



(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 I596811 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：102103257

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 29 日

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

(30)優先權：2012/03/16 日本 2012-060925

2012/03/21 日本 2012-064140

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

日本

(72)發明人：烏山重隆(JP)；西村涼(JP)；小笹直人(JP)；熊谷吉弘(JP)；高橋麻登香(JP)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

CN 101360689A

CN 101674896A

JP 4-11620U

JP 2003-340844A

審查人員：趙慶玲

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：12 共 76 頁

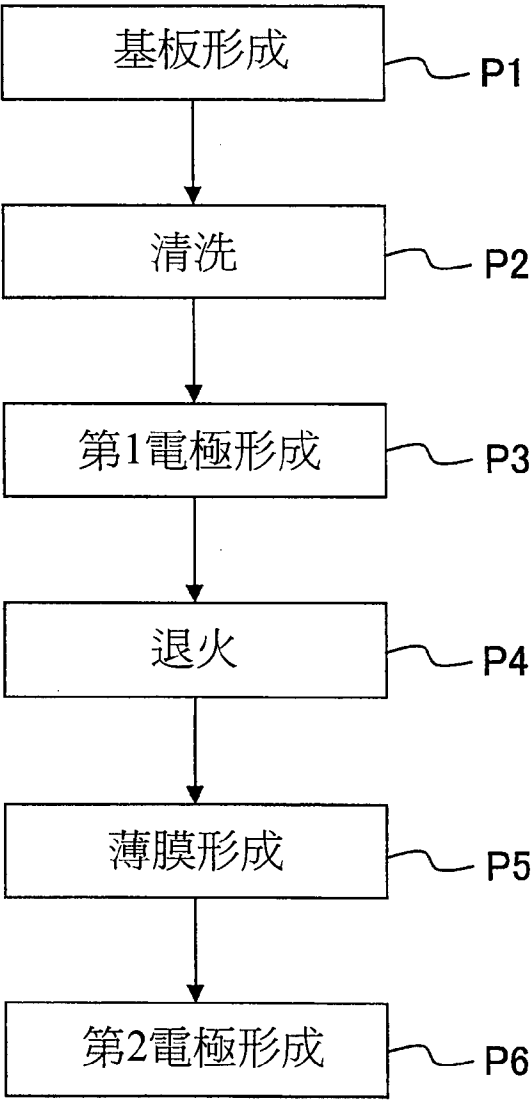
(54)名稱

使用薄膜狀模具製作具有凹凸圖樣之基板的製造方法與製造裝置以及具有該基板之裝置的製造方法

(57)摘要

本發明之製造裝置的方法，包含：基板形成步驟 P1，於溶膠凝膠材料塗佈基板上，藉由於塗佈之溶膠凝膠材料轉印既定的凹凸圖樣形成具有凹凸圖樣之基板；清洗步驟 P2，其係清洗形成有凹凸圖樣的基板；第 1 電極形成步驟 P3，其係於清洗之基板上，藉由圖樣形成而形成第 1 電極；退火步驟 P4，其係將形成有第 1 電極之基板退火；薄膜形成步驟 P5，其係於退火之基板上形成薄膜；及第 2 電極形成步驟 P6，其係於薄膜上形成第 2 電極。由於使用溶膠凝膠材料故對裝置的製造製程具有耐性。

指定代表圖：



第1圖

發明摘要

※ 申請案號：102103257

※ 申請日：102/01/29

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

【發明名稱】（中文/英文）

使用薄膜狀模具製作具有凹凸圖樣之基板的製造方法與製造