，故無法將表面電漿子之能量以光的形式取出。相對於此，若於金屬表面形成有格子構造，則因該格子構造而被繞射之表面電漿子之分散曲線與空間傳播光之分散曲線交差，而可將表面電漿子以輻射光之形式取出。

如此，藉由設置 2 維格子構造，則可取出以表面電漿子之形式所損失之光的能量。如此被取出之能量，係作為輻射光而由陰極導電層 18 中之金屬層 18-1 被放射。

此時，由金屬層 18-1 被輻射之光係指向性高，若經適當設計，則使其大部分朝向屬於光取出面之陰極導電層 18 的表面 18c(亦即，透明導電層 18-2 之與金屬層 18-1 所位於側相反之側的面)。因此，於有機發光二極體 10 中，由光取出面射出高強度之光，提升光取出效率。

【0050】 此種 2 維格子構造中，例如若著眼於陰極導電層 18，則藉由使形成於背面 18a(亦即，金屬層 18-1 之背面 18-1c)之凹部 18b 進行 2 維配列，則其取出效率較 1 維的情況(亦即，配列方向為單一方向，例如複數之溝排列配置於單一方向的構造)更高。

作為此種 2 維格子構造之較佳具體例，可舉例如配列方向為 2 方向、其交差角度為 90° 者(正方格子)，配列方向為 3 方向、其交差角度為 60° 者(三角格子(亦稱為六方格子))等，特佳為三角格子構造。其理

由在於，配列方向較多者，係得到繞射光之條件變多，可依高效率使表面電漿子繞射所致。

於此種 2 維格子構造中，在形成三角格子構造時，係形成使粒子進行 2 維六方最密填充配置的粒子單層膜，以該粒子單層膜作為蝕刻遮罩而進行乾式蝕刻，藉此可簡單取得。又，關於形成由此種粒子單層膜所構成之三角格子構造的方法，將於後述。

於此，作為於背面 18a 所形成之凹部 18b 的深度 D1，係設為 $15\text{nm} \leq D1 \leq 180\text{nm}$ ，較佳為 $30\text{nm} \leq D1 \leq 100\text{nm}$ ，在 $D1 < 15\text{nm}$ 或 $D1 > 180\text{nm}$ 時，有光取出效率之提升效果不足的情形。

上述凹部 18b 之深度 D1 的範圍，係基於以下理由。

亦即，若凹部 18b 之深度 D1 未滿 15nm(亦即 $D1 < 15\text{nm}$ 時)，其作為 2 維格子構造並無法生成充分之表面電漿子之繞射波，將表面電漿子以輻射光之形式取出的效果降低。

另外，若凹部 18b 之深度 D1 超過 180nm(亦即 $D1 > 180\text{nm}$ 時)，表面電漿子開始具有局部存在型之性質，開始成為非傳播型，故輻射光之取出效率降低。再者，此時，在將有機發光二極體 10 之反射層 22、陽極導電層 14、有機 EL 層 16、陰極導電層 18 依序積層時，由於凹凸急遽，故陽極導電層 14 與陰極導電層 18 發生短路的可能性變高，故不佳。

凹部 18b 之深度 D1，係由於與在基板 12 之表面 12a 所形成的凸部 12b 之高度 H1 相同，故藉由以 AFM 測定凸部 12b 之高度，則可間接予以定量。

例如，首先，針對在 2 維格子構造內非故意所選擇之 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 之區域 1 處，取得 AFM 影像，接著，於所取得之 AFM 影像之對角線方

向畫線，將與此線相交之凸部 12b 的最大高度分別單獨算出。其後，計算所算出之凸部 12b 之高度的平均值。將此處理對非故意所選擇之合計 25 處之 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 區域同樣地施行，算出各區域中之凸部 12b 的平均值，將所得之 25 處之區域的平均值進一步平均，以所得值作為凸部 12b 的高度。

此凸部 12b 之形狀並無特別限定，可舉例如圓柱形狀、圓錐形狀、圓錐梯形狀、正弦波形狀、圓頂形狀、或以此等為基本的衍生形狀等。

【0051】 接著，說明有機發光二極體 10 之製造方法，首先，此有機發光二極體 10 之製造方法並無特別限定，較佳係在於其表面 12a 使複數之凸部 12b 依 2 維格子構造形成的基板 12 的該表面 12a 上，依序積層反射層 22、陽極導電層 14、有機 EL 層 16(電洞注入層 16-1、電洞輸送層 16-2、發光層 16-3、電子輸送層 16-4、電子注入層 16-5)、與陰極導電層 18(金屬層 18-1、透明導電層 18-2)。

此時，於陰極導電層 18 之背面 18a(亦即，金屬層 18-1 之背面 18-1c) 所形成之由複數之凹部 18b 所構成的 2 維格子構造，係對應至在基板 12 之表面 12a 所形成之由複數之凸部 12b 所構成的 2 維格子構造(參照圖 3(a)、(b))。

亦即，在陰極導電層 18 之背面 18a 所形成之複數之凹部 18b 中之相鄰凹部 18b 間的中心間距離 P1(以下，將「相鄰凹部 18b 間之中心間距離 P1」稱為「凹部 18b 之中心間距離 P1」)，係與在基板 12 之表面 12a 所形成之複數之凸部 12b 中之相鄰凸部 12b 間的中心間距離 P2(以下，將「相鄰凸部 12b 間之中心間距離 P2」稱為「凸部 12b 之中心間距離 P2」)一致，凹部 18b 之深度 D1 係與凸部 12b 之高度 H1 一致。

因此，藉由分別測定在基板 12 之表面 12a 所形成的凸部 12b 之中

心間距離 P2 及凸部 12b 之高度 H1，則可測定在陰極導電層 18 之背面 18a 所形成的凹部 18b 的中心間距離 P1 及凹部 18b 之深度 D1。

尚且，此種凹部 18b 之中心間距離 P1，可藉由以雷射繞射法測定凸部 12b 之中心間距離 P2 而予以間接測定，又，凹部 18b 之深度 D1，可藉由以 AFM 測定凸部 12b 之高度 H1 而予以間接測定。

【0052】 以下，更詳細說明有機發光二極體 10 之製造方法。

首先，在基板 12 之表面 12a 所形成之由複數之凸部 12b 所構成的 2 維格子構造的製作方法中，可例如使用電子束光刻、機械式切削加工、雷射加工、二光束干擾曝光、縮小曝光等。又，若先製作原盤，則亦可藉由奈米壓印法進行細微凹凸構造的轉印、複製。

此種手法中，二光束干擾曝光及奈米壓印法以外的手法，由於並不適合大面積地製作周期格子構造，故在工業性利用方面受到面積的制約。

另外，二光束干擾曝光雖可製作某程度的小面積，但在一邊為數 cm 以上的大面積的情況，振動、風、熱收縮、膨脹、空氣搖動、電壓變動等各種外擾要因對光學安裝整體造成影響，而極難製作均勻且正確的周期格子構造。

因此，作為有機發光二極體 10 中在基板 12 之表面 12a 所形成之由複數之凸部 12b 所構成的 2 維格子構造的製作方法，較佳係以粒子單層膜作為蝕刻遮罩的乾式蝕刻方法(以下將「以粒子單層膜作為蝕刻遮罩而進行乾式蝕刻的方法」稱為「使用粒子單層膜的蝕刻方法」)。

【0053】 此方法係利用了於基板 12 之表面 12a，將具有發光波長以下之一次粒徑之粒子的單層膜，使用朗謬·布洛傑法(以下適當稱為「LB 法」)之原理進行製作，藉此得到依高精度進行了粒子間隔控制

的 2 維性最密填充格子的方法；此種方法已揭示於例如上述專利文獻 4。

於此粒子單層膜中，由於粒子 2 維地最密填充，故藉由將其作為蝕刻遮罩而對基板原板(亦即，形成 2 維格子構造前之基板 12)表面進行乾式蝕刻，則可形成高精度之三角格子(六方格子)狀的 2 維格子構造。

使用具有此種 2 維格子構造之基板而形成的陰極導電層 18 之背面 18a 的 2 維格子構造，亦同樣地為高精度，故藉由使用此種方法，即使在大面積的情況，亦可高效率地得到表面電漿子之繞射波，可得到提升了光取出效率之高輝度的有機發光二極體 10。

使用此粒子單層膜的蝕刻方法，係藉由進行以粒子單層膜被覆基板原板之表面的被覆步驟、與使用該粒子單層膜作為蝕刻遮罩而對基板原板進行乾式蝕刻的步驟(乾式蝕刻步驟)，於基板 12 形成由複數之凸部 12b 所構成的 2 維格子構造。

以下，詳細說明上述被覆步驟及乾式蝕刻步驟。

【0054】 (1-2)被覆步驟

以粒子單層膜被覆基板原板之表面的被覆步驟，係藉由進行下述步驟而實施：粒子單層膜形成步驟，係於水槽中，置入用於在其液面上使粒子展開的液體(以下，將「用於在液面上使粒子展開的液體」適當稱為「下層液」)，於此下層液之液面滴下在有機溶劑中分散了粒子的分散液，藉由由所滴下之分散液使有機溶劑發揮，則在下層液之液面上形成由粒子所構成的粒子單層膜；與移行步驟，係將粒子單層膜移取至基板 12 上。

尚且，以下說明中，係針對使用親水性之液體作為下層液，於分

散液中分別使用疏水性者作為有機溶劑及粒子的情況進行說明。又，亦可使用疏水性液體作為下層液，此時係使用親水性者作為粒子。

【0055】 (1-2-1)粒子單層膜形成步驟

於此步驟中，首先，於揮發性高且疏水性高之有機溶劑(例如氯仿、甲醇、乙醇、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、己烷等)中，加入表面為疏水性之粒子以調製分散液。又，準備水槽，於該水槽中置入水作為下層液(以下，將作為下層液之水適當稱為「下層水」)。

然後，將所調製之分散液滴下至貯留於水槽之下層水的液面時，分散液中之粒子因分散媒而於下層水之液面展開。其後，藉由將該作為分散媒之有機溶劑揮發，使粒子形成 2 維最密填充的粒子單層膜。

尚且，粒子單層膜之形成時所使用的粒子的粒徑，係考慮所欲形成之凸部 12b 之中心間距離 P2 而設定。亦即，視使用之粒子粒徑，決定在基板 12 之表面 12a 所形成的凸部 12b 的中心間距離 P2，藉由決定凸部 12b 之中心間距離 P2，則決定凹部 18b 之中心間距離 P1。

於此，關於形成粒子單層膜之粒子之粒徑的決定方法，參照圖 4 進行說明。

關於形成此粒子單層膜之粒子的粒徑，係藉由所欲取出之表面電漿子模式而異的格子間距(亦即，相當於凹部 18b 之中心間距離 P1，凸部 12a 之中心間距離 P2)所算出。

首先，若研討無凹凸之習知的頂部發光型有機發光二極體，此元件中雖於基板上堆積著各種薄膜層，但在計算時，為了避免在反射金屬層界面的表面電漿子的影響，而無視反射金屬層與較其更靠基板側的層，對包括由陽極導電層起至其上方空氣為止的層構成進行計算。

如圖 4 所示，在由陽極導電層起至空氣為止為藉 L 層所成立時，

第一層成為陽極導電層，第 L 層成為空氣。將第 l (英文 L 小寫) 層之厚度設為 d_l ，其介電常數以 ϵ_l 賦予。第 1 層之厚度及第 L 層之厚度 d_1 及 d_L 為無限大。

於此，將第 M 層設為載持表面電漿子的金屬層，首先，求取在此層兩側之界面進行傳播的表面電漿子的傳播常數。

於此金屬層之界面進行傳播的表面電漿子模式存在 2 種。其一係能量主要集中於第 $(M-1)$ 層與第 M 層間之界面的模式，另一係主要集中於第 M 層與第 $(M+1)$ 層間之界面的模式。以下，將前者稱為 M_- 模式，後者稱為 M_+ 模式。此等 2 種模式的傳播常數，係藉由解算系統之固有方程式而獲得。

【0056】 一般而言，此固有方程式無法解析性地解算，僅能使用非線形最佳化之手法、數值性地解算。隨著參數總數變多，則此計算變得困難。表面電漿子之傳播常數為複數(complex number)，上述固有方程式係正確地賦予此複數傳播常數。然而，為了決定格子間距 P ，不僅需要傳播常數之實部，此時亦可應用簡單的方法。

層構造所具有之傳播模式(表面電漿子模式與波導模式)係以傳播常數為特徵。此傳播常數係與傳播模式中與波數之界面呈平行的成分(以下稱為面內波數)有關。

此層構造中所具有之振動偶極子之能量，係散逸至此等各模式。因此，若調查來自偶極子之散逸能量的面內波數依存性，則可得知此層構造具有何種模式。

圖 4 係表示有機發光二極體之層構造及該層構造中之偶極子的說明圖。此圖 4 中， $l=N$ 層內具有偶極子。 d^- 及 d^+ 分別表示由偶極子至基板側界面為止的距離及至金屬側界面為止的距離。

【0057】 具體的計算順序，係如以下。

首先，在距 $(M-1)/M$ 界面朝基板側 20nm 左右的距離，與界面垂直地放置 1 個偶極子。偶極子所放置之層，必須於所需之取出角頻率 ω 不具有吸收。將偶極子之偶極矩設為 μ ，並設為依取出角頻率 ω 振動者。此偶極子為第 N 層，將由此起至 $(N-1)/N$ 界面為止的距離設為 d^- ，將 N 層厚度設為 d_N 時，至 $N/(N+1)$ 界面為止的距離為 $d^+=d_N-d^-$ 。

此偶極子之能量散逸之面內波數($k_{||}$)依存性，係由下式(5)所賦予。

[數 5]

$$W_-(k_{||}) = \frac{\omega\mu^2}{8\pi\epsilon_N} \operatorname{Re} \left[\frac{k_{||}^3}{k_z} \cdot \frac{[1+r^+\exp(2ik_zd^+)] [1+r^-\exp(2ik_zd^-)]}{1-r^+r^-\exp(2ik_zd^+d^-)} \right] \quad (5)$$

【0058】 於此， r^- 係在由 N 層側所觀看之 $(N-1)/N$ 界面處相對於具有面內波數 $k_{||}$ 之 p 偏光之磁場的反射係數(振幅反射率)， r^+ 係在由 N 層側所觀看之 $N/(N+1)$ 界面處相對於具有面內波數 $k_{||}$ 之 p 偏光之磁場的反射係數(參照圖 4)。當然，此等反射係數中，包括基板或空氣為止的所有層的影響。又， $k_{||}^2+k_z^2=\epsilon_N(\omega/c)^2$ 。於此， c 為真空中之光速。

$W_-(k_{||})$ 之極大係對應至各傳播模式，賦予該極大之面內波數成為其模式之傳播常數的實部。

接著，將偶極子放置於距 $M/(M+1)$ 界面朝空氣側 20nm 左右處，進行同樣計算。藉此計算所得之能量散逸 $W_+(k_{||})$ 係於與 $W_-(k_{||})$ 相同之位置具有極大。其中，其極大值相異。

此等極大中，由波數較大者，2 個模式對應至表面電漿子模式。賦予此 2 個極大之面內波數下之能量散逸的極大值為 W_- 與 W_+ 且相異。

在將 W_- 中表示較大極大值之面內波數設為 k_- 、將 W_+ 中表示較大極大值之面內波數設為 k_+ 時， k_- 成為 M_- 模式之傳播常數， k_+ 成為 M_+

模式之傳播常數。

格子間距 P (亦即，相當於凹部 18b 之中心間距離 P_1 ，凸部 12a 之中心間距離 P_2)，係依視所欲取出之表面電漿子模式而異的式所賦予。

具體而言，格子間距 P_0 ，係在形成三角格子構造作為 2 維格子構造時，由下述(6)式所賦予。

[數 6]

$$P_{0\pm} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}k_{\pm}} \quad \dots \quad (6)$$

另外，格子間距 P_0 ，係在形成正方格子構造作為 2 維格子構造時，由下述(7)式所賦予。

[數 7]

$$P_{0\pm} = \frac{2\pi}{k_{\pm}} \quad \dots \quad (7)$$

尚且，上述(6)式及(7)式所賦予之格子間距 P 與粒子之粒徑(亦即直徑) D 成為相等。

亦即，所取出之表面電漿子模式，係在形成三角格子構造作為 2 維格子構造時，與採用正方格子構造的情況相異，在依滿足上述(6)式之格子間距 P_0 製作了三角格子構造的情況及依滿足上述(7)式之格子間距 P_0 製作了正方格子構造的情況，可將表面電漿子之能量依光的形式取出。

其中，由於不論何種發光材料，於其發光光譜中均以半高寬計而於值中具有寬度者，故依對應至此種寬度之方式，格子間距 P 係設為下述(1)式所賦予之範圍的變動容許值。

[數 1]

$$0.8P_0 \leq P \leq 1.2P_0 \quad \dots \quad (1)$$

【0059】 由如此所賦予之(6)式、(7)式及(1)式，算出在使用了粒子單層膜之蝕刻方法中用於形成粒子單層膜之粒子的粒徑。又，可藉由使用此種粒子單層膜之蝕刻方法進行製造者只限於形成三角格子構造作為2維格子構造的情形。

具體而言，將有機發光二極體 10 作成為由在基板 12 上所形成之反射層 22 側起為 IZO(相當於陽極導電層 14)/2-TNATA[膜厚 30nm](相當於電洞注入層 16-1)/NPD[膜厚 70nm](相當於電洞輸送層 16-2)/於 PH-1 中依 5%濃度摻雜了 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 者[膜厚 30nm](相當於發光層 16-3)/ Alq_3 [膜厚 30nm](相當於電子輸送層 16-4)/Ag[膜厚 10nm](相當於金屬層 18-1)/IZO[膜厚 110nm](相當於透明導電層 18-2)/Air 時，顯示如圖 5 所示之能量散逸。

圖 5 中，虛線表示在距金屬層 18-1 之背面 18-1c(亦即，陰極導電層 18 之背面 18a)朝基板側 20nm 之距離放置了偶極子時之能量散逸；另一方面，實線表示在距金屬層 18-1 之表面 18-1a 朝空氣側 20nm 之距離放置了偶極子時之能量散逸。

在於基板側及空氣側均放置了偶極子的情況，於面內波數 $k_{\parallel}=15.6\mu\text{m}^{-1}$ 與 $k_{\parallel}=43.6\mu\text{m}^{-1}$ 之位置分別均確認到波峰。此等波峰係對應至表面電漿子模式。

$k_{\parallel}=15.6\mu\text{m}^{-1}$ 之波峰高度，係在基板側放置了偶極子時之波峰 $R(\text{Log}_{10}[W(k_{\parallel})/(\omega\mu^2/8\pi\epsilon_N)]=5.0507)$ 較在空氣側放置了偶極子時之波峰 $Q(\text{Log}_{10}[W(k_{\parallel})/(\omega\mu^2/8\pi\epsilon_N)]=4.8804)$ 高； $k_{\parallel}=43.6\mu\text{m}^{-1}$ 之波峰中，其高度則呈相反，係在基板側放置了偶極子時之波峰 $F(\text{Log}_{10}[W(k_{\parallel})/(\omega\mu^2/8\pi\epsilon_N)]=4.0663)$ 較在空氣側放置了偶極子時之波峰

$G(\text{Log}_{10}[W(k_{\parallel})/(\omega\mu^2/8\pi\epsilon_N)]=4.6284)$ 低。

由此情況可知，前者($k_{\parallel}=15.6\mu\text{m}^{-1}$)係能量集中於金屬層 18-1 之背面 18-1c(陰極導電層 18 之背面 18a)的表面電漿子模式；後者($k_{\parallel}=43.6\mu\text{m}^{-1}$)係能量集中於金屬層 18-1 之表面 18-1a(亦即，透明導電層 18-2 所位於側之面)的表面電漿子模式。

亦即，成為 $k_{-}=15.6\mu\text{m}^{-1}$ 、成為 $k_{+}=43.6\mu\text{m}^{-1}$ ，利用此傳播常數由上述(6)式、(7)式、及(1)式算出粒子之粒徑。

【0060】 此種粒子較佳係粒徑之變動係數(亦即，將標準偏差除以平均值的值)為 15%以下、更佳 10%以下、再更佳 5%以下。

若如此使用粒徑之變動係數小、粒徑之偏差小的粒子，則於所形成之粒子單層膜中不易發生粒子不存在的缺陷處，可形成配列偏離較小的粒子單層膜。

若此種粒子單層膜之配列偏離小，則最終在陰極導電層 18 之背面 18a(金屬層 18-1 之背面 18-1c)所形成的 2 維格子構造中之配列偏離亦較小。而且，2 維格子構造之偏離越小，則由於陰極導電層 18 中之金屬層 18-1 中表面電漿子共鳴有效地轉換為光，故較佳。

【0061】 接著，說明構成粒子單層膜之粒子材料，作為構成粒子單層膜之粒子材料，可舉例如 Al、Au、Ti、Pt、Ag、Cu、Cr、Fe、Ni、Si 等之金屬， SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO_2 、 CaO_2 等之金屬氧化物，聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等之有機高分子，其他之半導體材料、無機高分子等。此等可單獨使用任一種，亦可併用 2 種以上。

根據所欲取得之格子間距，由上述(6)式可算出該粒子之粒徑。

粒子係在使用水(或親水性之液體)作為下層液時，較佳係表面為疏水性者。若粒子之表面為疏水性，則在水槽之下層液之液面上使粒子

分散液展開以形成粒子單層膜時，使用水作為下層液則可輕易形成粒子單層膜，且可使粒子單層膜容易移行至基板 12 上。

上述所示之粒子材料中，聚苯乙烯等之有機高分子之粒子材料由於表面為疏水性，故可直接使用，但在金屬或金屬氧化物之粒子材料時，可藉由疏水化劑使表面成為疏水性而使用。作為此種疏水化劑，可舉例如界面活性劑、烷氧基矽烷等。

以界面活性劑作為疏水化劑的方法，係對廣範圍之材料的疏水化有效，適合於金屬或金屬氧化物等之粒子材料。

【0062】 作為此種界面活性劑，可使用溴化十六烷基三甲基銨、溴化癸基三甲基銨等之陽離子性界面活性劑，十二基硫酸鈉、4-辛基苯磺酸鈉等之陰離子性界面活性劑。進而亦可使用烷硫醇、二硫化物、十四酸、十八酸等。

使用此種界面活性劑之疏水化處理，可使粒子分散於有機溶劑或水等之液體中而於液中進行，亦可對呈乾燥狀態之粒子進行。

在於液中進行疏水化處理時，係例如於氯仿、甲醇、乙醇、異丙醇、甲基乙基酮、乙基乙基酮、甲苯、正己烷、環己烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯等之至少 1 種所構成的揮發性有機溶劑中，加入疏水化對象之粒子使其分散，其後，混合界面活性劑再進行分散即可。在如此使粒子分散後再加入界面活性劑時，可使該粒子表面更均勻地進行疏水化。

此種疏水化處理後之分散液，可直接使用作為用於滴下至下層水之液面的分散液。

疏水化對象之粒子為水分散體之狀態的情況，係於該水分散體中加入界面活性劑而依水相進行粒子表面之疏水化處理後，加入有機溶

劑而對疏水化處理完成之粒子進行油相萃取的方法亦屬有效。如此所得之分散液(亦即，在有機溶劑中分散了粒子之分散液)可直接使用作為用於滴下至下層水之液面的分散液。

尚且，為了提高此分散液之粒子分散性，係適當選擇有機溶劑之種類與界面活性劑之種類，並予以組合。藉由使用粒子分散性高之分散液，則可抑制粒子凝集，容易得到各粒子依高精度經 2 維最密填充的粒子單層膜。

【0063】 例如，在選擇氯仿作為有機溶劑時，較佳係使用溴化癸基三甲基銨作為界面活性劑。作為此種用於提高分散液之粒子分散性的有機溶劑與界面活性劑的組合，可舉例如乙醇與十二基硫酸鈉、甲醇與 4-辛基苯磺酸鈉、甲基乙基酮與十八酸等。

疏水性對象之粒子與界面活性劑的比率，係相對於疏水化對象之粒子質量，界面活性劑之質量較佳為 1/3~1/15 倍的範圍。

另外，在此種疏水化處理時，由提升粒子分散性的觀點而言，有效的是攪拌處理中之分散液，或對分散液照射超音波。

使用烷氧基矽烷作為疏水化劑的方法，係在對 Si、Fe、Al 等之粒子材料或 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂ 等之粒子材料進行疏水化時有效。又，並不限於此等粒子材料，基本上只要為於表面具有羥基等之粒子，則亦可應用於任意粒子材料。

作為烷氧基矽烷，可舉例如單甲基三甲氧基矽烷、單甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-

環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷等。

於使用烷氧基矽烷作為疏水化劑之情形，係將烷氧基矽烷中之烷氧基矽烷基水解為矽烷醇基，並將該矽烷醇基脫水縮合於粒子表面之羥基而進行疏水化。因此，使用烷氧基矽烷之疏水化較佳為於水中進行。

如此於水中進行疏水化之情形，例如較佳係併用界面活性劑等分散劑，使疏水化前之粒子之分散狀態穩定化。尚且，由於亦存在烷氧基矽烷之疏水化效果因分散劑之種類而降低之情形，因此適當選擇分散劑與烷氧基矽烷之組合。

作為藉由烷氧基矽烷進行疏水化之具體方法，首先，使粒子分散於水中，並將其與含有烷氧基矽烷之水溶液(亦即，含有烷氧基矽烷之水解物的水溶液)混合，於室溫至 40°C 之範圍內適當攪拌並且使其反應既定時間、較佳為 6~12 小時。

藉由於在此種條件下進行反應，反應適度進行，而可獲得經充分疏水化之粒子之分散液。此時，若反應過度進行，則矽烷醇基彼此反應而粒子彼此結合，分散液之粒子分散性下降，所獲得之粒子單層膜

容易成為粒子部分地凝集為團簇狀之 2 層以上者。另一方面，若反應不充分，則粒子表面之疏水化亦不足，所獲得之粒子單層膜容易變為粒子間之間距較寬者。

【0064】 又，胺系以外之烷氧基矽烷，由於在酸性或鹼性之條件下水解，因此反應時必須將分散液之 pH 值調整為酸性或鹼性。pH 值之調整法並無限制，但藉由添加 0.1~2.0 質量%濃度之醋酸水溶液之方法，除了促進水解以外，亦可獲得矽烷醇基穩定化之效果，故較佳。

疏水化對象之粒子與烷氧基矽烷之比率，較佳為烷氧基矽烷之質量相對於疏水化對象之粒子之質量為 1/10~1/100 倍之範圍。

既定時間反應後，對該分散液添加上述揮發性有機溶劑中之 1 種以上，並對於水中經疏水化之粒子進行油相萃取。此時，所添加之有機溶劑之體積較佳係相對於有機溶劑添加前之分散液為 0.3~3 倍之範圍。

如此獲得之分散液(亦即，於有機溶劑中分散了粒子之分散液)可直接使用作為用於滴下至下層水之液面的分散液。

尚且，如此進行之疏水化處理中，為了提高處理中之分散液之粒子分散性，較佳係實施攪拌、超音波照射等，藉由提高分散液之粒子分散性，可抑制粒子凝集為團簇狀，容易獲得各粒子依高精度經 2 維最密填充之粒子單層膜。

分散液之粒子濃度較佳係設為 1~10 質量%。又，較佳為將對分散液之下層水的滴下速度設為 0.001~0.01 ml/秒。

若分散液中之粒子之濃度或滴下量為此種範圍，則抑制粒子部分地凝集為團簇狀而成為 2 層以上、產生不存在粒子之缺陷處、及粒子間之間距較寬等傾向，而更容易獲得各粒子依高精度經 2 維最密填充

之粒子單層膜。

粒子單層膜形成步驟較佳係於超音波照射條件下實施，若一邊自下層水朝向水面照射超音波、一邊進行粒子單層膜形成步驟，則促進粒子之最密填充，可獲得各粒子依高精度經 2 維最密填充之粒子單層膜。

此時，超音波之輸出較佳為 1~1200 W，更佳為 50~600 W。又，超音波之頻率並無特別限制，但較佳為例如 28 kHz~5 MHz，更佳為 700 kHz~2 MHz。

【0065】 一般而言，若頻率過高，則開始水分子之能量吸收，產生水蒸氣或水滴自水面升起之現象，故不佳。又，一般而言，若頻率過低，則下層水中之空蝕半徑變大，水中產生泡且朝向水面浮起。若此種泡集積於在下層水之液面所形成的粒子單層膜之下，則下層水之液面之平坦性消失，無法形成適當之粒子單層膜。

另外，藉由超音波照射於下層水之液面產生固定波。不論何種頻率，若輸出過高，或該液面之波高因超音波振動子與發送機之調諧條件而變得過高，則有粒子單層膜於該液面被破壞的可能性。

如上述，若適當設定超音波之頻率，則不致破壞正在形成之粒子單層膜，並可有效地促進粒子之最密填充。然而，若粒徑為例如 100 nm 以下等較小之粒子，則粒子之聲學固有頻率變得非常高，因此難以賦予如計算結果般之超音波振動。

於此情形，若假設賦予粒子 2 聚物、3 聚物、...直至 20 聚物左右之質量所對應之固有振動進行計算，則可使必要之頻率降低至現實之範圍內。即便於賦予粒子之聚集體之固有頻率所對應之超音波振動之情形，亦可發現粒子之填充率提高效果。

超音波之照射時間只要對完成粒子之再配列而言為充分即可，所需時間係根據粒徑、超音波之頻率、下層水之溫等而變化。然而，於通常之製作條件下，較佳為依 10 秒~60 分鐘進行，更佳為 3 分鐘~30 分鐘。

藉由超音波照射而獲得之優點除了粒子之最密填充化(亦即，使無規排列進行六方最密化)以外，亦具有破壞分散液製備時容易產生之粒子之軟凝集體之效果，亦某種程度地修復暫時產生之點缺陷、線缺陷、或結晶轉移等之效果。

【0066】 上述下層水之液面的粒子單層膜之形成，取決於粒子之自行組織化。其原理為，若粒子集結，則表面張力因存在於該粒子間之分散媒而發揮作用，其結果，粒子彼此並非無規存在，而是自動形成 2 維最密填充之構造。藉由此種表面張力所造成之最密填充，在其他相異的表現上，亦稱為橫向之毛細管力所進行之配列化。

特別係例如膠體二氧化矽般為球形、且粒徑之均勻性高之粒子依漂浮於下層水之液面的狀態下 3 個聚集接觸，則表面張力依使粒子群之吃水線之合計長度為最小之方式發揮作用，3 個粒子依以正三角形為基礎之配置而穩定化。

假設於吃水線到達粒子群之頂點之情形，即於粒子潛入至該液面下之情形，不會產生此種自行組織化，不形成粒子單層膜。因此，重點在於，在粒子與下層水之其中一者為疏水性時，使另一者為親水性，而使粒子群不致潛入至下層水之液面下。

作為下層液，較佳係如以上所說明般使用水，若使用水，則較大之表面自由能量發揮作用，暫時生成之粒子之最密填充配置容易穩定持續於液面上。

【0067】 (1-2-2)移行步驟

於移行步驟中，係將藉由粒子單層膜形成步驟而形成於下層水之液面上之粒子單層膜，依單層狀態直接移取至屬於蝕刻對象物之基板原板上。

將粒子單層膜移取至基板原板上之具體方法並無特別限制，例如可使用以下之方法：將疏水性之基板原板保持為相對於粒子單層膜呈略平行之狀態，並使其自上方下降而與粒子單層膜接觸，同時藉由屬於疏水性之粒子單層膜與基板之親和力，而使粒子單層膜移行至基板原板，以將粒子單層膜移取至基板原板的方法。

更具體而言，係於形成粒子單層膜之前，預先在水槽之下層水內將基板原板配置成略水平方向，於下層水之液面上形成粒子單層膜後使該液面逐漸下降，藉此將粒子單層膜移取至基板原板上。

根據此種方法，可不使用特殊之裝置即將粒子單層膜移取至基板上，但由即便為更大面積之粒子單層膜，乃可於維持該 2 維最密填充狀態之下容易移取至基板原板上之方面而言，較佳為採用所謂 LB 槽法。

於 LB 槽法中，係預先將基板原板依對該下層水之液面呈略垂直方向浸漬於水槽內之下層水中，於該狀態下進行上述粒子單層膜形成步驟，而於該液面上形成粒子單層膜。

【0068】 然後，於粒子單層膜形成步驟後，將基板原板向上方拉昇，藉由此可將形成於下層水之液面上的粒子單層膜移取至基板原板上。

此時，粒子單層膜由於藉由粒子單層膜形成步驟於下層水之液面上已形成為單層狀態，因此即使移行步驟之溫度條件(亦即，下層水之

溫度)或基板原板之拉昇速度等稍微變動，亦無粒子單層膜崩解而多層化等之虞。

移行步驟之溫度條件、亦即下層水之溫度通常依存於因季節或天氣而變動之環境溫度，大致為 10~30°C 左右。

另外，此時作為水槽，若使用具備以計測粒子單層膜之表面壓力之威廉米平板(Wilhelmy plate)等為原理之表面壓力感測器、及將粒子單層膜向沿著液面之方向壓縮之可動障壁之 LB 槽裝置，則可將更大面積之粒子單層膜更穩定地移取至基板原板上。

藉由此種裝置，可一面計測粒子單層膜之表面壓力，一面將粒子單層膜壓縮至較佳之擴散壓力(密度)，並且可使其以一定速度朝向基板原板之方向移動。因此，順利進行粒子單層膜自下層水之液面向基板原板上之轉移，難以產生僅小面積之粒子單層膜可轉移至基板原板上等故障。

較佳之擴散壓力為 5~80 mNm⁻¹，更佳為 10~40 mNm⁻¹。若為此種擴散壓力，則可容易獲得各粒子以更高精度成二維最密填充之粒子單層膜。又，提昇基板原板之速度較佳為 0.5~20 mm/分。

【0069】 藉由上述移行步驟，由粒子單層膜被覆基板原板表面後，進而視需要可進行用於將粒子單層膜固定於基板原板上之固定步驟。

藉由以固定處理將粒子單層膜固定於基板原板上，可抑制於其後之乾式蝕刻時粒子於基板原板上移動的可能性，而可更穩定且高精度地對基板原板表面進行蝕刻。尚且，隨著乾式蝕刻進行，各粒子之粒徑逐漸變小，因此於基板原板上移動之可能性變大，故此種固定步驟係屬有效。

作為此種固定處理方法，有如使用黏合劑之方法或燒結法。於使用黏合劑之方法中，係將黏合劑溶液供給至形成有粒子單層膜之基板原板之該粒子單層膜側並使其滲透至粒子單層膜與基板原板之間。

黏合劑之使用量較佳係粒子單層膜之質量之 0.001~0.002 倍。若為此種範圍，則不產生黏合劑過多而於粒子間堵塞黏合劑，對粒子單層膜之精度造成不良影響之問題，可充分固定粒子。

於大量供給黏合劑溶液之情形，只要於黏合劑溶液滲透後，使用旋轉塗佈機、或將基板傾斜而去除黏合劑溶液之剩餘部分即可。

作為黏合劑溶液之材料的種類，可使用先前作為疏水化劑所例示之烷氧基矽烷或一般之有機黏合劑、無機黏合劑等，於黏合劑溶液滲透後，根據黏合劑之種類適當進行加熱處理。例如，於使用烷氧基矽烷作為黏合劑之情形，較佳為以 40~80°C 於 3~60 分鐘之條件下進行加熱處理。

另外，於使用燒結法作為固定處理方法之情形，只要對形成有粒子單層膜之基板原板進行加熱，使構成粒子單層膜之各粒子融著於基板上即可。加熱溫度只要根據粒子之材料與基板之材料而決定即可，但粒徑為 1 μm 以下之粒子由於在低於該物質本來之熔點之溫度下開始界面反應，因此於較低溫側即燒結完成。

若燒結時加熱溫度過高，則粒子之融著面積變大，其結果，作為粒子單層膜之形狀發生變化等而有對精度造成不良影響的可能性。

另外，若於空氣中進行加熱，則基板或各粒子有發生氧化的可能性，因此較佳係於惰性氣體環境下進行。於含有氧氣之環境下進行燒結之情形，必須於後述蝕刻步驟中設定考慮了氧化層之條件。

【0070】 於如此而形成於基板原板上之粒子單層膜中，以下述式

(8)所定義之粒子之配列之偏離 S(%)較佳為 10%以下。

[數 8]

$$S(\%)=|B-A|\times 100/A \quad \cdot \cdot \cdot (8)$$

A：粒子之平均粒徑

B：粒子單層膜中之粒子間之平均間距

此式(8)中，所謂 A 之「粒子之平均粒徑」，係構成粒子單層膜之粒子之平均一次粒徑，可依常用方法由使藉由粒子動態光散射法而算出之粒度分佈擬合於高斯曲線而獲得之波峰予以求出。另外，所謂 B 之「粒子單層膜中之粒子間之平均間距」，係指粒子單層膜中之相鄰 2 個粒子之頂點與頂點之距離的平均值。尚且，若粒子為球形，則相鄰粒子之頂點與頂點之距離係與相鄰粒子之中心與中心之距離相等。

粒子單層膜中之粒子間之平均間距，係藉由 AFM 而與上述凸部 12a 之中心間距離 P2 同樣地予以求出。

此粒子之配列之偏差 S 為 10%以下之粒子單層膜中，各粒子進行 2 維最密填充，控制了粒子之間隔，其配列之精度較高。

【0071】 (1-3)乾式蝕刻步驟

藉由對如上所述由粒子單層膜被覆之基板表面進行乾式蝕刻，可獲得具有使複數之凸部 12b 週期性 2 維配列之構造的基板 12。

具體而言，開始乾式蝕刻時，首先，蝕刻氣體於構成粒子單層膜之各粒子之間隙穿過並到達基板原板之表面，在蝕刻氣體所到達之部分藉由該蝕刻氣體使基板表面被蝕刻而形成凹部，於各粒子所位於之部分出現凸部。

其後，進而繼續乾式蝕刻，則各凸部上之粒子亦藉蝕刻氣體而逐漸被蝕刻並變小，同時，基板原板表面之凹部亦變深。然後，最終各

粒子藉由蝕刻氣體而消失，並於基板原板之表面形成使複數之凸部週期性 2 維配列之構造。如此，於基板 12 之表面 12a 形成複數之凸部 12b，由該複數之凸部 12 在基板 12 上形成 2 維格子構造。

【0072】 另外，藉由調節乾式蝕刻條件(偏壓、氣體流量、堆積氣體之種類與量等)，則可調節所形成之凸部之高度或形狀。

作為用於乾式蝕刻之蝕刻氣體，可舉例如 Ar、SF₆、F₂、CF₄、C₄F₈、C₅F₈、C₂F₆、C₃F₆、C₄F₆、CHF₃、CH₂F₂、CH₃F、C₃F₈、Cl₂、CCl₄、SiCl₄、BCl₂、BCl₃、BCl₂、Br₂、Br₃、HBr、CBrF₃、HCl、CH₄、NH₃、O₂、H₂、N₂、CO、CO₂ 等，但於不阻礙本發明效果之範圍內，並不限定於此等。根據構成粒子單層膜之粒子或基板之材質等，可使用該等中之 1 種以上。

作為可使用之蝕刻裝置，若為反應性離子蝕刻裝置、離子束蝕刻裝置等之可進行各向異性蝕刻者，且最小可產生 10 W 左右之偏壓電場，則電漿產生之方式、電極之構造、腔室之構造、高頻電源之頻率等之規格並無特別限制。

此乾式蝕刻步驟中，較佳係依蝕刻選擇比(亦即，基板之蝕刻速度/粒子單層膜之蝕刻速度)成為 1.0 以下之方式設定各種條件(構成粒子單層膜之粒子材料、基板之材質、蝕刻氣體之種類、偏壓功率、天線功率、氣體之流量與壓力、蝕刻時間等)。

【0073】 例如，於選擇膠體二氧化矽粒子作為構成屬於蝕刻遮罩之粒子單層膜，並選擇石英基板作為基板，而於該石英基板上形成膠體二氧化矽粒子所構成之粒子單層膜的情況，藉由於蝕刻氣體使用 Ar 或 CF₄ 等之氣體，則可進行間距與振幅之比相對較低的蝕刻。

另外，若將電場之偏壓自數十設定為數百 W，則處於電漿狀態之

蝕刻氣體中之正電荷粒子被加速而以高速呈幾乎垂直地入射至基板。因此，於使用對基板具有反應性之氣體之情形，可提高垂直方向之物理化學蝕刻的反應速度。

雖取決於基板之材質與蝕刻氣體之種類的組合，但於乾式蝕刻中，由電漿所生成之自由基所造成之各向同性蝕刻亦並行產生。藉由自由基之蝕刻為化學蝕刻，於蝕刻對象物之任意方向均各向同性地進行蝕刻。

另外，由於自由基不具有電荷，因此無法藉由偏壓功率之設定而控制蝕刻速度，可藉由蝕刻氣體之腔室內濃度而控制蝕刻速度。為了進行藉由帶點粒子之各向異性蝕刻，必須維持某種程度之氣壓，因此只要使用反應性氣體，則自由基之影響無法為零。然而，藉由冷卻基材而延遲自由基之反應速度的手法已被廣泛應用，由於具備該機構之裝置亦較多，因此較佳係進行此手法。

進而，於乾式蝕刻步驟中，主要調整偏壓功率，且視情況併用所謂之沉積氣體，藉此可於基板表面形成凸部之中心間距離與該凸部之高度之比(中心間距離/高度)較低的 2 維格子構造。

【0074】 關於如此形成於基板表面之構造，若與求取粒子單層膜中之粒子間之平均間距 B 之方法同樣地，求出其凸部之中心間距離 C ，則該中心間距離 C 成為與所使用之粒子單層膜之平均間距 B 幾乎相同的值。又，關於此構造，若求出以下式(9)所定義之配列之偏離 S' (%)，則該值亦成為與所使用之粒子單層膜中之配列之偏離 S 幾乎相同之值。

[數 9]

$$S'(\%) = |C - A| \times 100 / A \quad \dots (9)$$

A：構成所使用之粒子單層膜之粒子之平均粒徑

C：形成於基板表面之凸部的中心間距離

尚且，亦可將如上述般於表面具有使複數之凸部周期性 2 維配列之構造之基板使用作為鑄模，將此鑄模表面之構造轉印至基板原板，藉此製作基板 12。

鑄模表面之構造之轉印可藉由公知方法、例如上述專利文獻 4 所揭示之奈米壓印法、熱壓法、射出成型法、UV 壓紋法等之方法所實施。

若轉印次數增加，則微細凹凸之形狀鈍化，因此由原本之原盤的實用性衍生之轉印次數，較佳為 5 次以內。

【0075】 在如此形成有由複數之凸部 12b 所構成之 2 維格子構造之基板 12 的表面 12a 上，依序積層反射層 22 及陽極導電層 14，於陽極導電層 14 之表面 14a 上依序積層電洞注入層 16-1、電洞輸送層 16-2、發光層 16-3、電子輸送層 16-4 及電子注入層 16-5 而形成有機 EL 層 16，並於電子注入層 16-5 之表面 16-5a 上依序積層金屬層 18-1 及透明導電層 18-2 而形成陰極導電層 18，藉此可得到有機發光二極體 10。

此種各層之積層方法並無特別限定，可利用一般有機發光二極體之製造中所使用的公知技術。例如，陽極導電層 14 及透明導電層 18-2 分別可藉由濺鍍法、真空蒸鍍法等所形成。又，反射層 22、電洞注入層 16-1、電洞輸送層 16-2、發光層 16-3、電子輸送層 16-4、電子注入層 16-5 及金屬層 18-1 分別可藉由真空蒸鍍所形成。

此等各層之厚度由於非常薄，故藉由如上述依序積層各層，則基板 12 之表面 12a 上由複數之凸部 12b 所構成的 2 維格子構造反映至透明導電層 18-2 為止，於反射層 22 及金屬層 18-1 中，形成與於基板 12 之表面 12 的由複數之凸部 12b 所構成之 2 維格子構造對應的由複數之

凸部或凹部所構成之 2 維格子構造。

【0076】 接著，根據上述製造方法，針對製作有機發光二極體 10 之情況，以具體例進行說明。

作為所製作之有機發光二極體 10，係設為基板 /Ag[膜厚 50nm]/IZO[膜厚 20nm]/2-TNATA[膜厚 30nm]/NPD[膜厚 70nm]/Ir(piq)₃@PH-1(5%)[膜厚 30nm]/Alq₃[膜厚 30nm]/MgAg[膜厚 10nm]/IZO[膜厚 110nm]。

亦即，此有機發光二極體 10 係由下述所構成：藉石英玻璃所形成之基板 12；由 Ag 所形成之厚 50nm 之反射層 22；由 IZO 所形成之厚 20nm 之陽極導電層 14；由 2-TNATA 所形成之厚 30nm 之電洞注入層 16-1；由 NPD 所形成之厚 70nm 之電洞輸送層 16-2；由摻雜了 5%之 Ir(piq)₃ 之 PH-1 所形成之厚 30nm 的發光層 16-3；由 Alq₃(參(8-羥基喹啉)鋁)所形成之厚 30nm 的電子輸送層 16-4；由 MgAg(Ag 含有率為 70% 以上之鎂合金)所形成之厚 10nm 的金屬層 18-1；與由 IZO 所形成之厚 110nm 的透明導電層 18-2。

為了製作此有機發光二極體 10，首先，算出在基板 12 之表面 12a 製作由複數之凸部 12b 所構成之 2 維格子構造時所需要的形成粒子單層膜的粒子粒徑。

亦即，有機發光二極體 10 中，將陰極導電層 18 中之金屬層 18-1 厚度設為 10nm 時之能量散逸之強度，藉上述(2)式求取。

於此，算出在將金屬層 18-1 之背面 18-1c(亦即，陰極導電層 18 之背面 18a)所產生之表面電漿子之能量以傳播光之形式取出時，形成粒子單層膜之粒子的粒徑。

上述(2)式中，由於波數第 2 大之模式(波峰)為在金屬層 18-1 之背

面 18-1c(陰極導電層 18 之背面 18a)所產生之表面電漿子的能量散逸強度，故求得賦予此波峰的面內波數 k_{\parallel} 。

尚且，此計算中，由於波峰強度並非目的，而是以求取 k_{\parallel} 為目的，故 $\omega\mu^2/8\pi\epsilon_N$ 係作為未貢獻之項目而由計算除外，進行上述(5)式中計算。
[數 10]

$$\text{Re} \left\{ \frac{k_{\parallel}^3 [1 + r^+ \exp(2ik_z d^+)] [1 + r^- \exp(2ik_z d^-)]}{k_z [1 - r^+ r^- \exp[2ik_z (d^+ + d^-)]]} \right\} \cdot \cdot \cdot \quad (10)$$

【0077】 另外，同樣地，此計算中，由於波峰強度並非目的，而是以求取 k_{\parallel} 值為目的，故偶極子之位置設為距金屬層 18-1 之背面 18-1c(陰極導電層 18 之背面 18a)20nm。

作為代入至上述(10)式之數值， $d^+=20\text{nm}$ 、 $d^-=10\text{nm}$ 、 r^+ 與 r^- 係藉由求取通常多層薄膜之反射係數的式所計算，成為 $k_z = (\epsilon_N(\omega/c)^2 - k_{\parallel}^2)^{0.5}$ 。又，作為上述求取通常多層薄膜之反射係數的式，係參照非專利文獻之「電漿子學基礎與應用」岡本隆之、梶川浩太郎著，講談社 Scientific(2010 年 10 月 1 日出版)，P16-22。

而且，在以 k_{\parallel} 作為變數之函數而計算上述(10)式時，得到圖 6 所示之結果。

圖 6 中，面內波數第二大之模式(波峰)之 k_{\parallel} 為 $15.6\mu\text{m}^{-1}$ 。若將此值代入至上述(6)式，則將用於製作對應至此波數之細微凹凸構造(亦即，2 維格子構造)的粒子粒徑 D 算出為 454nm。

尚且，此具體例中，為了說明使用了粒子單層膜之蝕刻方法，而使用(6)式算出形成粒子單層膜之粒子粒徑，但在藉由使用粒子單層膜之蝕刻方法以外的方法製作有機發光二極體 10 時，係使用上述(6)式或(7)式算出格子間距 P ，依成為算出之格子間距 P 之方式調整各種條件

而進行製作即可。

根據藉上述(6)式所算出之粒子之粒徑 D 的值，製作平均粒徑為 451.2nm、粒子之變動係數為 4.0%之膠體二氧化矽之 5.0 質量%水分散體(分散液)。又，平均粒徑及粒徑之變動係數，係由使藉 Malvern Instruments Ltd 製之 Zetasizer Nano-ZS 之粒子動態光散射法所求得之粒度分佈擬合於高斯曲線而獲得的波峰所算出。

【0078】 接著，為了對所製作之分散液中之膠體二氧化矽之表面進行疏水化處理，於該分散液中加入含有濃度 1.0 質量%之苯基三乙氧基矽烷之水解物的水溶液，依約 40°C 反應 3 小時。此時，依苯基三乙氧基矽烷之質量成為膠體二氧化矽粒子之質量的 0.015 倍之方式混合分散液與該水溶液。

然後，於反應結束後之分散液中，加入該分散液之 5 倍體積的甲基異丁基酮並攪拌，將經疏水化之膠體二氧化矽進行油相萃取。

將如此所得之濃度 1.05 質量%之疏水化膠體二氧化矽分散液，依滴下速度 0.01ml/秒滴下至在具備計測粒子單層膜之表面壓力之表面壓力感測器、與將粒子單層膜向沿著液面之方向壓縮之可動障壁之水槽(LB 槽裝置)中所貯留的液面(使用水作為下層水，水溫設為 26.5°C)。又，貯留於水槽之下層水中，係事先將用於使用作為有機發光二極體 10 之基板 12 的透明石英基板(30mm×30mm×1.0mm、雙面鏡面研磨處理完畢)略鉛直方向地浸漬。

由開始將疏水化膠體二氧化矽分散液滴下至下層水之液面的時點起，藉由由下層水中朝向液面，依輸出 100W、頻率 1500kHz 之條件照射超音波 10 分鐘，則促進經疏水化之膠體二氧化矽粒子的 2 維最密填充，同時使該分散液中之屬於有機溶劑的甲基異丁基酮揮發，而於

該下層水之液面形成粒子單層膜。

其後，將所形成之粒子單層膜，藉由可動障壁，壓縮至擴散壓力成為 $22\sim 30\text{mNm}^{-1}$ ，依 3mm/分鐘 之速度拉昇基板 12，於基板 12 之一面移取該粒子單層膜。又，所謂基板 12 之一面，係指欲形成 2 維格子構造的面。

【0079】 接著，作為將移取至基板 12 之一面上的粒子單層膜對該一面之固定處理，於移取了粒子單層膜之基板 12 之一面上，使作為黏合劑之 0.15 質量%之單甲基三甲氧基矽烷的水解液滲透，其後，將該水解液之剩餘份以旋轉塗佈機(3000rpm)進行處理 1 分鐘而去除。然後，將去除了水解液剩餘份之基板 12 依 100°C 進行加熱 10 分鐘，使黏合劑反應，得到形成有由膠體二氧化矽粒子所構成之粒子單層膜的基板 12。

在如此取得形成有粒子單層膜之基板 12 時，接著對該基板 12 藉 CHF_3 氣體進行乾式蝕刻處理。

此乾式蝕刻處理之條件，設為天線功率 1500W、偏壓功率 $50\sim 300\text{W}(13.56\text{MHz})$ 、氣體流量 $50\sim 200\text{sccm}$ 。

藉 AFM 觀察進行了乾式蝕刻處理後之基板 12 之一面，結果剖面形狀為圓錐梯形形狀(參照圖 7(b))，平面配置係形成使凸部配列為三角格子狀之細微凹凸構造(參照圖 7(a))。

【0080】 如此，藉 AFM 測定在基板 12 之一面所形成之細微凹凸構造中之凸部的中心間距離 p' (格子常數)，結果，3 次之試驗的平均值為 455.4nm 。

另外，由 AFM 影像非故意地選擇之 25 處之 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 之區域中算出該細微凹凸構造的凸部的平均值，將該 25 處之各別的平均值再進行

平均，藉此所求得之該細微凹凸構造中之凸部的平均高度 h 為 30.9nm。進而，使用上述(11)式所算出之結果，配列之偏離 S 為 4.9%。再者，平均高度 h 與中心間距離 p' 之平均值的比(平均高度 h /中心間距離 p')為 0.078。

其後，於形成有細微凹部構造之基板 12 之一面，藉蒸鍍法形成 50nm 厚之 Ag 作為反射層 22。又，於反射層 22 上，藉濺鍍法形成 20nm 厚之 IZO 作為陽極導電層 14。進而藉蒸鍍法形成 30nm 厚之 2-TNATA 作為電洞注入層 16-1。

接著，於電洞注入層 16-1 上，藉蒸鍍法形成 70nm 厚之 4,4'-雙[N-1-萘基]-N-苯基-胺基]-聯苯基(α -NPD)作為電洞輸送層 16-2，其後，於電洞輸送層 16-2 上，藉蒸鍍法形成 30nm 厚之於主材料 PH1(SFC 公司製)中摻雜了 5%濃度之 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 者作為發光層 16-3。

再者，於發光層 16-3 上，藉蒸鍍法形成 30nm 厚之 Alq_3 作為電子輸送層 16-4，再於電子輸送層 16-4 上，藉蒸鍍法形成 10nm 厚之 Mg/Ag=10/90(質量比)之鎂/銀合金作為金屬層 18-1，又，於金屬層 18-1 上，藉濺鍍法形成 110nm 厚之 IZO 作為透明導電層 18-2，製成有機發光二極體 10。

尚且，藉由於蒸鍍及濺鍍時使用遮罩，發光區域係製作成 $2 \times 2\text{mm}$ 。

【0081】 如以上所說明般，本發明之有機發光二極體 10，係於基板 12 之表面 12a 形成由複數之凸部 12b 所構成的 2 維格子構造，於此基板 12 上，依序積層反射層 22、陽極導電層 14、有機 EL 層 16、由可見光可穿透而形成為薄層的金屬層 18-1 與用於提升導電性之透明導電層 18-2 所構成之陰極導電層 18 而構成，作成將於有機 EL 層 16 所產生之光由陰極導電層 18 側取出的頂部發光型。

另外，在藉使用了粒子單層膜之蝕刻方法製作有機發光二極體 10 時，係藉上述(4)式算出用於形成粒子單層膜之粒子粒徑。

藉此，於本發明之有機發光二極體 10 中，配合表面電漿子模式，於基板 12 之表面 12a 形成由複數之凸部 12b 所構成之 2 維格子構造。

因此，本發明之有機發光二極體 10 中，可使對於表面電漿子模式之光取出效率最佳化，相較於習知技術之有機發光二極體，可提升光取出效率。

而且，藉由利用此種有機發光二極體 10 製作圖像顯示裝置，則可製作長壽命、小電力之圖像顯示裝置。

進而，藉由利用此種有機發光二極體 10 製作照明裝置，則可製作長壽命、小電力之照明裝置。

【0082】 (2)第 2 實施形態

以下參照隨附圖式，針對本發明之有機發光二極體之第 2 實施形態之一例進行詳細說明。

尚且，本實施形態中，於以下說明中，在使用本發明的前提下，並不一定限定作為對象之有機發光二極體的構造及方式。

【0083】 (2-1)第 2 實施形態之有機發光二極體的構成

首先，圖 8 表示顯示本發明之有機發光二極體之第 2 實施形態的概略構成剖面說明圖。

尚且，關於圖 8 所示之本發明之有機發光二極體 100 的說明，為了說明方便，將構成單色之有機發光二極體 100 之各層的高度方向中之上方側表面適當稱為上面，將各層的高度方向中之下方側表面適當稱為下面。

於此，本發明第 2 實施形態之有機發光二極體，係具有：藉由以

粒子單層膜作為蝕刻遮罩的乾式蝕刻法，製作於表面設置了使複數之凹部或凸部經 2 維配列之凹凸構造的有機發光二極體用基板的基板製作步驟；與於上述凹凸構造上，依在陰極導電層之表面轉印凹凸構造之方式，至少積層陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層的電致發光層(EL 層)、與含有金屬層之陰極導電層的積層步驟。

【0084】 而且，基板製作步驟中，其特徵在於，使用具有相異粒徑之複數粒子之混合物製作粒子單層膜，使用此種粒子單層膜，製作具有滿足下述要件之凹凸構造的有機發光二極體用基板。

亦即，依下述方式製作細微凹凸構造：由最終所得之有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，在將較短波長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 、將與波長 $2\lambda_1 - \lambda_{\text{peak}}$ 及 $2\lambda_2 - \lambda_{\text{peak}}$ 對應之陰極導電層與有機電致發光層間之界面中之表面電漿子之傳播常數之實部分別設為 k_1 及 k_2 時，上述界面之高度分佈之功率譜於波數 $K_1 = k_1$ 與波數 $K_2 = k_2$ 之間具有有限值，且此波數範圍內之光譜強度之積分值係具有涵括全波數之光譜強度之 50% 以上之強度的值。

藉此，關於由上述有機發光二極體所產生之光，在可見光~近紅外區域(380nm~2500nm)中，可穩定得到以任意波長為中心之具有某程度擴展的窄頻帶之光的取出效率。

尚且，上述所謂「某程度之擴展」，係指例如由有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，在將較短波長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 時，具有約略在陰極導電層與有機電致發光層間之界面中波長 $\lambda_{\text{min}} = 2\lambda_1 - \lambda_{\text{peak}}$ 至 $\lambda_{\text{max}} = 2\lambda_2 - \lambda_{\text{peak}}$ 之間之擴展的窄頻帶之光。

【0085】 以下詳細說明本發明之有機發光二極體，在 EL 層內之

發光層所含之有機發光材料分子進行發光時，在極附近發生近場光。而且，由於發光層與屬於陰極導電層之金屬層的距離非常近，故近場光在金屬層之表面被轉換為傳播型之表面電漿子。

於此，金屬表面之傳播型表面電漿子，係表面附近之自由電子之壓縮波伴隨著表面電磁場者。

存在於平坦之金屬表面的表面電漿子的情況，由於該表面電漿子之分散曲線與光(空間傳播光)之分散直線不交差，故無法將表面電漿子以光的形式取出。

另一方面，若於金屬表面具有奈米等級之 2 維細微凹凸構造，則因該細微凹凸構造而被繞射之空間傳播光之分散曲線與表面電漿子之分散曲線交差，而可將表面電漿子以輻射光之形式取出。

因此，藉由於金屬層之有機 EL 層側之面設置 2 維凹凸構造，則可取出以表面電漿子之形式所損失之光的能量，被取出之能量，係作為輻射光而由金屬層表面被放射。

此時，在細微凹凸構造具有周期性時，由金屬層被輻射之光係指向性高，其大部分朝向光取出面(有機發光二極體之有機發光二極體用基板側或其相反側的表面)。因此，由光取出面射出高強度之光，提升光取出效率。

習知之有機發光二極體中，係以上述 2 維凹凸構造作為高周期性之格子構造。

例如，上述專利文獻 4 中，係使用單一粒徑之粒子形成配例偏離少之粒子單層膜，藉由以其作為蝕刻遮罩之乾式蝕刻法製作具有周期格子構造的有機發光二極體用基板，藉此於金屬層之有機 EL 層側之面形成周期格子構造。

【0086】 另一方面，本發明之第 2 實施形態中，由於使用具有相異粒徑之複數種粒子(例如，具有相異粒徑之 3 種粒子所構成者)的混合物形成粒子單層膜，故最終於金屬層之有機 EL 層側之面所形成的 2 維凹凸構造，係周期性較上述專利文獻 4 者低，凹部或凸部之間隔之分佈具有某程度的寬度。

如本發明之第 2 實施形態般，藉由使凹部或凸部之間隔之分佈具有某程度的寬度，則在細微凹部構造與取出波長間之匹配時，即使細微凹凸構造稍有變化，仍具有經常對應至取出波長之凹凸的周期構造，有助於穩定進行具某程度擴展之窄頻帶之電磁波的光取出。

更具體而言，本發明第 2 實施形態之有機發光二極體中，如圖 9(a-1) 之例所示，在使用例示之具有相異粒徑之 3 種之粒子 A、粒子 B、粒子 C 所形成的粒子單層膜進行乾式蝕刻法，於有機發光二極體用基板形成凹凸構造時，具有此種凹凸構造之有機發光二極體用基板表面之高度分佈之功率譜係如圖 9(a-2)所示。亦即，功率譜並非如表示習知技術之圖 1(a)之(a-2)所示般排列於圓環上之差量函數狀的點列，而是得到圖 9(a-2)所示之分佈為具有寬度之圓環狀之區域的圖像。

另外，根據具有此種無規之 2 維凹凸構造之本發明的有機發光二極體，可得到如圖 9(a-3)之高度分佈之功率譜之輪廓所示般、具有某程度擴展之窄頻帶、且強度大之光。

【0087】 以下，針對具有上述所說明特徵之本發明之有機發光二極體 100，參照隨附圖式進行說明。

圖 8 所示之本發明之有機發光二極體 100，係具有一般被稱為底部發光型之形式之層構成的有機發光二極體。

更詳言之，有機發光二極體 100 係以屬於有機發光二極體用基板

之透明基板 102 作為底部，於透明基板 102 上方側之表面上積層由透明導電體所構成之陽極導電層 104，於陽極導電層 104 上面積層由複數之發光層等所形成之 EL 層 106，於 EL 層 106 表面上積層由金屬所構成之陰極導電層(金屬層)108，藉此而形成者。

另外，本發明之有機發光二極體 100 中，在屬於透明基板 102 之表面的陽極導電層 104 間的界面，分別複數配置具有相異直徑之 3 種之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c，形成凹凸構造。

形成此種凹凸構造之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c，係 2 維無規地配列，其結果，凹凸構造之功率譜係具有某程度之寬度。亦即，此種功率譜之圓環狀之寬度，係較表示習知技術之圖 1(a)之(a-2)所示之差量函數狀之點列更粗。

另外，EL 層 106 係由單一之有機發光材料所構成，將作為各層之電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2、由有機發光材料所構成之發光層 106-3、電子輸送層 106-4 及電子注入層 106-5，於陽極導電層 104 表面上依序積層而構成。

構成此種 EL 層 106 之各層，係有一層之角色為一個的情況與兼具二個以上角色的情況。

例如，作為一層兼具 2 個以上角色的情況，可舉例如藉一層兼具電子輸送層與發光層之雙方角色的情況等。

【0088】 而且，積層於透明基板 102 上之陽極導電層 104、構成 EL 層 106 之各層的電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2、發光層 106-3、電子輸送層 106-4、電子注入層 106-5、積層於最上面之陰極導電層 108，由於依序積層於透明基板 102 上，故透明基板 102 所具有之凹凸構造分別反映於各層，在各層上面形成與在透明基板 102 所形成

之凹凸構造相同的凹凸構造。

另一方面，於陽極導電層 104、屬於 EL 層 106 之各層的電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2、發光層 106-3、電子輸送層 106-4、電子注入層 106-5、陰極導電層 108 之各層的下面，形成具有與上述說明之凹凸構造呈反轉之形狀的 2 維凹凸構造。

另外，上述有機發光二極體 100 中，依可對陽極導電層 104 與陰極導電層 108 施加電壓的方式，連接電源 110。

由此種電源 110，對陽極導電層 104 及陰極導電層 108 施加電壓時，由陽極導電層 104 與陰極導電層 108 之各層，對 EL 層 106 注入電洞及電子。

然後，所注入之電洞及電子於發光層 106-3 結合而生成激子，此種激子進行再結合時則進行發光。

以上構成中，實施了本發明之有機發光二極體 100，而關於用於製作構成此種有機發光二極體 100 之各層的材料及形狀等之特徵，則於以下詳細說明。

【0089】 (2-2)各層之構成

(2-2-1)透明基板

首先，作為用於製作透明基板 102 的材料，只要為使由有機發光二極體 100 所取出之目標波長之光穿透者即可，以無機材料及有機材料為首，可使用組合了此等之材料等進行製作。

例如，可使用第 1 實施形態中作為透明材料所例示之無機材料及有機材料。

此種透明基板中所使用之材料的選擇基準，係視有機發光二極體之用途而異，一般而言，使用可見光穿透率高之材料作為透明基板 102

之材料。

具體而言，由於最好在可見光區域(波長 380nm~780nm)不對光譜造成偏離，故該可見光穿透率較佳為 70%以上，更佳為 80%以上，再更佳為 90%以上。

尚且，在頂部發光元件的情況，亦註記基板材料未必必須為透明。

接著，針對透明基板 102 之形狀進行說明，於透明基板 102 表面，複數配置直徑分別相異之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c，而設置經 2 維無規配列的凹凸構造(參照圖 10(b))。

於此種透明基板 102 之具有凹凸構造的面，依序積層陽極導電層 104、EL 層 106(電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2、發光層 106-3、電子輸送層 106-4、電子注入層 106-5)。各層由於面接於凹凸構造而被積層，故在各層上面形成與透明基板 102 表面相同的凹凸構造。

因此，若最終於 EL 層 106 上積層陰極導電層 108，則與其他層同樣地於陰極導電層 108 上面，亦形成與透明基板 102 表面之凹凸構造相同之凹凸構造，並於陰極導電層 108 下面，形成使透明基板 102 表面之凹凸構造反轉之形狀的 2 維凹凸構造、複數之凹部 108a、凹部 108b、凹部 108c、經 2 維無規配列之 2 維凹凸構造(以下適當稱為「逆凹凸構造」)(參照圖 10(a))。

上述逆凹凸構造中之凹部 108a、凹部 108b、凹部 108c 之各別的直徑及深度，係分別與透明基板 102 表面之凹凸構造中之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 之各別的直徑及高度一致。

另外，逆凹凸構造中之凹部 108a、凹部 108b、凹部 108c 之配列圖案，係與透明基板 102 表面之凹凸構造中之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 之配列圖案一致。

【0090】 於此，上述所謂「2 維無規配列」，係指使複數之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 或凹部 108a、凹部 108b、凹部 108c 配置於同一平面上，且其等之中心間之間隔及配列方向不一定而不規則地配列的狀態。

藉由如此使凸部或凹部某程度無規地 2 維配列，則可穩定地進行具有高度分佈之功率譜之輪廓所對應的某程度擴展的窄頻帶之光取出。

於此，所謂理想之 2 維格子，係指於至少 2 方向上依一定間隔進行配列的構造，例如三角格子狀(六方格子狀)、正方格子狀等之形狀，本發明中之凹凸構造，係相當於使此種三角格子或正方格子之配列經某程度不均勻化(無規化)者。

尚且，上述所謂「某程度」，係並非具有數值規定之範圍，而意指狀態者。

而且，所謂「某程度無規」、「某程度不均勻」，係並非凹凸構造之高度分佈之功率譜於特定波數具有差量函數性之波峰，而意指例如在含有波數 K_1 及 K_2 之波數區域中呈廣泛分佈之細微凹凸構造的雜亂度。意指凹凸面之高度分佈之功率譜於波數 K_1 及波數 K_2 之間造成充分有限之值般的細微凹凸構造的雜亂度。

再者，經高精度配列之周期構造中，在取出某特定波長之光時，若其取出波長與細微凹凸構造之周期完全一致，則提升光取出效率，但若細微凹凸構造之周期稍有偏離，則光取出效率變得不良。

於此，針對形成粒子單層膜之粒子粒徑的具體之決定方法，參照圖 4 進行說明。

首先，顯示對應至波長 λ 之光的表面電漿子之波數(傳播常數)的求

取方法。

此表面電漿子之波數的求取方法，係與對於無凹凸情況時之有機發光二極體之層構造者相同，又，有機發光二極體於底部發光型、頂部發光型雙方的考量方法相同。

【0091】 如上圖 4 所示，在由基板起至空氣為止為積層第 1 層至第 L 層之複數層所成立時，第一層係由基板所構成，又，第 L 層係由空氣所構成。

於此，關於構成有機發光二極體之層中之一層的第 l(英文 L 小寫)層，將其厚度設為 d_l ，又，其介電常數以 ϵ_l 賦予。

第 L 層之厚度 d_L 為無限大。又，第 1 層之厚度 d_1 亦可為無限大。

接著，若將 $l=M$ 之第 M 層設為載持表面電漿子的金屬層，首先，求取在此第 M 層兩側之界面進行傳播的表面電漿子的傳播常數。

於此，此金屬層之界面進行傳播的表面電漿子模式存在 2 種。

其一係能量主要集中於屬於第 M 層正下方之層的第(M-1)層與第 M 層間之界面的模式，另一係主要集中於第 M 層與屬於第 M 層正上方之層的第(M+1)層間之界面的模式。以下，將前者稱為 M-模式，後者稱為 M+模式。此等 2 種模式之表面電漿子的傳播常數，係藉由解算系統之固有方程式而獲得。

一般而言，此固有方程式無法解析性地解算，僅能使用非線形最佳化之手法、數值性地解算。隨著參數總數變多，則此計算變得困難。

表面電漿子之傳播常數為複數(complex number)，上述固有方程式係正確地賦予此複數傳播常數。然而，於此所必要的，僅有表面電漿子之傳播常數之實部，此時亦可應用藉簡單之計算予以求取的方法。

【0092】 首先，層構造所具有之傳播模式(表面電漿子模式與波導

模式)係以傳播常數為特徵。此傳播常數係與傳播模式中與波數之界面呈平行的成分(以下稱為面內波數)有關。

若於此層構造中配置振動偶極子，則其能量散逸至此層構造所具有之各模式。各別的模式由於具有相異之傳播常數、亦即面內波數，故若調查來自偶極子之散逸能量的面內波數依存性，則可得知此層構造具有何種模式。

於此，偶極子之散逸能量之面內波數依存性的具體的計算順序，係如以下。

首先，在距 $(M-1)/M$ 界面朝基板側 20nm 左右的距離，與界面垂直地放置 1 個偶極子。又，偶極子所放置之層，必須於所需之取出角頻率 ω 不具有吸收、或吸收較小。此偶極子所放置之層設為第 N 層。圖 4 表示有機發光二極體之層構造，表示於 $l=N$ 之第 N 層中，在該層構造中所放置之偶極子的說明圖。於此圖 4 中，係於第 N 層放置偶極子。

於此，箭頭 d^- 及 d^+ ，分別表示由偶極子起至第 N 層之下方側界面及第 N 層之上方側界面為止的距離。

另外，將偶極子之偶極矩設為 μ ，並設為依取出角頻率 ω 振動者。

於使用上述各種值時，此偶極子之能量散逸之面內波數($k_{||}$)依存性，係由下式(5)所賦予。

[數 5]

$$W_{-}(k_{||}) = \frac{\omega\mu^2}{8\pi\epsilon_N} \operatorname{Re} \left[\frac{k_{||}^3}{k_z} \cdot \frac{[1+r^+ \exp(2ik_z d^+)] [1+r^- \exp(2ik_z d^-)]}{1-r^+ r^- \exp(2ik_z d^+ d^-)} \right] \quad \dots (5)$$

【0093】 於此， r^- 係在由 N 層側所觀看之 $(N-1)/N$ 界面處具有面內波數 $k_{||}$ 之 p 偏光的反射係數(振幅反射率)， r^+ 係在由 N 層側所觀看

之 $N/(N+1)$ 界面處具有面內波數 k_{\parallel} 之 p 偏光的反射係數(參照圖 4)。當然，此等反射係數中，包括基板或空氣為止的所有層的影響。又， k_z 為第 N 層中之光波的波數光譜的法線成分，由 $k_{\parallel}^2 + k_z^2 = \epsilon_N(\omega/c)^2$ 所賦予。又， c 為真空中之光速。

上述能量散逸之面內波數依存性 $W_-(k_{\parallel})$ 之極大係對應至各傳播模式，賦予該極大之面內波數成為其模式之傳播常數的實部。

接著，將偶極子放置於距 $M/(M+1)$ 界面朝空氣側 20nm 左右處，進行同樣計算。藉此計算所得之能量散逸之面內波數依存性 $W_+(k_{\parallel})$ 係於與 $W_-(k_{\parallel})$ 相同之位置具有極大。其中，其極大值相異。

此等極大中，由波數較大者，2 個模式對應至表面電漿子模式。

賦予此 2 個極大之面內波數下之能量散逸的極大值為 W_- 與 W_+ 且相異。在將 W_- 中表示較大極大值之面內波數設為 k_- 、將 W_+ 中表示較大極大值之面內波數設為 k_+ 時， k_- 成為 M_- 模式之傳播常數， k_+ 成為 M_+ 模式之傳播常數。

尚且，圖 11 為表示在有機發光二極體之距金屬層背面朝基板側 20nm 之距離放置了偶極子時的能量散逸，與在有機發光二極體之距金屬層背面朝空氣側 20nm 之距離放置了偶極子時的能量散逸之計算結果的能量散逸圖。

於此，所謂能量散逸圖，係指將放置於元件中之偶極子之能量散逸為何種面內波數進行圖表化者，藉此，可得知表面電漿子或導波模式等之面內波數。

【0094】 接著，根據上述表面電漿子之傳播常數之算出方法，考量於陰極導電層表面具有凹凸之底部發光型有機發光二極體的凹凸構造。

由此元件之有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，將較短波長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 ，求取與陰極導電層與有機電致發光層間之界面中之波長 $\lambda_{\text{min}}=2\lambda_1-\lambda_{\text{peak}}$ 及 $\lambda_{\text{max}}=2\lambda_2-\lambda_{\text{peak}}$ 對應之表面電漿子之傳播常數之實部。

首先，求取與 λ_{min} 對應之表面電漿子之波數 k_1 。使用與 λ_{min} 對應之角頻率、各層之介電係數及(5)式計算 W_- 。在底部發光型的情況，由於陰極導電層之空氣側之表面電漿子未有助於光取出，故在計算時將陰極導電層之厚度設為無限大。

如此算出 W_- 所得之能量散逸圖之最右側波峰的波數為 k_1 。

接著，以同樣方法求取與 λ_{max} 對應之表面電漿子之波數 k_2 。亦即，使用與 λ_{max} 對應之角頻率、各層之介電係數及式(5)，計算 W_+ 。

如此算出 W_+ 所得之能量散逸圖之最右側波峰的波數為 k_2 。

於底部發光型有機發光二極體內部製作由如此所求得之表面電漿子之波數 k_1 及 k_2 所決定之上述界面之凹凸面之高度分佈之功率譜於波數 $K_1=k_1$ 及波數 $K_2=k_2$ 間具有有限值之凹凸構造。

本發明中，將此波數範圍內之光譜強度之積分值調整為具有全體光譜強度之 50% 以上之強度。

尚且，一般係在上述光譜強度之積分值為整體光譜強度之 50% 以下之強度的情況，所取出之能量之絕對量變少，但本發明之有機發光二極體中，由於上述光譜強度之積分值具有整體光譜強度之 50% 以上的強度，故取出效率不降低，可得到一定效果。

【0095】 接著，說明本發明所使用之透明基板 102 表面之凹凸構造的平均高度，透明基板 102 表面之凹凸構造之平均高度為 15nm 以上且 180nm 以下。於此所謂凹凸構造之平均高度，係指透明基板 102 之

凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 的平均高度。

此種凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 之平均高度，較佳為 15nm 以上且 180nm 以下，又，更佳為 20nm 以上且 100nm 以下。

於此，在平均高度未滿 15nm、或超過 180nm 時，來自有機發光二極體 100 之光取出效率的提升效果不足。

其理由如以下說明，若凸部之平均高度未滿 15nm，則因凸部之高度過低，故其作為 2 維凹凸構造並無法生成充分之表面電漿子之繞射波，將表面電漿子以輻射光之形式取出的效果降低。

另外，若凸部之平均高度超過 180nm，則因凸部之高度過高，於積層陽極導電層 104、EL 層 106、陰極導電層 108 時，由於凹凸急遽，故陽極導電層 104 與陰極導電層 108 發生短路的可能性亦變高。

根據此理由，以凸部之平均高度設為 15nm 以上且 180nm 以下作為本發明要件。

【0096】 接著，說明凹凸構造之凸部之平均高度的測定方法，凸部之平均高度可藉由原子力顯微鏡(AFM：Atomic Force Microscope)進行測定。

具體而言，首先，針對在凹凸構造區域中，非故意所選擇之 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 之區域，取得 AFM 影像。

圖 12 為表示將本發明之有機發光二極體用基板所形成之凹凸構造藉 AFM 進行測定之 AFM 影像的說明圖。於此種 AFM 影像中，視凸部之高低而 AFM 影像中之亮度相異，於凸部高度較高之部分係亮度較高，另一方面，於凸部高度較低之部分係亮度較低。

尚且，關於此種 AFM 影像之取得方法，由於為公知技術，而省略其說明。

接著，於所取得之 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 之 AFM 影像之對角線方向畫直線，測定與此直線相交之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 之各別的高度，求得凸部之高度之測定值的平均值。

於此，高度測定係如以下般進行。亦即，由對基板面呈垂直之方向(積層方向)觀察基板面，在著眼於某凸部 X0 時，依包圍凸部 X0 之方式存在相鄰接之其他凸部 X1、X2、X3...Xn。將 X0 與 X1 之間的鞍部的鞍點設為 x1，同樣地將其他凸部間之鞍部的鞍點設為 x2、x3...xn，求得此等之平均高度、與凸部 X0 之中心的高度的差。

將此處理對非故意所選擇之 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 區域合計 25 處同樣地施行，算出各區域中之凸部之高度的平均值。然後，將所得之 25 處之區域的平均值進一步平均，以所得值作為平均高度。

本發明中，係將凸部之平均高度設為 15nm 以上且 180nm 以下的範圍。

另外，關於凸部之製作方法將於後詳述，凸部之平均高度可藉由以粒子單層膜作為蝕刻遮罩進行乾式蝕刻時之乾式蝕刻條件進行調節。

尚且，形成逆凹凸構造之凹部 108a、凹部 108b、凹部 108c 之直徑及平均深度，分別與凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 之直徑及平均高度相同(參照圖 10(a)、(b))。因此，凹部之平均深度可由凸部之平均高度間接地定量。

另一方面，在不賦予本發明之光取出效果的情況，例如在以具有使用單一粒徑之粒子所形成之凹凸構造的粒子單層膜作為蝕刻遮罩而形成凹凸構造的情況，該功率譜強度僅於一個波數中具有值，未分佈於具有波數 K_1 及波數 K_2 間之寬度的波數區域全體，故在發生取出波

長與凹凸構造之稍不匹配時，難以穩定得到光取出效果。

【0097】 (2-2-2)陽極導電層

接著，陽極導電層 102 係以使目標光穿透之方式由透明導電體所構成。

此種透明導電材料，可例如使用第 1 實施形態所例示之材料。

另外，第 2 實施形態中，陽極導電層 102 之厚度設為 30~500nm。

尚且，構成有機發光二極體 100 之各層的厚度，可藉由分光橢圓偏光計、接觸式段差計或 AFM 等進行測定。

【0098】 (2-2-3)有機 EL 層

第 2 實施形態中，係由複數層構成 EL 層 106，更詳言之，係積層電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2、發光層 106-3、電子輸送層 106-4 及電子注入層 106-5 而構成。

此種 EL 層 106 之構成，至少包含含有機發光材料之發光層，可僅由發光層所構成，但一般而言，係藉由設置發光層以外之其他層而效率佳地注入電洞與電子以提高發光效率。

另外，電洞注入層 106-1 或電子注入層 106-5 可視層構成而省略，電子輸送層 106-4 亦可兼為發光層 106-3。

構成此等層之材質，可使用公知物。

上述之中，作為構成發光層 106-3 之有機發光材料，迄今係利用公知物作為構成有機 EL 之發光層之有機發光材料。

作為此種有機發光材料，可舉例如產生螢光及/或磷光的有機半導體化合物、將該有機半導體化合物摻雜於其他物質(主材料)中的化合物、於該有機半導體化合物中摻雜了摻雜材料之化合物等。

於此，作為產生螢光及/或磷光的有機化合物，已知有色素系材料、

金屬錯合物系材料、高分子系材料等之材料，可使用任一種材料。

而且，作為色素系之有機化合物的具體例，可舉例如上述之 DPAVB、2,3,6,7-四氫-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-10-(2-苯并噻唑基)噻吡基[9,9a,1-gh](以下簡稱為香豆素 C545T)、屬於二苯乙烯基伸芳基衍生物的 4,4'-雙(2,2-二苯基-乙烯基)聯苯(以下簡稱為 DPVBi)等。

另外，作為金屬錯合物系之有機化合物的具體例，可舉例如上述 Alq、ZnPBO、參[1-苯基異噻啉-C2,N]銻(III)(以下簡稱為 Ir(piq)₃)等。

另外，作為主材料，可利用後述之電洞輸送材料、電子輸送材料等。

再者，作為摻雜材料，係依發光效率、使所產生之光波長改變等目的而使用，可舉例如屬於二苯乙烯基伸芳基衍生物之 4,4'-雙(9-乙基-3-吡啶伸乙烯基)-1,1'-聯苯(以下簡稱為 BcZVBi)等。

【0099】 接著，作為構成電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2 及電子輸送層 106-4 的材料，係分別使用有機材料。

構成電洞注入層 106-1 的材料、亦即電洞注入材料，可舉例如上述之 2-TNATA 等。

另外，構成電洞輸送層 106-2 的材料、亦即電洞輸送材料，可舉例如上述之 TPD、CuPc、4,4'-雙[N-1-萘基]-N-苯基-胺基]-聯苯(以下簡稱為 α -NPD)等之芳香族胺化合物等。

再者，作為構成電子輸送層 106-4 的材料、亦即電子輸送材料，可舉例如上述 Alq、BND、PBD 等之喹二唑系化合物等之金屬錯合物系化合物等。

再者，作為構成電子注入層 106-5 的材料，可舉例如氟化鋰(LiF)等。

尚且，本實施形態中，雖使用電子注入層 106-5 作為 EL 層 106，但並不一定必須採用電子注入層 106-5。然而，若將電子注入層 106-5 設於電子輸送層 106-4 與陰極導電層 108 之間，則可減少工作函數之差，使電子容易由陰極導電層 108 移行至電子輸送層 106-4。

其中，藉由使用 Mg/Ag=10/90~90/10 等之鎂合金作為陰極導電層 108，則由於取代電子注入層，故此時，即使不設置電子注入層 106-5，仍可得到電子注入效果。

尚且，藉上述材料所製作之 EL 層 106，通常較佳係形成為其整體厚度為 30~500nm。

【0100】 (2-2-4)陰極導電層所使用之材料

本實施形態之有機發光二極體 100 的陰極導電層 108，係由金屬材料所構成。

作為此種金屬材料，可舉例如 Ag、Au、Al 或以此等中之任一種作為主成分的合金。

於此，所謂「作為主成分」，係指於該合金中，Ag、Au、Al 之金屬所佔比例為 70 質量%以上。

再者，於合金的情況，作為合金之主成分以外的金屬，可舉例如 Mg 等。

具體而可例如 Mg/Ag=10/90~90/10(質量比)等之鎂合金。

尚且，由上述材料所製作之陰極導電層 108，通常其厚度形成為較佳 50~3000nm。

以上，說明了構成本發明之有機發光二極體 100 的各層材料，關於構成此種有機發光二極體 100 之各層的製作方法，於以下詳細說明。

尚且，本實施形態中，係採用積層方式作為有機發光二極體 100

之製造方法。

於此，所謂積層方式，係由成為有機發光二極體 100 之底部的層起依序積層每 1 層的手法，本實施形態中，首先，製作於表面使直徑分別相異之 3 種之凸部 102a、102b、102c 複數 2 維無規配列之凹凸構造之透明基板 102(本說明書中，將此種步驟適當稱為「基板製作步驟」)。

接著，於透明基板 102 之凹凸構造上，依序積層陽極導電層 104、EL 層 106(電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2、發光層 106-3(紅色發光層)、電子輸送層 106-4、電子注入層 106-5)與陰極導電層 108(本說明書中，將此種步驟適當稱為「積層步驟」)。

以下，分別詳細說明基板製作步驟與積層步驟。

【0101】 (2-3)基板製作步驟

首先，透明基板 102 係藉由以於基板上使用粒徑相異之複數粒子之混合物(以下適當稱為混合粒子)所形成之粒子單層膜作為蝕刻遮罩而進行乾式蝕刻的乾式蝕刻法所製作。

於此，以粒子單層膜之蝕刻遮罩之乾式蝕刻法，係於水面上製成粒子單層膜，使用於上述第 1 實施形態所說明之 LB 法之原理移行至基板原板表面上，以此種粒子單層膜作為蝕刻遮罩而對基板原板表面進行蝕刻，藉此製作具有凹凸構造之透明基板的方法，例如於上述專利文獻 4 中已詳細揭示。

習知法中，為了得到高精度進行了粒子間隔控制的 2 維最密填充格子，而使用單一粒徑之粒子。

亦即，於使用單一粒徑之粒子所形成之粒子單層膜中，由於粒子為 2 維最密填充，故在以其作為蝕刻遮罩對基板原板表面進行乾式蝕刻時，形成高精度之三角格子狀(六方格子狀)之 2 維格子構造作為凹凸

構造。

使用具有此種高精度之三角格子狀(六方格子狀)之 2 維格子構造的基板所形成的陰極導電層的表面，由於為同樣高精度之 2 維格子構造，故藉由使用該等，即使在大面積的情況，亦可高效率地得到表面電漿子之繞射波，可得到提升了光取出效率之高輝度的有機發光二極體。

然而，依習知法所製造之具有 2 維格子構造的基板上所構成的有機發光二極體，係最佳化為在特定單一波長中提升光取出效率，因凹凸構造之間距之製造偏差使發光層之發光波長與取出波長發光偏離，而有無法得到取出效率之提升的情形。

因此，本發明中，作為構成粒子單層膜的粒子，係使用由具有相異粒徑之複數種類(於此以 3 種為例進行說明)之粒子所構成的混合粒子。

於此，為了得到本發明效果，有效的是使用所選擇之粒徑彼此某程度相近者，關於粒徑近似的標準並無具體規定。結果，依細微凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 K_1 及波數 K_2 之間具有有限值，且於此波數範圍內之光譜強度之積分值具有全體光譜強度之 50%以上之強度的方式，組合複數之粒徑即可。

由如此所形成之粒子單層膜所構成的凹凸構造，係如上述說明般，使直徑分別相異之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 複數 2 維無規配列者。

而且，由於此種凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 K_1 至 K_2 之間賦予有限值，故即使稍微發生凹凸構造之間距製造偏差，仍可提供取出波長及凹凸構造間之關係不偏離、穩定且光取出效率優越的格子。

更詳言之，透明基板 102 係藉由進行於成為透明基板 102 原型之基板原板(形成凹凸構造前之透明基板)表面，被覆由混合粒子所構成之粒子單層膜的被覆步驟(以下將此步驟適當稱為「被覆步驟」)，與使用了粒子單層膜之乾式蝕刻步驟而可製作。

以下分別詳細說明被覆步驟與乾式蝕刻步驟。

【0102】 (2-3-1)被覆步驟

被覆步驟係如第 1 實施形態所說明般，可藉由進行下述步驟而實施：粒子單層膜形成步驟，係於水槽中置入用於使混合粒子展開的下層液，於該下層液之液面滴下在有機溶劑中分散了混合粒子的分散液，藉由使有機溶劑發揮，則在液面上形成由混合粒子所構成的粒子單層膜；與移行步驟，係將粒子單層膜移取至基板上。

亦即，於在基板原板之表面被覆蝕刻遮罩之被覆步驟中，首先僅製作粒子單層膜(粒子單層膜形成步驟)，將藉粒子單層膜形成步驟所製作之粒子單層膜移行至基板原板表面上(移行步驟)。

尚且，以下說明中，係針對使用親水性者作為下層液，於分散液中使用疏水性者作為有機溶劑及混合粒子的情況為例進行說明，但亦可不使用疏水性液體作為下層液，此時係使用親水性者作為混合粒子。

以下分別詳細說明粒子單層膜形成步驟與移行步驟。

【0103】 (2-3-2)粒子單層膜形成步驟

如以上所述，被覆步驟中，係進行被覆基板原板表面之粒子單層膜的粒子單層膜形成步驟，但本實施形態中，作為粒子單層膜形成步驟，係藉由在貯留於水槽之既定溶媒表面上使含有混合粒子之溶劑展開，以得到粒子單層膜的手法進行說明。

首先，準備水槽，於該水槽中置入成為下層液的既定液體。本實

施形態中，係使用水作為貯留於上述水槽之既定液體。

接著，於既定有機溶劑等之溶劑中，使由具有 3 種相異粒徑之粒子所構成的混合粒子分散，而調製分散液。

於此，作為此種 3 種粒子之材料，係使用表面為疏水性、且粒徑分別相異之 3 種粒子 A、粒子 B、粒子 C(粒徑設為「粒子 A > 粒子 B > 粒子 C」)。

而且，作為使此等粒子 A、粒子 B、粒子 C 分散的既定溶劑，可使用揮發性高且疏水性高之有機溶劑(例如氯仿、甲醇、乙醇、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、己烷等)。

於上述溶劑中加入 3 種之粒子 A、粒子 B、粒子 C，調製使 3 種之粒子 A、粒子 B、粒子 C 分散於溶劑中的分散液。

此種分散液之粒子濃度(粒子 A、粒子 B、粒子 C)較佳係設為 1~10 質量%。

然後，將分散了上述粒子 A、粒子 B、粒子 C 之分散液，滴下至上述水槽內之下層液表面而於該水槽內之下層液液面上展開。

此種分散液對下層水液面的滴下速度較佳係設為 0.001~0.01 ml/秒。

尚且，若分散液中之粒子之濃度或滴下量為此種範圍，則容易得到抑制了粒子部分地凝集為團簇狀而成為 2 層以上、產生不存在粒子之缺陷處等傾向的粒子單層膜。

然後，在上述滴下後，藉由經過既定時間使分散液中之有機溶劑揮發，由混合粒子 A、粒子 B、粒子 C 無規地 2 維密集之粒子單層膜形成於水槽內之下層液面上。

【0104】 於此，上述 3 種之粒子 A、粒子 B、粒子 C 的選定基準，

係如上述說明般，在乾式蝕刻後，形成使直徑分別相異之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 經 2 維無規配列之凹凸構造時，依其凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 K_1 至 K_2 之間賦予有限值的方式選擇粒徑。

具體而言，粒子 B 係選定具有與上述發光光譜波峰 λ_{peak} 對應之粒徑者，藉由適當選擇粒子 A 與粒子 C，調整為使結果所得之凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 K_1 至波數 K_2 之間具有有限值。

本發明中，由於使用混合粒子，故於凹凸構造中之複數凸部之直徑或中心間距離發生偏差。此種偏差係相較於無偏差的情況，利用了光譜強度具有有限值之波數之範圍變廣的性質。

而且，光譜強度具有有限值之波數的範圍，可藉由凹凸構造中之複數凸部之直徑、相鄰接之凸部間之中心間距離的偏差程度、3 種之粒子 A、粒子 B、粒子 C 各別的粒度分佈、平均粒徑、3 種之粒子 A、粒子 B、粒子 C 之混合比率等而調節。

根據上述條件，3 種之粒子 A、粒子 B、粒子 C 之粒徑均較佳為 10nm 以上且 2000nm 以下之範圍內、更佳 50nm 以上且 1700nm 以下之範圍內。

另外，各粒子之粒徑為一次粒徑之值，可依公知方法由使藉由粒子動態光散射法而算出之粒度分佈擬合於高斯曲線而獲得之波峰予以求得。或者亦可藉 AFM 影像或 SEM 影像直接觀察粒子而計算粒徑。

尚且，於此使用 3 種粒子之粒子為例，但本發明並不限定於此，粒徑相異之粒子只要為 2 種以上即可。

由窄頻帶中使取出效率之提升效果均等化的觀點而言，較佳為 2 種~5 種。

【0105】 接著，關於 3 種粒子 A、粒子 B、粒子 C 之材料，可舉

例如 Al、Au、Ti、Pt、Ag、Cu、Cr、Fe、Ni、Si 等之金屬，SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、MgO₂、CaO₂ 等之金屬氧化物，聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等之有機高分子，其他之半導體材料、無機高分子等。

此等亦可併用 2 種以上。

藉由選擇此 3 種之粒子 A、粒子 B、粒子 C 之材料或後述之乾式蝕刻條件，則可調節所形成之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 之高度或形狀，結果可調整凹部 108a、凹部 108b、凹部 108c 之深度或形狀。

另外，作為其他條件，本實施形態中，由於使用水作為上述下層液，故 3 種之粒子 A、粒子 B、粒子 C 之表面較佳係由疏水性材料所構成。

若 3 種粒子之表面為疏水性，則在如上述般於水槽之下層液之液面上使粒子分散液展開以形成粒子單層膜時，使用水作為下層液不但可容易形成粒子單層膜，亦可使粒子單層膜容易移動至基板表面。

上述所例示之 3 種粒子之材料中，聚苯乙烯等之有機高分子之粒子由於表面為疏水性，故可直接使用，但在金屬粒子或金屬氧化物粒子中表面為親水性者，可藉由疏水化劑使表面改變為疏水性而使用。

於此，作為疏水化劑，可舉例如界面活性劑、烷氧基矽烷等。

上述界面活性劑係對廣範圍之材料的疏水化有效，適合於粒子為由金屬、金屬氧化物等所構成的情況。

此種作為疏水化劑之界面活性劑，可使用溴化十六烷基三甲基銨、溴化癸基三甲基銨等之陽離子性界面活性劑，十二基硫酸鈉、4-辛基苯磺酸鈉等之陰離子性界面活性劑。又，亦可使用烷硫醇、二硫化化合物、十四酸、十八酸等。

使用此種界面活性劑之疏水化處理的方法，可使粒子分散於有機

溶劑或水等之液體中而於液中進行，亦可對呈乾燥狀態之粒子進行。

在於液中進行時，係例如於氯仿、甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙基乙基酮、甲苯、正己烷、環己烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯等之 1 種以上所構成的揮發性有機溶劑中，加入疏水化對象之粒子使其分散，其後，混合界面活性劑再進行分散即可。在如此事先使粒子分散後再加入界面活性劑時，可使表面更均勻地進行疏水化。此種疏水化處理後之分散液，可直接使用作為用於滴下至下層水之液面的分散液。

疏水化對象之粒子為水分散體之狀態的情況，係於該水分散體中加入界面活性劑而依水相進行粒子表面之疏水化處理後，加入有機溶劑而對疏水化處理完成之粒子進行油相萃取的方法亦屬有效。如此所得之分散液(亦即，在有機溶劑中分散了粒子之分散液)可直接使用作為用於滴下至下層水之液面的分散液。

尚且，為了提高此分散液之粒子分散性，較佳係適當選擇有機溶劑之種類與界面活性劑之種類，並予以組合。藉由使用粒子分散性高之分散液，則可抑制粒子凝集為團簇狀，容易得到各粒子經 2 維密集的粒子單層膜。例如，在選擇氯仿作為有機溶劑時，較佳係使用溴化癸基三甲基銨作為界面活性劑。其他亦較佳地例示乙醇與十二基硫酸鈉的組合、甲醇與 4-辛基苯磺酸鈉的組合、甲基乙基酮與十八酸之組合等。

疏水性對象之粒子與界面活性劑的比率，係相對於疏水化對象之粒子質量，界面活性劑之質量較佳為 1~20%之範圍。

另外，在此種疏水化處理時，由提升粒子分散性的觀點而言，有效的是攪拌處理中之分散液，或對分散液照射超音波。

使用烷氧基矽烷作為疏水化劑的方法，係在對 Si、Fe、Al 等之粒子或 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂ 等之氧化物粒子進行疏水化時有效。

然而，並不限於此等粒子，基本上只要為於表面具有羥基等之粒子，則亦可應用於任意粒子。

作為烷氧基矽烷，除了第 1 實施形態所列舉之材料之外，尚可舉例如 3-胺基丙基三甲氧基矽烷或 3-胺基丙基三乙氧基矽烷等。

於使用烷氧基矽烷作為疏水化劑之情形，係將烷氧基矽烷中之烷氧基矽烷基水解為矽烷醇基，並將該矽烷醇基脫水縮合於粒子表面之羥基而進行疏水化。因此，使用烷氧基矽烷之疏水化較佳為於水中進行。

【0106】 如此於水中進行疏水化之情形，例如較佳係併用界面活性劑等分散劑，使疏水化前之混合粒子之分散狀態穩定化。然後，由於亦存在烷氧基矽烷之疏水化效果因分散劑之種類而降低之情形，因此適當選擇分散劑與烷氧基矽烷之組合。

作為藉由烷氧基矽烷進行疏水化之具體方法，係與上述第 1 實施形態中之方法相同，作為反應時間，係一邊於室溫至 40℃ 之範圍內適當攪拌、一邊使其反應既定時間、較佳為 0.5~12 小時。

另外，如第 1 實施形態中所說明般，胺系以外之烷氧基矽烷，由於在酸性或鹼性之條件下水解，故根據例如添加 0.1~2.0 質量%濃度之醋酸水溶液之方法，除了促進水解以外，亦可獲得矽烷醇基穩定化之效果，故較佳。

疏水化對象之粒子與烷氧基矽烷之比率，較佳為烷氧基矽烷之質量相對於疏水化對象之粒子之質量為 1~20 倍之範圍。

既定時間反應後，對該分散液添加上述揮發性有機溶劑中之 1 種

以上，並對於水中經疏水化之粒子進行油相萃取。此時，所添加之有機溶劑之體積較佳係相對於有機溶劑添加前之分散液為 0.3~3 倍之範圍。經由油相萃取所得之分散液(亦即，於有機溶劑中分散了粒子之分散液)可直接使用作為在滴下步驟中用於滴下至下層水之液面的分散液。尚且，如此進行之疏水化處理中，為了提高處理中之分散液之粒子分散性，較佳係實施攪拌、超音波照射等。藉由提高分散液之粒子分散性，可抑制粒子凝集為團簇狀，更容易獲得粒子單層膜。

【0107】 於此，以下說明藉超音波照射減低粒子凝集的方法。

首先，在由下層水朝水面照射超音波而進行粒子單層膜形成步驟時，可得到減低粒子之凝集狀態的效果。此時，超音波之輸出可採用於第 1 實施形態中所說明之輸出相同的條件。又，關於超音波之照射時間，若足以促進粒子之單層化即可，可藉由粒徑、超音波之頻率、水溫等改變所需時間，並可採用第 1 實施形態中所說明的照射時間。

一般而言，若頻率(於此係指超音波之頻率)過高，則開始水分子之能量吸收，產生水蒸氣或水滴自水面升起之現象，故對本發明中所使用之 LB 法而言並不佳。又，一般而言，若頻率過低，則下層水中之空蝕半徑變大，水中產生泡且朝向水面浮起。若此種泡集積於在粒子單層膜之下，則水面之平坦性消失，對本發明之實施不利。另外，藉由超音波照射於水面產生固定波。不論何種頻率，若輸出過高，或該水面之波高因超音波振動子與發送機之調諧條件而變得過高，則有粒子單層膜於水面波被破壞的可能性。

如上述，若適當設定超音波之頻率，則不致破壞正在形成之粒子單層膜，並可有效地促進粒子之單層化。然而，若粒徑為例如 100 nm 以下等較小之粒子，則粒子之聲學固有頻率變得非常高，因此難以賦

予如計算結果般之超音波振動。

於此情形，若假設賦予粒子 2 聚物、3 聚物、...直至 20 聚物左右之質量所對應之固有振動進行計算，則可使必要之頻率降低至現實之範圍內。即便於賦予粒子之聚集體之固有頻率所對應之超音波振動之情形，亦可促進粒子之單層化。

藉由超音波照射而獲得之優點除了粒子之單層化促進以外，亦具有破壞分散液製備時容易產生之粒子之軟凝集體之效果，亦某種程度地修復暫時產生之點缺陷、線缺陷、或結晶轉移等之效果。

如上述所說明般，作為將 3 種之粒子 A、粒子 B、粒子 C 無規配置之粒子單層膜，較佳係由上述材料所製作。

於此，說明粒子單層膜之形成原理，上述粒子單層膜之形成，取決於粒子之自行組織化。

其原理為，在粒子浮於水面上、且由彼此無規地活動之狀態成為粒子彼此集結之狀態時，則表面張力因存在於該粒子間之分散媒而發揮作用，其結果，粒子彼此並非依分散之狀態存在，而是於水面上自動形成密集之單層構造。藉由此種表面張力所造成之密集構造的形成，係在其他相異的表現上，亦稱為橫向之毛細管力所進行之粒子彼此之相互吸著。

例如在 3 種粒子依浮於水面上之狀態聚集接觸時，則表面張力依使粒子群之吃水線之合計長度為最小之方式發揮作用，3 種粒子依以三角形(在粒徑彼此相異之粒子時不成為正三角形)為基礎之配置而穩定化，形成粒子單層膜。

假設於吃水線到達粒子群之頂點之情形，即於粒子潛入至該液面下之情形，不會產生此種自行組織化，不形成粒子單層膜。

因此，重點在於，在粒子與下層水之其中一者為疏水性時，使另一者為親水性，而避免粒子群潛入至液面下。

因此，作為下層液，較佳係如以上所說明般使用水，若使用水，則較大之表面自由能量發揮作用，暫時生成之粒子之密集單層構造容易穩定持續於液面上。

【0108】 (2-3-3)移行步驟

接著，說明將藉上述粒子單層膜形成步驟所作成之粒子單層膜移取至基板原板面的步驟進行說明。

此移行步驟中，係將藉由粒子單層膜形成步驟而形成於下層水之液面上之粒子單層膜，依單層狀態直接移取至屬於蝕刻對象物之基板原板上。

作為將粒子單層膜移取至基板原板上之具體方法並無特別限制，例如可使用以下之方法：與第 1 實施形態之移行步驟同樣地，將疏水性之基板原板保持為相對於粒子單層膜呈略平行之狀態，並使其自上方下降而與粒子單層膜接觸，同時藉由屬於疏水性之粒子單層膜與基板之親和力，而使粒子單層膜移行至基板原板的方法；或於形成粒子單層膜之前，預先在水槽之下層水內將基板原板配置成略水平方向，於液面上形成粒子單層膜後使該液面逐漸下降，藉此將粒子單層膜移取至基板原板上的方法等。

根據此等方法，可不使用特殊之裝置即將粒子單層膜移行至基板上，但由即便為更大面積之粒子單層膜，乃可於維持該粒子之密集狀態之下容易移取至基板原板上的觀點而言，較佳為採用第 1 實施形態中所說明之 LB 槽法。

本實施形態中所使用之 LB 槽法，由於與第 1 實施形態所說明之

LB 槽法相同，故省略其說明。

尚且，第 2 實施形態中，在壓縮粒子單層膜時，較佳之擴散壓力為 $5\sim 80\text{ mNm}^{-1}$ ，更佳為 $10\sim 40\text{ mNm}^{-1}$ 。若為此種擴散壓力，則可容易獲得各粒子無間隙且密集的粒子單層膜。

另外，拉昇基板原板之速度較佳為 $0.5\sim 20\text{ mm/分}$ 。

如上述，根據上述移行步驟，可藉粒子單層膜被覆基板原板表面。

視需要，亦可依與第 1 實施形態所示方法相同之方法及相同之條件，於移行步驟後，再進行用於將粒子單層膜固定於基板原板上之固定步驟。

【0109】 (2-4)乾式蝕刻步驟

藉由對如上所述由粒子單層膜被覆之基板表面進行乾式蝕刻，可獲得透明基板 102。

藉由對以粒子單層膜被覆之基板原板表面施行乾式蝕刻，具體而言，開始乾式蝕刻時，同時使蝕刻氣體於構成粒子單層膜之各粒子之間隙穿過並到達基板原板之表面，在該部分形成凹部，並於各粒子所對應之位置分別出現凸部。

進而，繼續乾式蝕刻，則各凸部上之粒子亦逐漸被蝕刻並變小，同時，基板原板表面所蝕刻之凹部亦變深，最終，製作於基板表面具有凹凸構造之透明基板 102。

於此種乾式蝕刻步驟中，可依與第 1 實施形態所說明之方法同樣之方法進行，根據此乾式蝕刻步驟，藉由調節偏壓、氣體流量、堆積氣體之種類與量等之乾式蝕刻條件，則可調節所形成之凸部 102a、凸部 102b、凸部 102c 之平均高度及形狀。

另外，作為用於乾式蝕刻之蝕刻氣體，可舉例如第 1 實施形態中

所例示的氣體，但亦可為不影響本發明效果的氣體，若為此種氣體，則不限定於上述氣體。

而且，配合構成粒子單層膜之粒子或基板原板之材料等，選擇使用上述氣體中之 1 種以上。

另外，上述乾式蝕刻之處理亦可使用蝕刻裝置，作為本實施形態中可使用之蝕刻裝置，係使用反應性離子蝕刻裝置或離子束蝕刻裝置等之可進行各向異性蝕刻者，且最小可產生 20 W 左右之偏壓電場者。

若為此種蝕刻裝置，則電漿產生之方式、電極之構造、腔室之構造、高頻電源之頻率等之規格並無特別限制。

另外，本發明中，乾式蝕刻步驟中的蝕刻選擇比(基板原板之蝕刻速度/粒子單層膜之蝕刻速度)，較佳係依得到上述細微凹凸構造所需之構造深度方式，設定屬於蝕刻之各種條件的構成粒子單層膜之粒子材料、基板原板之材質、蝕刻氣體之種類、偏壓功率、天線功率、氣體之流量與壓力、蝕刻時間等。

因此，例如於選擇膠體二氧化矽粒子作為構成粒子單層膜蝕刻遮罩之粒子，並選擇石英基板作為基板，將此等組合的情況，藉由於蝕刻氣體使用 Ar 或 CF₄ 等之氣體，則可進行振幅與間距之比相對較低的蝕刻。

另外，若將電場之偏壓自設定為數十至數千 W(視乾式蝕刻裝置之電極面積)，則處於電漿狀態之蝕刻氣體中之正電荷粒子被加速而以高速呈幾乎垂直地入射至基板。因此，於使用對基板具有反應性之氣體之情形，可提高垂直方向之物理化學蝕刻的反應速度。

再者，於乾式蝕刻中，取決於基板之材料與蝕刻氣體之種類的組合，有由電漿所生成之自由基所造成之各向同性蝕刻並行發生的情

形。此種藉由自由基之蝕刻為化學蝕刻，於蝕刻對象物之任意方向均各向同性地進行蝕刻。

由於自由基不具有電荷，因此無法藉由偏壓功率之設定而控制蝕刻速度，可藉由蝕刻氣體之腔室內濃度而控制蝕刻速度。

另外，為了進行藉由帶點粒子之各向異性蝕刻，必須維持某種程度之氣壓，因此只要使用反應性氣體，則自由基之影響無法為零。

然而，藉由冷卻基材而延遲自由基之反應速度的手法已被廣泛應用，由於具備該機構之裝置亦較多，因此較佳係配合狀況而利用此種裝置。

另外，於乾式蝕刻步驟中，主要調整偏壓功率與壓力，且視情況併用所謂之堆積氣體，藉此可於基板原板表面形成凸部底面之直徑與高度之比(凸部底面之直徑/高度)較低的 2 維格子構造。

【0110】 上述中，雖說明了藉乾式蝕刻步驟於基板原板表面形成凹凸構造的方法，但作為凹凸構造之形成方法的其他例子，可舉例如使用鑄模形成凹凸構造的方法。

更詳言之，係事先形成於表面設置了使直徑分別相異之凸部 102a、102b、102c 複數 2 維無規配列之凹凸構造的基板，以該基板作為鑄模而製作透明基板 102。

將此種鑄模表面之凹凸構造偶數次轉印至基板原板時，則於基板原板表面上，刻畫使直徑分別相異之凸部 102a、102b、102c 複數 2 維無規配列之凹凸構造，得到具有凹凸構造的透明基板。

另外，在將此種鑄模表面之凹凸構造奇數次轉印至基板原板時，可得到於基板原板表面上，具有使直徑分別相異之凹部複數 2 維無規配列之凹凸構造。此透明基板表面之凹凸構造，成為使鑄模表面之凹

凸構造反轉的形狀。

其中，若轉印次數增加，則微細凹凸之形狀鈍化，因此實用之轉印次數較佳為 1~4 次。

此種鑄模表面之構造的轉印，可藉由公知方法、例如上述專利文獻 4 所揭示之奈米壓印法、熱壓法、射出成型法、UV 壓紋法等之方法所實施。

【0111】 (2-5)積層步驟

接著，以下說明使構成本實施形態之有機發光二極體 100 之各層積層的步驟。

本實施形態之有機發光二極體 100，可藉由於如上述所製作之具有凹凸構造之透明基板 102 的表面上，依序積層陽極導電層 104、屬於 EL 層 106 之電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2、發光層 106-3、電子輸送層 106-4、電子注入層 106-5、陰極導電層 108 而取得。

此種各層之積層方法並無特別限定，可利用一般有機發光二極體之製造中所使用的公知技術。

例如，陽極導電層 104 及陰極導電層 108 分別可藉由濺鍍法、真空蒸鍍法等所形成。

又，EL 層 106 之各層分別可藉由真空蒸鍍所形成。

另外，由於陽極導電層 104、EL 層 106 之厚度由於非常薄，故藉由如上述依序積層各層，則透明基板 102 之表面的凹凸構造被複製於各層。

因此，積層於該 EL 層 106 上之陰極導電層 108，係於背面具有該凹凸構造經反轉的形狀。

藉由將如以上所製作之本發明之有機發光二極體，依使用於至少

一部分之方式構成圖像顯示裝置，則可較習知之圖像顯示裝置，使其畫面更穩定且明亮。

另外，藉由將如以上所製作之本發明之有機發光二極體，依使用於至少一部分之方式構成照明裝置，則可較習知之照明裝置，進行更穩定且明亮的照射。

【0112】 如以上所說明般，在藉本發明第 2 實施形態之製造方法所製造之有機發光二極體中，藉由對形成於基板表面之凹凸構造，以使用了具有相異粒徑之複數粒子之混合物的粒子單層膜作為蝕刻遮罩而進行乾式蝕刻，則藉由無規之 2 維凹凸構造，則穩定提升可見光至紅外區域中之窄頻帶之電磁波的光取出性能，得到高強度之發光。

因此，本發明之第 2 實施形態之有機發光二極體 100，可將取出波長設定為可見光~近紅外區域全體(380nm~2500nm)之任意波長。

而且，藉由利用此種有機發光二極體 100 製作圖像顯示裝置，則可製作長壽命、小電力之圖像顯示裝置。

再者，藉由利用此種有機發光二極體 100 製作照明裝置，則可製作長壽命、小電力之照明裝置。

【0113】 (3)本發明之有機發光二極體之特性

針對上述 2 個實施形態所說明之元件構成設為陰極頂部發光型的有機發光二極體 10 及元件構成設為底部發光型的有機發光二極體 100，以下列舉圖 13 所示之具體例說明其光取出效率及發光效率。

首先，作為實施例 1 之有機發光二極體 10，係僅使用粒徑 524nm 之粒子作為構成粒子單層膜的粒子，而形成粒子單層膜。

然後，具備了具有藉此種粒子單層膜所形成之凹凸構造之基板的有機發光二極體 10，在作為以發出發光光譜之波長為 $\lambda_{\text{peak}}=620\text{nm}$ ，

且發光光譜之半值寬為 85nm 之光為目的時，細微凹凸構造之高度分佈之功率譜的輪廓(以下適當稱為「細微凹凸構造之光譜」)成為 $K_{\text{peak}}=13.83\mu\text{m}^{-1}$ 。此時，細微凹凸構造之光譜的半值寬為 $1.04\mu\text{m}^{-1}$ 。

於此，上述 K_{peak} 係進一步如圖 13(b)所示，關於細微凹凸構造之光譜，表示將橫軸設為波數時之光譜時之波數的波峰成為 K_{peak} 。

尚且，在概念性表示此種有機發光二極體 10 之細微凹凸構造之光譜的情況，係如圖 14(b)所示。

於此，圖 14(a)係將與設為波數 $10.13\mu\text{m}^{-1}$ 、半值寬 $1.391\mu\text{m}^{-1}$ 之發光材料的光譜相對應之表面電漿子之光譜，以波數作為橫軸而表示。上述有機發光二極體 10 由於依在細微凹凸構造之光譜中發出波數 $10.13\mu\text{m}^{-1}$ 之光的方式設計元件構造，故在與上述圖 14(a)所示之發光材料之光譜相同的波數的位置具有波峰。

若比較此種圖 14(a)之光譜、與圖 14(b)所示之實施例 1 之光譜，則由於為具備了具凹凸形狀之基板的有機發光二極體 10，故其發出與圖 14(a)之光譜相同波長之光，並得到窄頻帶的光。

【0114】 接著，作為實施例 1 之比較，說明比較例 1 之有機發光二極體，如圖 13(a)所示般，比較例 1 中未使用形成粒子單層膜的粒子，亦即使用具有不具凹凸形狀之平坦基板的陰極頂部發光型之有機發光二極體。

此種不具凹凸形狀之有機發光二極體的特徵在於，在發出發光光譜之波長為 $k_{\text{peak}}=10.13\mu\text{m}^{-1}$ ，且該波峰之半值寬為 $1.391\mu\text{m}^{-1}$ 之光的比較例 1 之有機發光二極體的情況，由於未觀察到表面電漿子所發出之光，故未獲得光取出效率的提升。

接著，求取有機發光二極體 10 之光取出效率。

針對與可見光區域(380nm~780nm)中之發光材料之發光光譜對應之表面電漿子光譜、與由有機發光二極體 10 所得之細微凹凸構造之光譜的重疊，進行說明。

此 2 個光譜係重疊的比例越大，則對應發光波長之光的取出效率越高。

在算出此種重疊的情況，首先，將發光材料之光譜改寫為以表面電漿子之波數作為橫軸。

於此，如圖 14(a)所示，為了將發光材料之光譜換算為表面電漿子之波數，可利用實施例 1 或實施例 2 所使用的手法。

【0115】 接著，將以上述所得之發光材料之表面電漿子之波數作為橫軸的光譜強度 I_m 與有機發光二極體 10 之細微凹凸構造之光譜強度 I_s 重疊。

於此，圖 15(a)中，以實線表示以發光材料之表面電漿子之波數作為橫軸的光譜強度 I_m (以下適當稱為「發光材料之光譜強度 I_m 」)，以單點虛線表示細微凹凸構造之光譜強度 I_s ，表示將 2 個光譜重疊之狀態的一例。

藉由對此種 2 個光譜強度之重疊區域進行積分，求得重疊比例 A 。在圖 15(a)之重疊方式的情況，係藉由圖 15(b)所示之簡略化，可使用下式(11)算出重疊之比例 A 。

[數 11]

$$A = (k_0 - K_3)^2 / (K_0 - k_3)^2 \quad \dots (11)$$

於此，於圖 15(a)中之發光材料之光譜強度 I_m 中，將波峰之波數設為 k_p 。又，將發光材料之光譜強度 I_m 之半值寬之波數分別設為 k_1 及 k_2 。

亦即，半值寬係 $k_p - k_2$ 間之距離與 $k_p - k_1$ 間之距離的和，可表示 $k_1 - k_2$ 間之距離。

再者，將由發光材料之光譜強度 I_m 之半值寬之點 k_2 將僅延伸了與半值寬相同距離的點設為 k_3 ，又，將由發光材料之光譜強度 I_m 之半值寬之點 k_1 僅延伸了與半值寬相同距離的點設為 k_0 。

同樣地，於圖 15(a)之中細微凹凸構造之光譜強度 I_s 中，亦將波峰中之波數設為 K_p 。又，將細微凹凸構造之光譜強度 I_s 之半值寬之波數分別設為 K_1 及 K_2 。而且，半值寬係 $K_p - K_2$ 間之距離與 $K_p - K_1$ 間之距離的和，可表示 $K_2 - K_1$ 間之距離。

再者，將由細微凹凸構造之光譜強度 I_s 之半值寬之點 K_2 將僅延伸了與半值寬相同距離的點設為 K_3 ，又，將由細微凹凸構造之光譜強度 I_s 之半值寬之點 K_1 僅延伸了與半值寬相同距離的點設為 K_0 。

【0116】於圖 15(b)表示將上述說明之發光材料之光譜強度 I_m 及細微凹凸構造之光譜強度 I_s 作為矩形函數而簡略化者。

將與上述發光材料之光譜強度 I_m 對應之矩形函數設為 I_m' ，將與上述細微凹凸構造之光譜強度 I_s 對應之矩形函數設為 I_s' 。

根據上式(11)，可算出由發光材料之光譜之矩形函數 I_m' 所造成之點 k_3 至 k_0 之範圍的矩形、與由細微凹凸構造之光譜之矩形函數 I_s' 所造成之點 K_3 至 K_0 之範圍的矩形所重疊的部分 A 。

如此算出之重疊部分 A 係表示圖 13(a)所示之表的「光譜強度 I_m 與光譜強度 I_s 所重疊的比例 $A(\%)$ 」。

光譜強度 I_m 與光譜強度 I_s 之光譜強度的重疊方式，係除了圖 15(b) 之外，亦有圖 15(c)~圖 15(f)所示之情況，全部共有 5 種模式。

因此，在圖 15(c)~15(f)之重疊方式的情況，係在求取各自對應之

重疊比例 A 時，分別使用以下式(12)、(13)、(14)及(15)。

[數 12]

$$A=(K_0-k_3)^2/(k_0-K_3)^2 \quad \cdot \cdot \cdot (12)$$

[數 13]

$$A=(K_0-K_3)^2/(k_0-k_3)^2 \quad \cdot \cdot \cdot (13)$$

[數 14]

$$A=(k_0-k_3)^2/(K_0-K_3)^2 \quad \cdot \cdot \cdot (14)$$

[數 15]

$$A=0 \quad \cdot \cdot \cdot (15)$$

此種重疊比例 A，係即使細微凹凸構造之光譜的波峰與發光材料之光譜之波峰發光偏離，由於重疊比例 A(%)之值越大，則發光材料之光譜與細微凹凸構造之光譜重疊的部分變越大，故光取出效率變佳。

於此，實施例 1 之例中，係上述可見光區域中之與發光材料之光譜對應之表面電漿子光譜與細微凹凸構造之光譜所重疊的比例 A 為非常小。

此時，相對於圖 14(a)所示之與波長 620nm 之發光材料之光譜對應之表面電漿子光譜，圖 14(b)所示之實施例 1 之有機發光二極體 10 之細微凹凸構造之光譜所重疊的比例 A 非常小，呈於發光材料之光譜中包含細微凹凸構造之光譜的狀態。

此種實施例 1 之有機發光二極體 10，係依僅取出波長 620nm 波長之光的方式設計元件構造。

【0117】 接著，比較上述實施例 1 之有機發光二極體 10、與比較例 1 之有機發光二極體的電流效率。針對其各別，測定 12.5mA/cm² 之單位電流量下的電流效率(cd/A)，結果，實施例 1 之有機發光二極體

10 係成為 0.76cd/A 之電流效率，比較例 1 之有機發光二極體係成為 0.32cd/A 之電流效率。

尚且，實施例 1 之有機發光二極體 10 的電流效率，係相對於比較例 1 之有機發光二極體，具有 2.38 倍的輝度。

接著，比較上述實施例 1 之有機發光二極體 10、與比較例 1 之有機發光二極體的電力效率。針對其各別，測定 12.5mA/cm² 之單位電流量下的電力效率(lm/W)，結果，實施例 1 之有機發光二極體 10 係成為 0.37lm/W 之電力效率，比較例 1 之有機發光二極體係成為 0.13lm/W 之電力效率。

尚且，實施例 1 之有機發光二極體 10 的電力效率，係相對於比較例 1 之有機發光二極體，具有 2.85 倍的電力效率。

【0118】 接著，實施例 2 之有機發光二極體 100 中，係以構成粒子單層膜之粒子為粒徑 410nm、360nm、305nm 之粒子形成粒子單層膜。粒子之調配比為 410nm : 360nm : 305nm=25 : 50 : 25 之比例。

然後，具備了具有藉此種粒子單層膜所形成之凹凸構造之基板的有機發光二極體 100，其目的在於發出發光光譜之波長為 $\lambda_{\text{peak}}=620\text{nm}$ ，且發光光譜之半值寬為 85nm 之光，但細微凹凸構造之發光材料的光譜、亦即細微凹凸構造之之光譜係於 $K_{\text{peak}}=17.49\mu\text{m}^{-1}$ 具有波峰者。此時，細微凹凸構造之光譜的半值寬為 $3.59\mu\text{m}^{-1}$ 。

再者，如圖 13(c)所示，針對細微凹凸構造之光譜，將橫軸設為波數時而表示光譜時之波數的波峰成為 K_{peak} 。

尚且，在概念性表示此種有機發光二極體 100 之細微凹凸構造之光譜的情況，係如圖 14(d)所示。

與實施例 1 同樣地，圖 14(d)所示之實施例 2 之光譜，係具備了具

凹凸形狀之基板的有機發光二極體 100，但細微凹凸構造之光譜的波峰，係具有與圖 14(a)所示之發光材料之光譜相異的波峰。

【0119】 接著，作為實施例 2 之比較，說明比較例 2 之有機發光二極體，如圖 13(a)所示般，比較例 2 中，係使用僅使用粒徑 410nm 之粒子作為形成粒子單層膜之粒子而形成了凹凸構造的底部發光型之有機發光二極體。

此種比較例 2 之具有凹凸形狀之有機發光二極體，亦具有波峰為 $\lambda_{\text{peak}}=620\text{nm}$ ，且半值寬為 85nm 之發光光譜，其細微凹凸構造之光譜係概念性地示於圖 14(e)。

接著，求取有機發光二極體 100 之光取出效率。

針對與可見光區域(380nm~780nm)中之發光材料之發光光譜對應之表面電漿子光譜、與由有機發光二極體 100 所得之細微凹凸構造之光譜的重疊，進行研討。

在算出此種重疊比例的情況，首先，與上述實施例 1 同樣地，以與發光材料之光譜對應之表面電漿子之波數表示。

然後，將上述所得之發光材料之光譜強度 I_m 與有機發光二極體 100 之細微凹凸構造之光譜強度 I_s 重疊，與實施例 1 之情況同樣地，使用式(13)求得圖 15(b)所示之重疊部分 A 的值。

實施例 2 之例中，上述可見光區域中之發光材料之光譜強度 I_m' 與細微凹凸構造之光譜強度 I_s' 所重疊的比例為 82.5%。

另外，具有由 1 種粒子所形成之凹凸構造的有機發光二極體的比較例 2 的情況，其重疊比例為 35.2%。

此時，圖 14(a)所示之波長 620nm 之發光材料之光譜的表面電漿子光譜、與圖 14(d)所示之實施例 2 之有機發光二極體 100 之細微凹凸構

造之光譜所重疊的比例為 82.5%，藉由具有由 3 種粒子所形成之凹凸構造，則光譜之波峰擴寬化，細微凹凸構造之光譜之波峰由 620nm 偏離，但對 620nm 之光可涵蓋 82.5%。

另一方面，比較例 2 中，光譜之波峰成為窄頻帶，進而其光譜之波峰由 620nm 偏離，故對 620nm 之光僅能涵蓋 35.2%。

【0120】 接著，比較上述實施例 2 之有機發光二極體 100、與比較例 2 之有機發光二極體的電流效率。針對其各別，測定 $12.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之單位電流量下的電流效率(cd/A)，結果，實施例 2 之有機發光二極體 100 係成為 0.65cd/A 之電流效率，比較例 2 之有機發光二極體係成為 0.4cd/A 之電流效率。

尚且，實施例 2 之有機發光二極體 100 的電流效率，係相對於比較例 2 之有機發光二極體，具有 1.63 倍的輝度。

接著，比較上述實施例 2 之有機發光二極體 100、與比較例 2 之有機發光二極體的電力效率。針對其各別，測定 $12.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之單位電流量下的電力效率(lm/W)，結果，實施例 2 之有機發光二極體 100 係成為 0.32lm/W 之電力效率，比較例 2 之有機發光二極體係成為 0.19lm/W 之電力效率。

尚且，實施例 2 之有機發光二極體 100 的電力效率，係相對於比較例 2 之有機發光二極體，具有 1.68 倍的電力效率。

如上述所說明，根據本發明第 1 實施形態及第 2 實施形態，可實現上述所示之光取出效率及發光效率。

再者，作為其他效果，以下說明藉由本發明之第 2 實施形態之製造方法所製造之有機發光二極體所具有的其他效果，通常在如比較例 1 般使用具有平坦基板之有機發光二極體進行發光時，具有依照朗伯特

法則而光之強度等向性擴展的特徵。

另外，如實施例 1 般具有由 1 種粒徑所構成之凹凸構造之基板的有機發光二極體 10，由於發光波長與表面電漿子之波長符合，故指向性變高，具有可朝某一方向較強地發光、而朝其他方向之發光變弱的特徵。例如，在使用了對正面方向進行強發光之格子時，其對橫方向的發出之光變弱。

然而，根據本發明第 2 實施形態之有機發光二極體 100，雖然作成爲具有凹凸構造之基板構造，但與實施例 1 之光之指向性相異，其發出之光的指向性較實施例 1 之情況緩和，產生具有等向性進行發光之特徵的效果。

【0121】 尚且，上述實施形態亦可如以下(1)至(14)所示般進行變形。

(1)上述第 1 實施形態中，雖藉由 Ag、Ag 含有率為 70%以上之合金、Al 或 Al 含有率為 70%以上之合金構成陰極導電層 18 之金屬層 18-1，但當然並不限定於此，亦可使用將金屬層 18-1 使用作為有機發光二極體之陰極導電層的公知金屬。

【0122】

(2)上述第 1 實施形態中，雖藉由電洞注入層 16-1、電洞輸送層 16-2、發光層 16-3、電子輸送層 16-4 及電子注入層 16-5 之 5 層構成有機 EL 層 16，但當然不限定於此。

例如，電洞注入層 16-1、電洞輸送層 16-2、發光層 16-3、電子輸送層 16-4 及電子注入層 16-5 中，亦可由 1 個層兼具 2 個以上層的機能。

另外，發光層 16-3 為必須，其他層、例如電洞注入層 16-1、電洞輸送層 16-2、電子輸送層 16-4、電子注入層 16-5 亦予以省略。

此時，作為最單純的構成，可僅由發光層 16-3 構成有機 EL 層 16。

尚且，在省略電子注入層 16-5，以陰極導電層 18 兼備該電子注入層 16-5 之機能時，亦可由例如 Mg/Ag=10/90 等之鎂合金構成金屬層 18-1。

【0123】 (3)上述第 1 實施形態中，雖著眼於金屬層 18-1 之背面 18-1c 之表面電漿子共鳴而決定形成粒子單層膜之粒子粒徑，但當然不限定於此，亦可著眼於金屬層 18-1 之表面 18-1a、反射層 22 之表面電漿子共鳴而決定形成粒子單層膜之粒子粒徑。

【0124】 (4)上述第 1 實施形態中，雖在製作有機發光二極體 10 時，於基板 12 之表面 12a 構成周期性 2 維配列之複數凸部 12b，但當然不限定於此，亦可於表面 12 之表面 12a 構成周期性 2 維配列之複數凹部。

具體而言，作為於基板製作凹型之細微凹凸構造的手法，可利用藉由奈米壓印法而在塗佈於基板上之樹脂層製作反轉型的方法等。

另外，可利用在基板上所製作之粒子遮罩(由上述計算式所算出之粒徑之粒子所製作之粒子單層膜)上，蒸鍍 Cr、Ni 等之金屬後去除粒子，以殘留於基板上之金屬蒸鍍層(形成為在粒子存在處有空洞的網目構造)作為遮罩對基板進行乾式蝕刻，於無金屬處製作凹構造的方法等。

尚且，使用於如此形成之表面具有使複數凹部周期性 2 維配列之構造的基板作為鑄模，藉由將此鑄模表面之構造轉印於基板原板，亦可於基板 12 之表面 12a 製作 2 維格子構造。

【0125】 (5)上述第 1 實施形態中，雖於反射層 22、陽極導電層 14、有機 EL 層 16 及陰極導電層 18，形成與在基板 12 之表面 12a 所

形成之由複數凸部 12b 所構成之 2 維格子構造同等的構造，但當然不限定於此；亦可僅於由金屬材料所形成之層、亦即反射層 22 及陰極導電層 18 之金屬層 18-1 上形成 2 維格子構造，或亦可僅於反射層 22 或金屬層 18-1 之任一層上形成 2 維格子構造。再者，亦可於金屬層 18-1，僅於表面 18-1a(亦即，透明導電層 18-2 所位於側之面)或背面(亦即，基板 12 或有機 EL 層所位於側之面)之任一面形成 2 維格子構造。

【0126】 (6)上述第 2 實施形態中，凸部 12a、凸部 12b、凸部 12c 之凹凸構造的形狀係採用例如圓柱狀、圓錐狀、圓錐梯形、正弦波狀，亦可採用以此等為基本而衍生的衍生形狀等。

【0127】 (7)上述第 2 實施形態中，作為用於在透明基板 102 表面製作凹凸構造而使用的粒子，於上述實施形態中，雖使用了具有相異粒徑之 3 種粒子的混合物，但並不限定於此，亦可由 2 種~5 種之粒徑的混合物所構成。

而且，在使用此種多種粒徑之混合物時，較佳係該粒徑之變動係數為 20%以下。

另外，若為粒度分佈較廣的粒子，則即使為 1 種粒徑，仍可得到本發明主旨之效果。

於此，在由 1 種粒徑構成粒子遮罩的情況，該粒徑之變動係數可為 10~500%之範圍。

即使將粒徑之變動係數為 0~10%者與 10~500%者組合而構成粒子遮罩，仍可得到本發明主旨效果。

【0128】 (8)上述第 2 實施形態中，雖藉由電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2、發光層 106-3、電子輸送層 106-4、電子注入層 106-5 之 5 層構成 EL 層 106，但本發明並不限定於此；例如，電洞注入層

106-1、電洞輸送層 106-2、發光層 106-3、電子輸送層 106-4、電子注入層 106-5 中，亦可由 1 個層兼具 2 個以上層的機能。

另外，關於發光層 106-3 以外之層，電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2、電子輸送層 106-4、電子注入層 106-5 亦予以省略，可僅由屬於最單純構成之有機 EL 層之發光層 106-3 構成 EL 層 106。

【0129】 (9)上述第 2 實施形態中，雖例示了設置電子注入層 106-5 的例子，但陰極導電層 108 亦可兼具電子注入層之機能。

陰極導電層 108 係藉由以例如 Mg/Ag=10/90 等之鎂合金構成陰極導電層 18，而可得到電子注入效果，故可兼備電子注入層之機能。

此時，可不設置電子注入層 106-5，而使用具備電子注入層之機能的陰極導電層 18。

【0130】 (10)上述第 2 實施形態中，雖於透明基板 102 上，依陽極導電層 104、EL 層 106、陰極導電層 108 的順序使其積層，但並不限定於此種順序，亦可使積層順序反轉。

亦即，可於透明基板 102 上，依陰極導電層 108、EL 層 106、陽極導電層 104 之順序積層。

此情況中，亦可使構成 EL 層 106 之電洞注入層 106-1、電洞輸送層 106-2、發光層 106-3、電子輸送層 106-4、電子注入層 106-5 的積層順序反轉。

【0131】 (11)上述第 2 實施形態中，關於陰極導電層 108，雖例示了僅由屬於金屬層之陰極導電層 108 所構成的例子，但亦可由使複數層經積層之多層構造構成陰極導電層 108。

在此種多層構造之陰極導電層的情況，金屬層可為至少 1 層，金屬層以外之其他層係由金屬材料所製作者，亦可為由金屬以外之導電

材料所製作。

於此，作為金屬以外之導電材料的例子，可舉例如 ITO、IZO、ZnO、ZTO 作為構成陽極導電層 104 之材料。

【0132】 (12)上述第 2 實施形態中，作為有機發光二極體之光取出方式，雖設為光取出面為透明基板 102 側之面的底部發光方式，但本發明並不限定於此，亦可為光取出面為透明基板 102 側相反側之面(積層上面)的頂部發光方式。

在頂部發光方式的情況，積層上面可為陰極導電層或陽極導電層。

其中，任一情況下，為了使來自有機 EL 層側所放射之光穿透，必須以透明或半透明之材料予以製作。

另外，在頂部發光方式的情況，基板並不限定於透明基板。

【0133】 以下表示上述光取出方式中，一般使用之積層構成。

(i)底部發光方式

底部發光方式，係如上述本實施形態中所說明般，光取出面設為透明基板。

作為積層順序，係依透明基板、陽極導電層、有機 EL 層、陰極導電層之順序進行積層，作為有機 EL 層，係由陽極導電層側起，依序積層電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層。

另外，透明基板係於表面具有凹凸構造，陽極導電層為透明導電體層，陰極導電層為金屬層。

【0134】 (ii)第 1 頂部發光方式

於使用了第 2 實施形態之技術的第 1 頂部發光方式中，如圖 16 所示，光取出面設為陰極導電層。

作為積層順序，係依基板、反射層、陽極導電層、有機 EL 層、陰

極導電層 A、陰極導電層 B 之順序進行積層，作為有機 EL 層，係由陽極導電層側起，依序積層電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層。

另外，基板係於表面具有凹凸構造，陽極導電層為透明導電體層，陰極導電層 A 為半透明之金屬層，陰極導電層 B 為透明導電體層。

【0135】 (iii)第 2 頂部發光方式

於使用了第 2 實施形態之技術的第 2 頂部發光方式中，如圖 17 所示，光取出面設為陽極導電層。

作為積層順序，係依基板、陰極導電層、有機 EL 層、陽極導電層之順序進行積層，作為有機 EL 層，係由陰極導電層側起，依序積層電子注入層、電子輸送層、發光層、電洞輸送層、電洞注入層。

另外，基板係於表面具有凹凸構造，陰極導電層為金屬層，陽極導電層為透明導電體層。

上述中，於(ii)所示之第 1 頂部發光方式中，反射層係為了使光不由基板側射出，以及為了將朝向基板側之光反射至積層側而取出所設置。反射層一般係由金屬所構成。作為該金屬，可使用例如鋁、銀、其他各種金屬。

另外，陰極導電層 A 係為了由積層上面取出光而設為半透明。陰極導電層 A 之透明性係藉由膜厚所調整。陰極導電層 A 之厚度係通常成為半透明，故設為 10~50nm 左右。作為構成陰極導電層 A 之金屬，可舉例如與構成陰極導電層 108 之金屬所列舉者相同者，較佳係使用選自金、銀、鋁的金屬。此時，為了合併具有電子注入層之機能，亦可依 10~90%之濃度混入鎂。

另外，陰極導電層 B 係為了僅有陰極導電層 A 時則厚度過薄而無

法得到充分電流所設置者。作為構成陰極導電層 B 之透明導電體，可舉例如作為構成陽極導電層 104 之材料所列舉的 ITO、IZO、ZnO、ZTO 等。

【0136】 (13)上述第 2 實施形態中，作為有機發光二極體之光取出方式，雖設為光取出面為透明基板 102 側之面的底部發光方式，但本發明並不限定於此，亦可於成為光取出面之透明基板 102 配設擴散薄膜。

圖 18 圖示了配設角錐薄膜 202 作為擴散薄膜的有機發光二極體 200。於此，角錐薄膜 202 係使角錐狀之凹凸形狀依一定間距進行配列者。又，配列可為 1 維配列或 2 維配列。

此種有機發光二極體 200，係與圖 8 所示之有機發光二極體 100 之間，在構成上的差異僅有在基板 102 下方側配設了角錐薄膜 202。

更詳言之，係藉黏著劑固定有機發光二極體 200 之基板 102 下方側之面與角錐薄膜 202。

而且，此種基板 102、黏著劑及角錐薄膜 202，較佳係彼此分別為相同之折射率。

藉由設置此種角錐薄膜 202 等之擴散薄膜，則提升基板模式之光、亦即於基板中進行傳播之光的取出效率。

尚且，作為上述擴散薄膜，除了角錐薄膜之外，可舉例如微透鏡之薄膜。

上述有機發光二極體 200 中所使用之擴散薄膜的凹凸的間距，較佳為使用 $1\mu\text{m}$ 以上，更佳 $5\sim 20\mu\text{m}$ 之間距者。

另外，如上述，擴散薄膜之凹凸的配列，可為 1 維或 2 維配列，但較佳為 2 維配列。

【0137】 (14)上述實施形態及上述(1)至(13)所示之變形例，亦可予以適當組合。

(產業上之可利用性)

【0138】 本發明係適合使用作為圖像顯示裝置或照明裝置中所使用的有機發光二極體。

【符號說明】

【0139】

10、100、200	有機發光二極體
12、102	基板
12a、14a、16-5a、18c、18-1a	表面
12b、102a、102b、102c	凸部
14、104	陽極導電層
16、106	有機 EL 層
16-1、106-1	電洞注入層
16-2、106-2	電洞輸送層
16-3、106-3	發光層
16-4、106-4	電子輸送層
16-5、106-5	電子注入層
18、108	陰極導電層
18-1	金屬層
18a、18-1c	背面
18b、108a、108b、108c	凹部
18-2	透明導電層
20、110	電源

22

反射層

202

角錐薄膜

P1、P2

中心間距離

申請專利範圍

1. 一種有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、由金屬材料所構成之陰極導電層，

於上述陰極導電層之與上述有機電致發光層相接的面，形成有由複數凹凸部所構成的細微凹凸構造的底部發光型之有機發光二極體；其特徵為，

由上述有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，在將較短波長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 、將與波長 $2\lambda_1 - \lambda_{\text{peak}}$ 及 $2\lambda_2 - \lambda_{\text{peak}}$ 對應之陰極導電層與有機電致發光層間之界面中之表面電漿子之傳播常數之實部分別設為 k_1 及 k_2 時，

上述界面之上述細微凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 $K_1 = k_1$ 與波數 $K_2 = k_2$ 之間具有有限值，且此波數範圍內之光譜強度之積分值係具有涵括全波數之光譜強度之 50% 以上之強度的值。

2. 一種有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與使由金屬材料所構成之半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層，

於上述半穿透金屬層之與上述有機電致發光層相接的面，形成有由複數凹凸部所構成的細微凹凸構造的頂部發光型之有機發光二極體；其特徵為，

由上述有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，在將較短波長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 、將與波長 $2\lambda_1 - \lambda_{\text{peak}}$ 及 $2\lambda_2 - \lambda_{\text{peak}}$ 對應之陰極導電層與有機電致發光層間之界面中之表面電

漿子之傳播常數之實部分別設為 k_1 及 k_2 時，

上述界面之上述細微凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 $K_1=k_1$ 與波數 $K_2=k_2$ 之間具有有限值，且此波數範圍內之光譜強度之積分值係具有涵括全波數之光譜強度之 50% 以上之強度的值。

3. 一種有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與使由金屬材料所構成之半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層的陰極導電層，

於上述半穿透金屬層之與上述透明導電層相接的面，形成有由複數凹凸部所構成的細微凹凸構造的頂部發光型之有機發光二極體；其特徵為，

由上述有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，在將較短波長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 、將與波長 $2\lambda_1 - \lambda_{\text{peak}}$ 及 $2\lambda_2 - \lambda_{\text{peak}}$ 對應之陰極導電層與有機電致發光層相接之面中之表面電漿子之傳播常數之實部分別設為 k_1 及 k_2 時，

上述界面之上述細微凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 $K_1=k_1$ 與波數 $K_2=k_2$ 之間具有有限值，且此波數範圍內之光譜強度之積分值係具有涵括全波數之光譜強度之 50% 以上之強度的值。

4. 一種有機發光二極體，係於基板上，至少依序積層由金屬材料所構成之陰極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與由透明導電材料所構成之陽極導電層，

於上述陰極導電層之與上述有機電致發光層相接的面，形成有由複數凹凸部所構成的細微凹凸構造的頂部發光型之有機發光二極體；其特徵為，

由上述有機發光材料所得之光之發光光譜之賦予波峰 λ_{peak} 之半值的波長中，在將較短波長設為 λ_1 、將較長波長設為 λ_2 、將與波長 $2\lambda_1 - \lambda_{\text{peak}}$ 及 $2\lambda_2 - \lambda_{\text{peak}}$ 對應之陰極導電層與有機電致發光層間之界面中之表面電漿子之傳播常數之實部分別設為 k_1 及 k_2 時，

上述界面之上述細微凹凸構造之高度分佈之功率譜於波數 $K_1=k_1$ 與波數 $K_2=k_2$ 之間具有有限值，且此波數範圍內之光譜強度之積分值係具有涵括全波數之光譜強度之 50% 以上之強度的值。

5. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之有機發光二極體，其中，形成上述半穿透金屬層之金屬材料為 Ag 或 Al 或 Ag 含有率為 10 質量% 以上之合金或 Al 含有率為 10 質量% 以上之合金。

6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之有機發光二極體，其中，上述細微凹凸構造之平均高度為 15~180nm。

7. 一種有機發光二極體之製造方法，係製造申請專利範圍第 1 項之有機發光二極體者，其特徵為，

於上述基板表面製作使複數之凸部或凹部 2 維配列的上述微細凹凸構造，在形成有使複數之凸部或凹部 2 維配列之上述微細凹凸構造之上述基板的表面，依轉印上述凸部或凹部之方式，至少依序積層由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與由金屬材料所構成之陰極導電層。

8. 一種有機發光二極體之製造方法，係製造申請專利範圍第 2 或 3 項之有機發光二極體者，其特徵為，

在上述基板表面製作使複數之凸部或凹部 2 維配列的上述微細凹凸構造，在形成有使複數之凸部或凹部 2 維配列之上述微細凹凸構造之上述基板的表面，依轉印上述凸部或凹部之方式，至少依序積層由金

屬材料所構成之反射層、由透明導電材料所構成之陽極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與使由金屬材料所構成之半穿透金屬層及由透明導電材料所構成之透明導電層積層之陰極導電層。

9. 一種有機發光二極體之製造方法，係製造申請專利範圍第 4 項之有機發光二極體者，其特徵為，

在上述基板表面製作使複數之凸部或凹部 2 維配列之上述微細凹凸構造，在形成有使複數之凸部或凹部 2 維配列之上述微細凹凸構造之上述基板的表面，依轉印上述凸部或凹部之方式，至少依序積層由金屬材料所構成之陰極導電層、包含含有有機發光材料之發光層之有機電致發光層、與由透明導電材料所構成之陽極導電層。

10. 如申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項之有機發光二極體之製造方法，其中，藉由以使用平均粒徑相異之複數粒子之混合物所形成的粒子單層膜作為蝕刻遮罩的乾式蝕刻法，於上述基板表面形成使複數之凸部或凹部 2 維配列之上述微細凹凸構造。

11. 如申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項之有機發光二極體之製造方法，其中，藉由以使既定粒子 2 維地最密填充之粒子單層膜作為蝕刻遮罩的乾式蝕刻法，製作形成有使複數之凸部或凹部 2 維配列之構造的原盤，

將由上述原盤藉由電鑄法、奈米壓印法、射出成型法或 UV 壓花法之任一方法所製作的轉印體作為鑄模，

由上述鑄模藉由奈米壓印法、射出成型法或 UV 壓花法之任一方法，將於上述鑄模所形成之使複數之凸部或凹部 2 維配列之上述微細凹凸構造進行轉印，而於上述基板表面形成使複數之凸部或凹部 2 維配列

之上述微細凹凸構造。

12. 一種圖像顯示裝置，係具備有申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之有機發光二極體。

13. 一種照明裝置，係具備有申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之有機發光二極體。

圖式

圖1

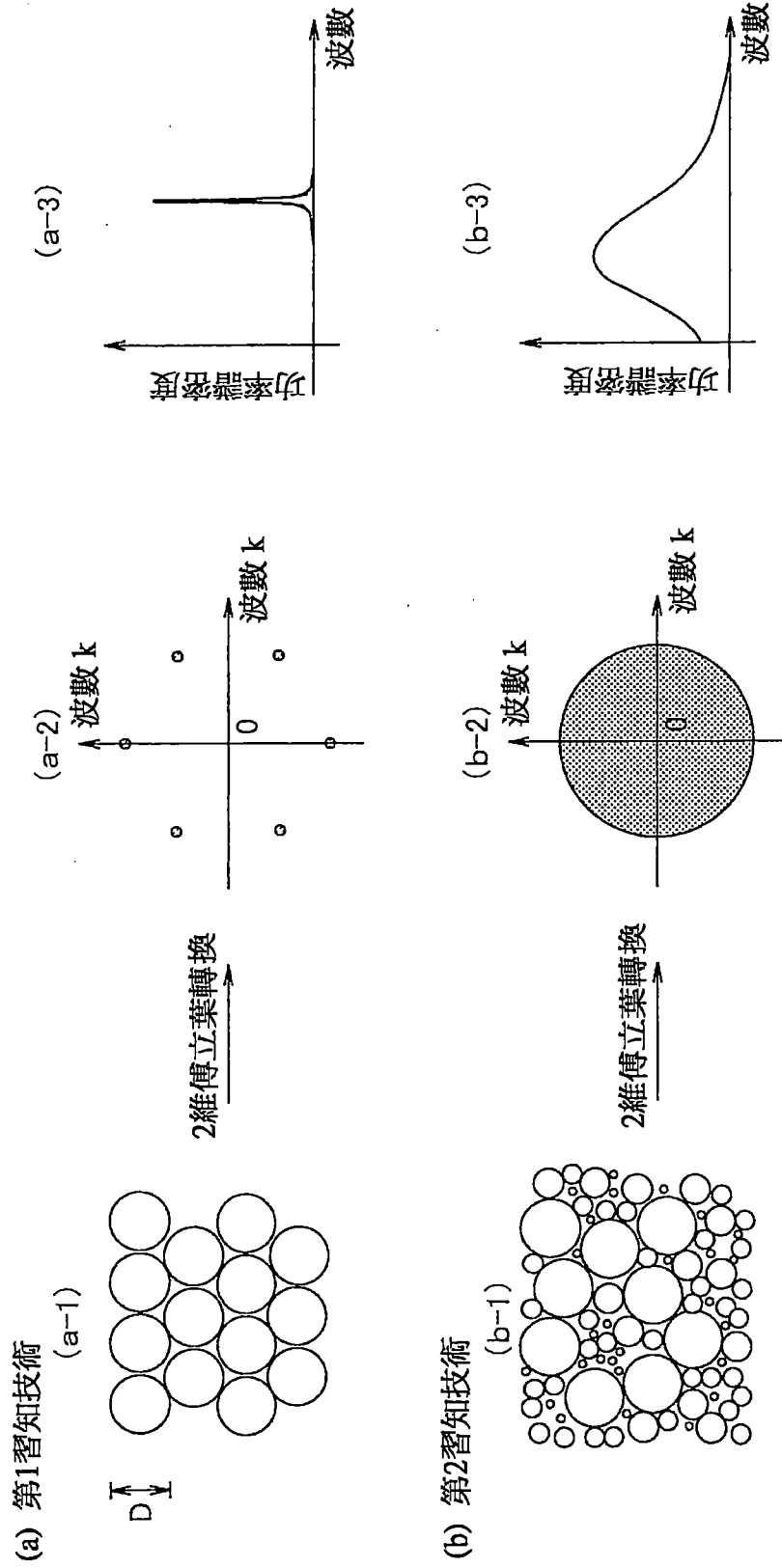


圖2

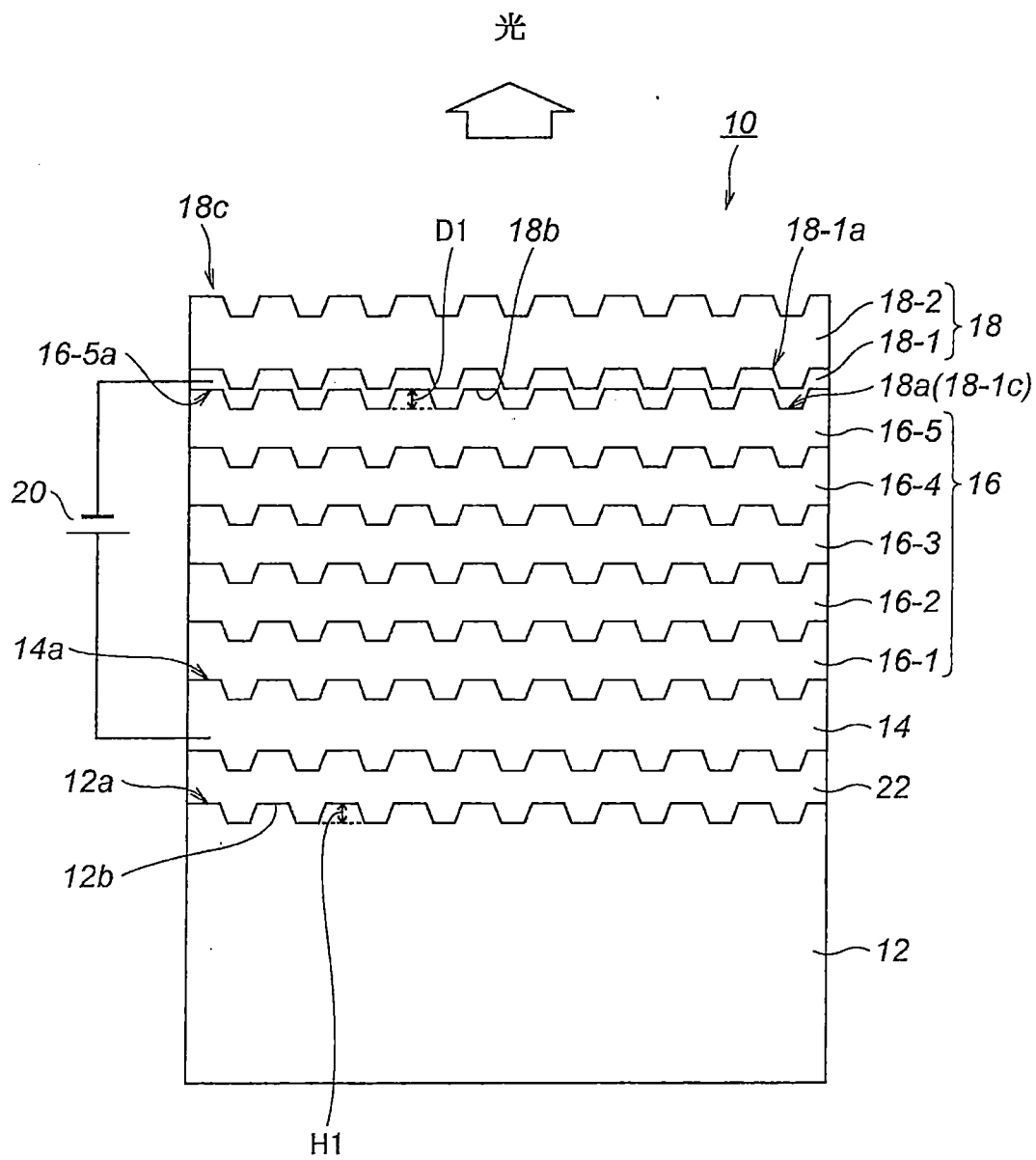


圖3

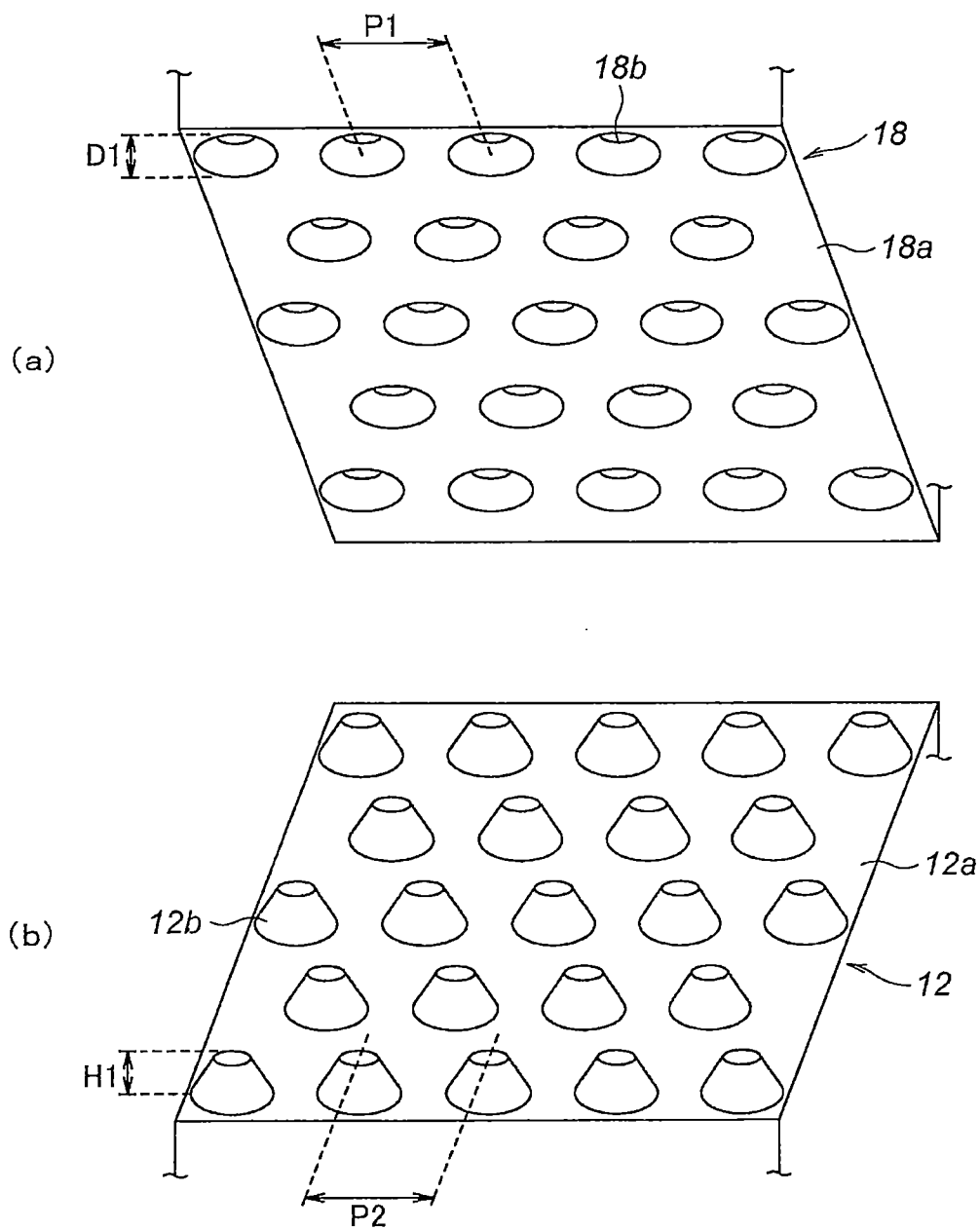


圖4

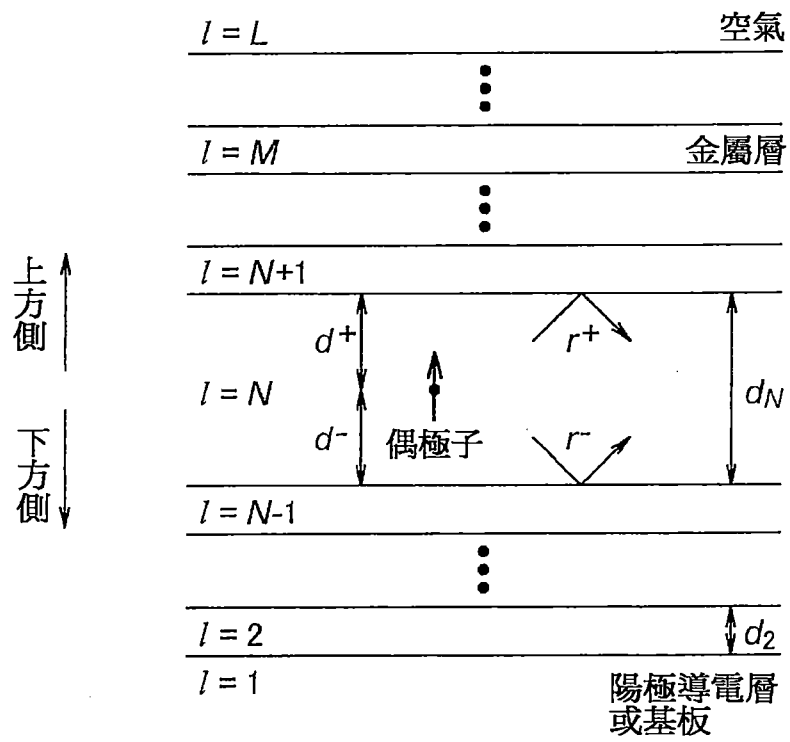


圖5

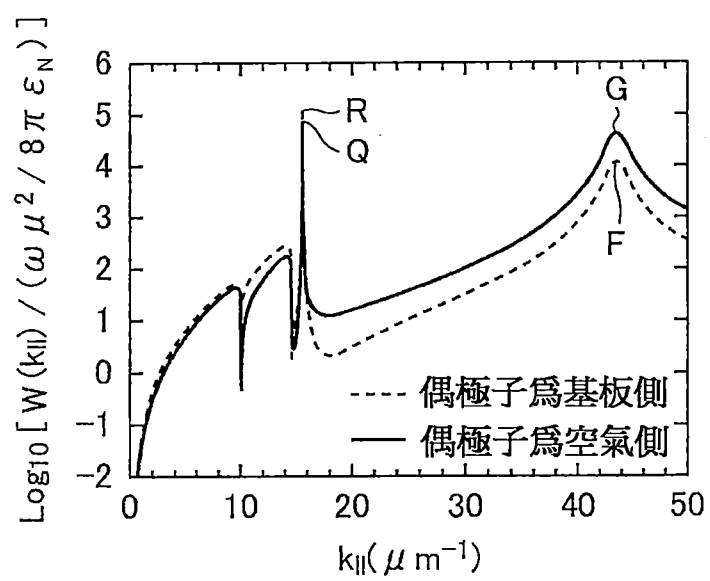


圖6

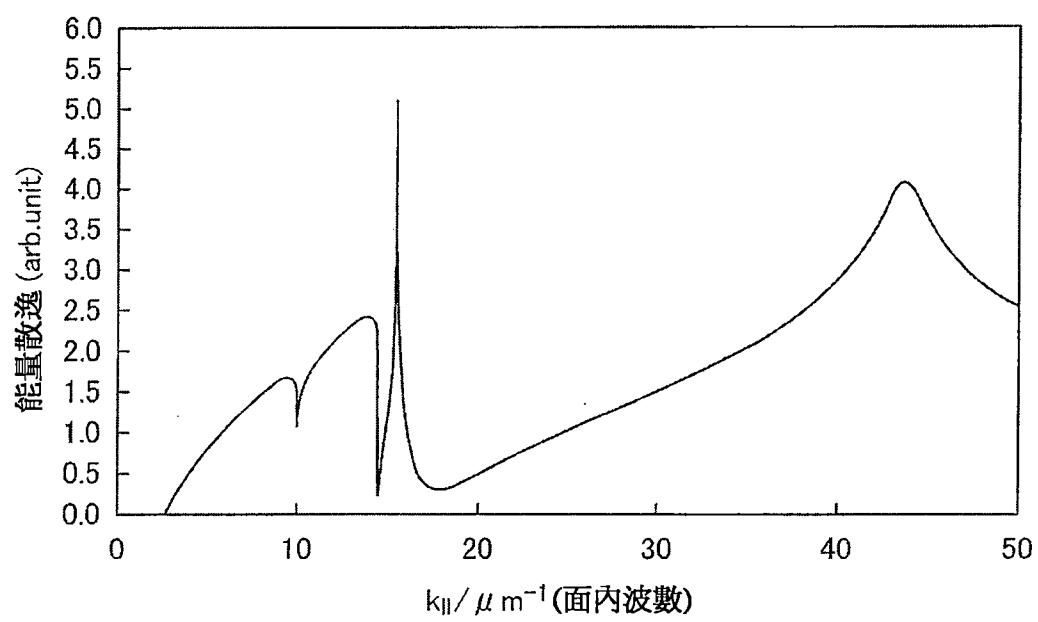
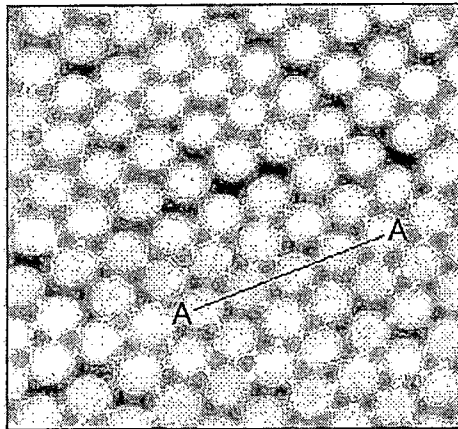


圖7

(a)



(b)



圖9

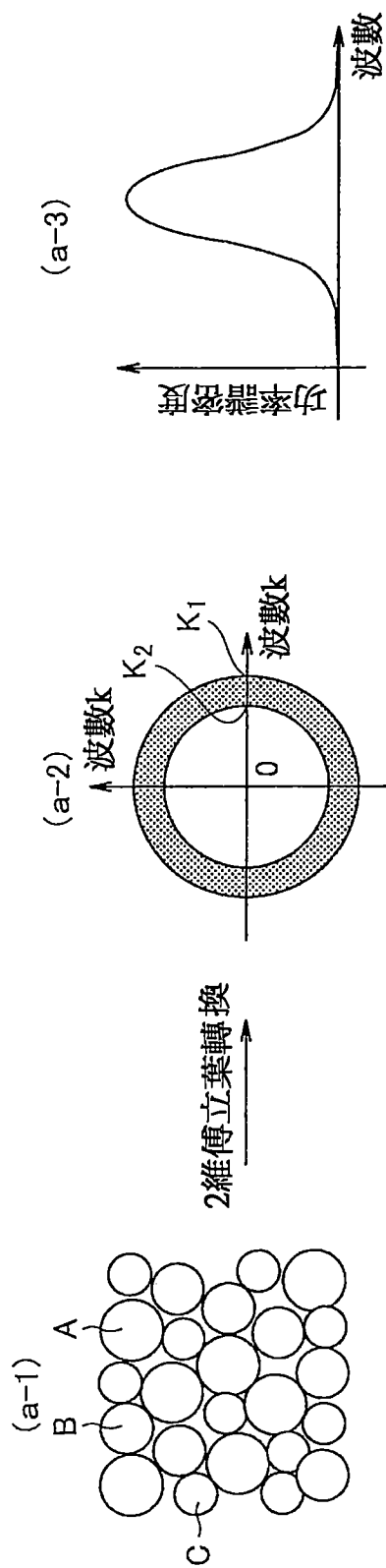


圖10

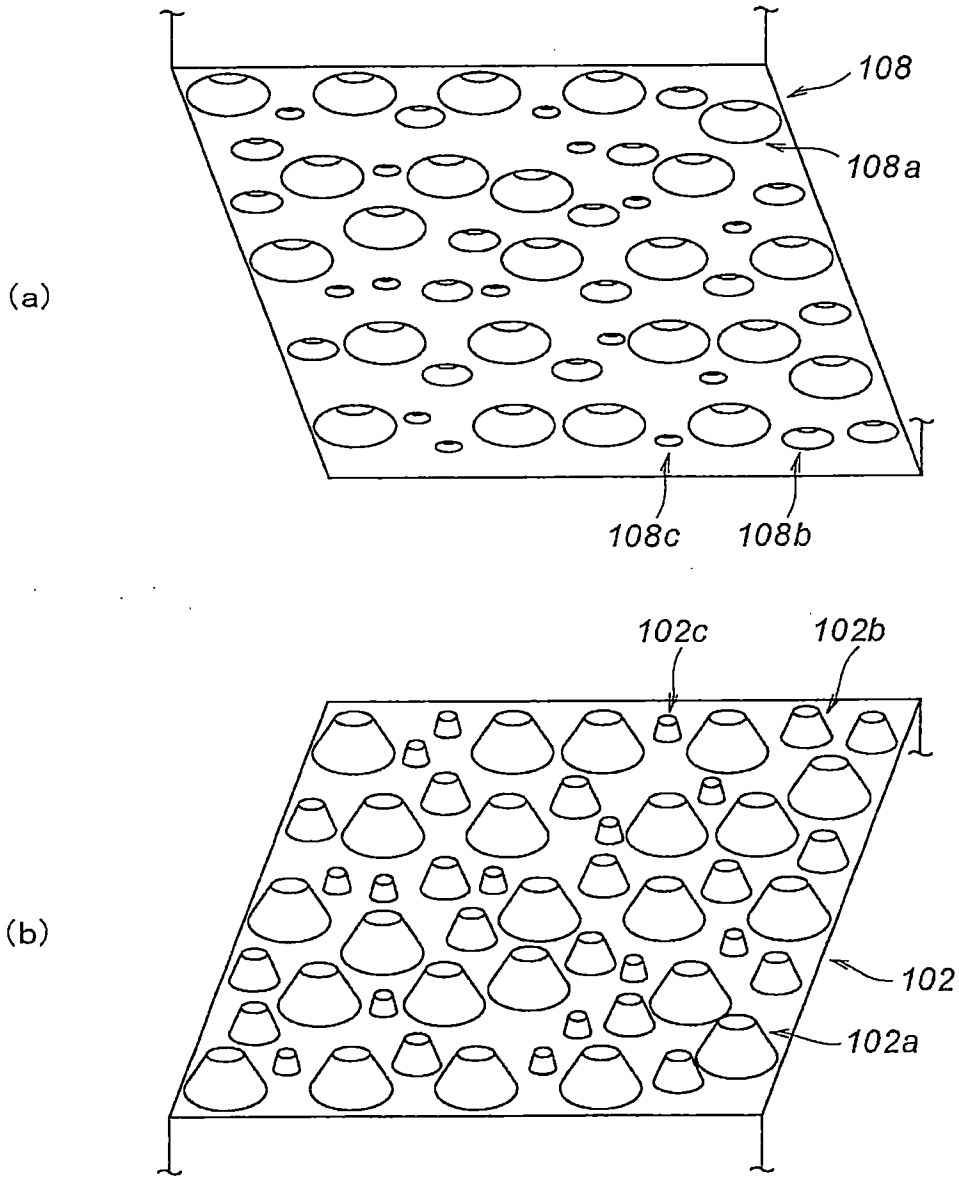


圖11

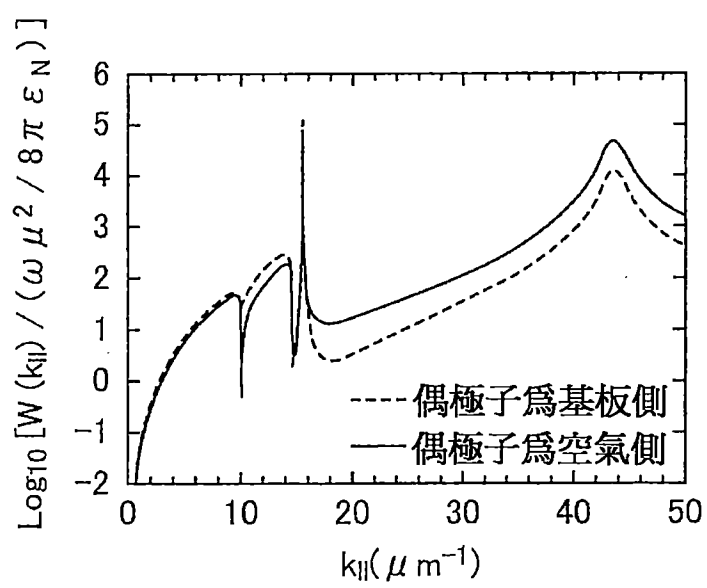
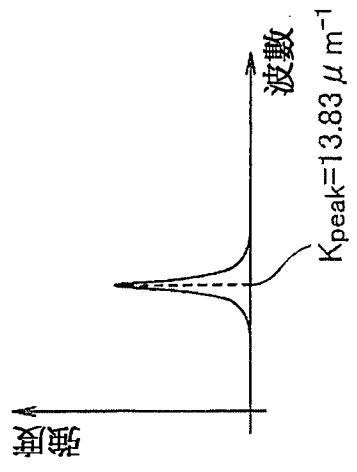


圖 13

實施形態	實施例・比較例	調配比 (ϕ /nm)=比率(%)	微細構造之光譜 I_s		發光材料之光譜 I_m		光譜強度 I_m 與 光譜強度 I_s 之 重量比例 A (%)	電流效率-電流密度			
			K_{peak} (μm^{-1})	半高寬 (μm^{-1})	k_{peak} (μm^{-1})	半高寬 (μm^{-1})		cd/A (@12.5mA/ cm ²)	lm/W (@12.5mA/ cm ²)	相對於比較 例之提升率 (倍)	相對於比較 例之提升率 (倍)
1	實施例 1	524=100	13.83	1.04	10.13	1.391	95.0	0.76	0.37	2.38	2.85
	比較例 1	平坦基板	-	-			-	-	0.32	0.13	1.00
2	實施例 2	410/360/305=25:50:25	17.49	3.59	10.13	1.391	80.9	0.65	0.32	1.63	1.68
	比較例 2	410=100	17.69	1.45			-	-	45.4	0.40	0.19

(a)

(b)



(c)

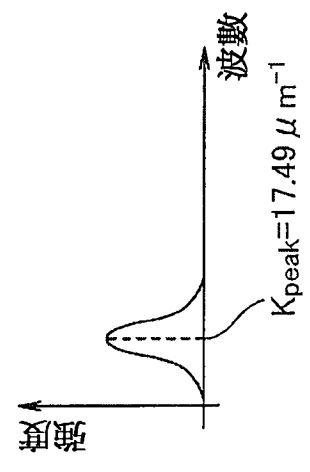


圖14

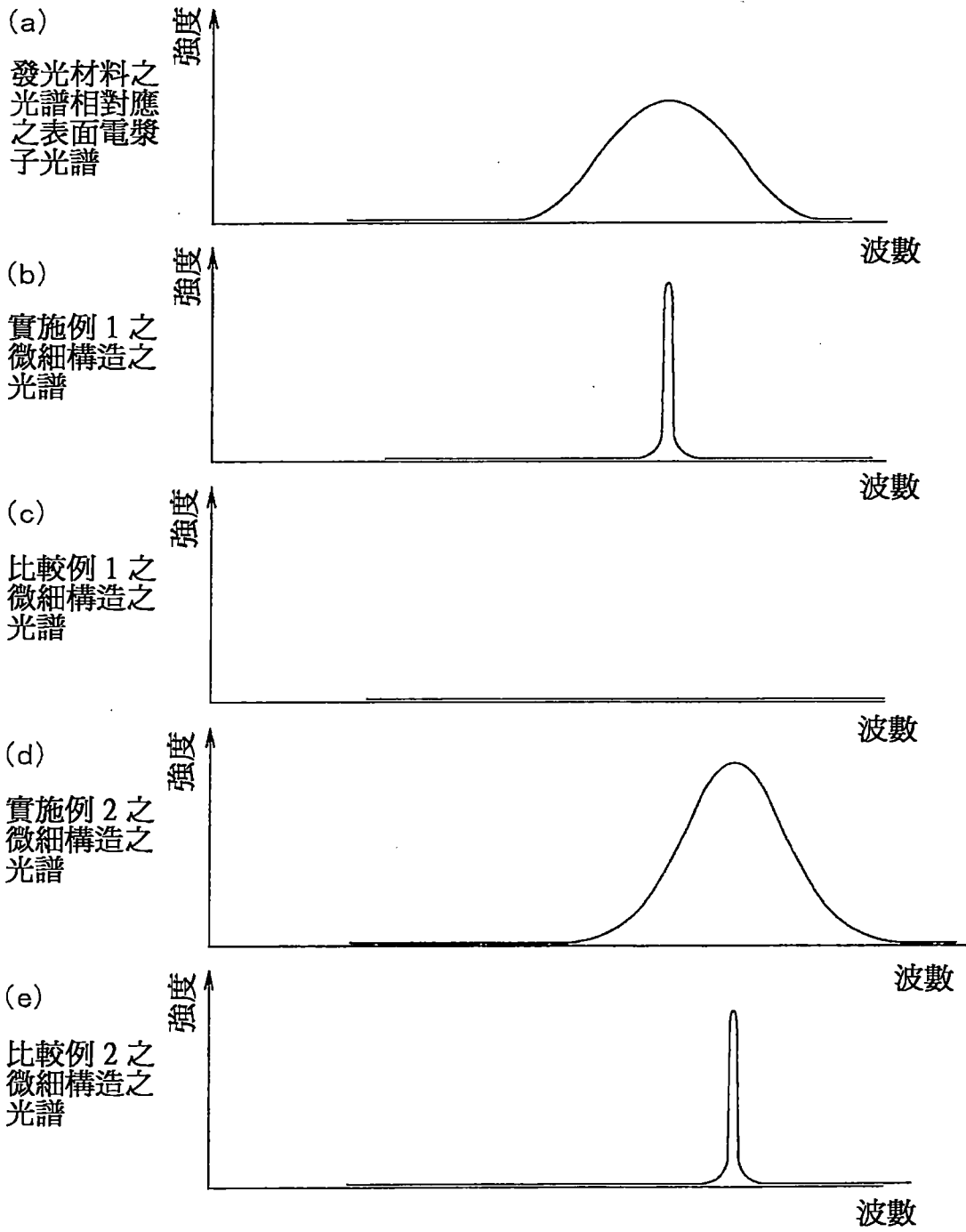
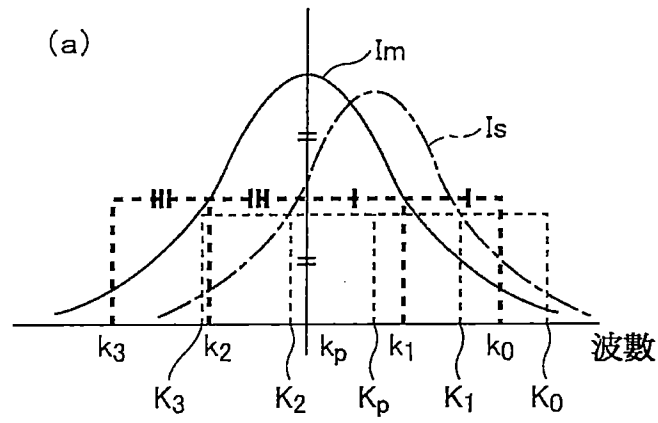


圖15



I_m : 發光材料之光譜相對應之表面
電漿子之光譜強度

I_s : 微細構造之光譜強度

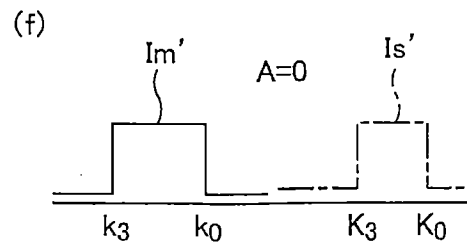
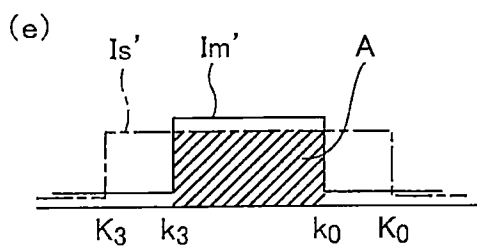
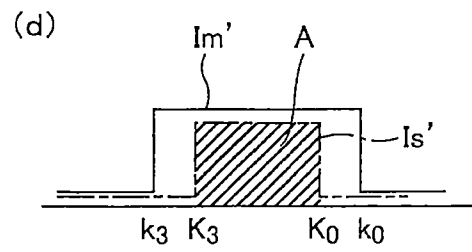
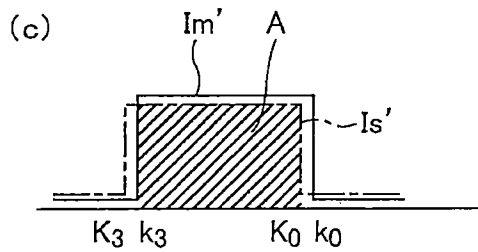
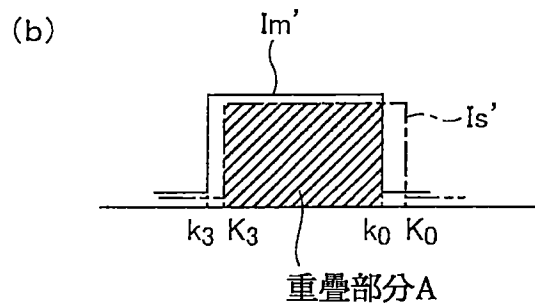


圖16

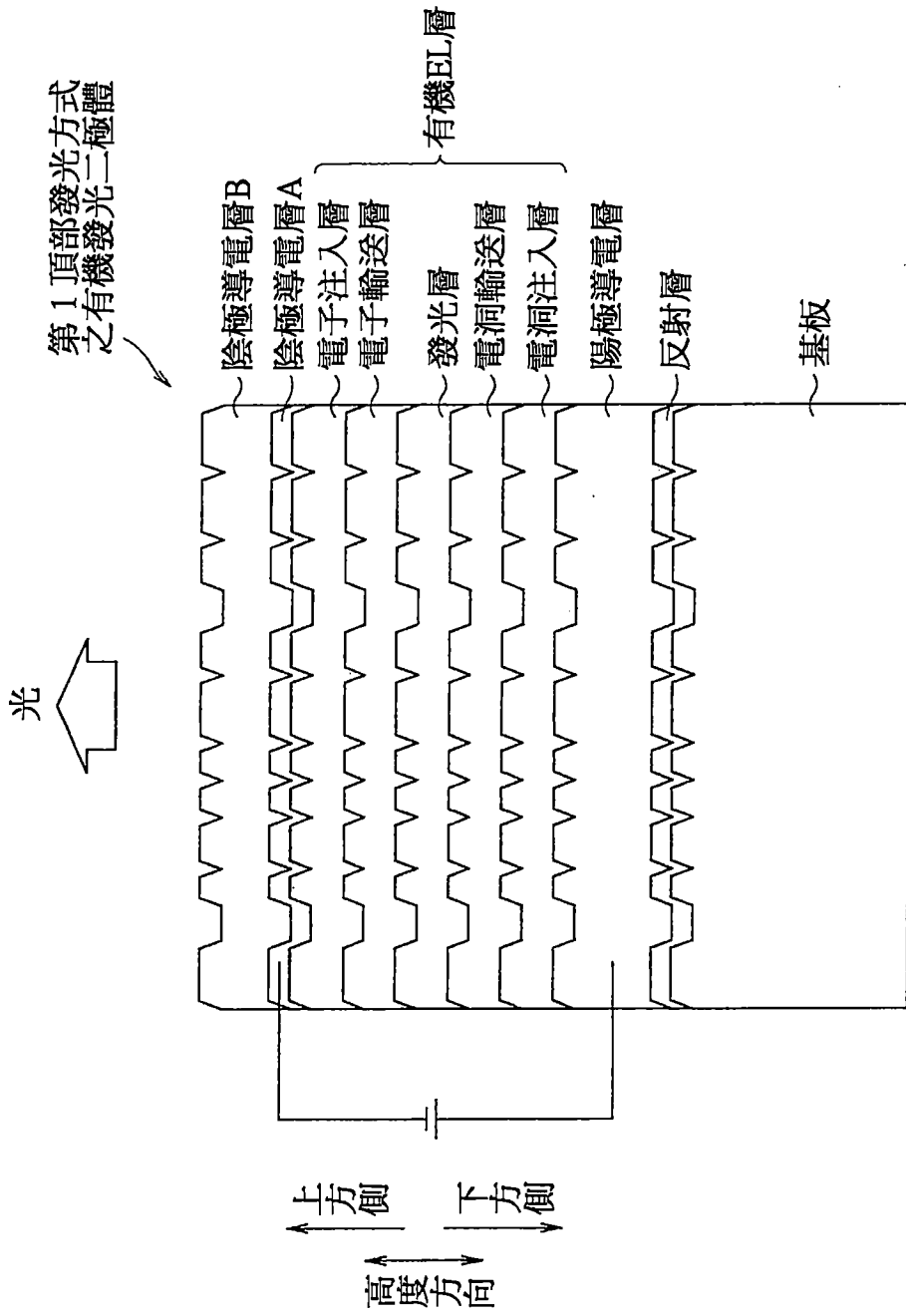


圖17

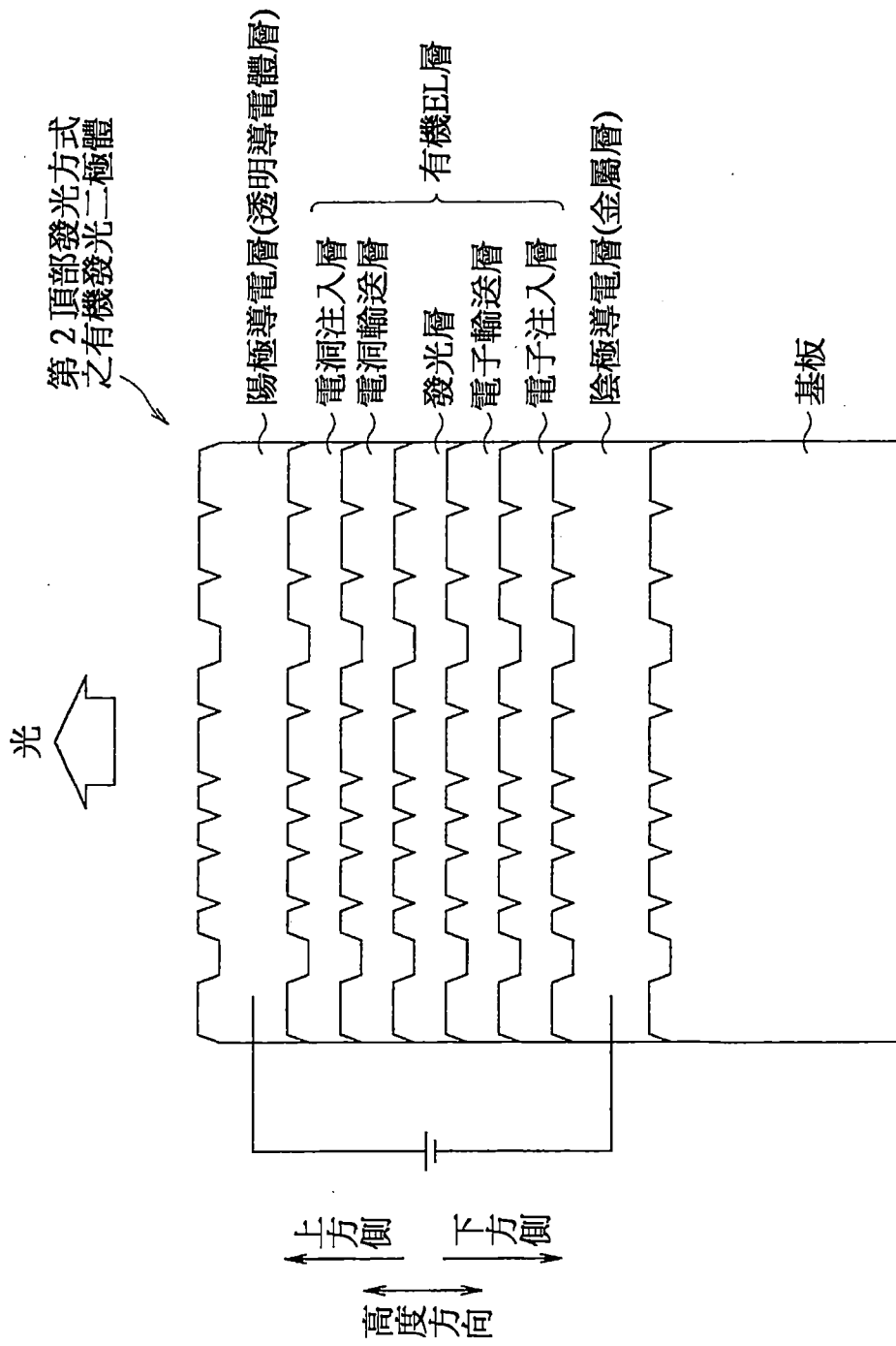


圖18

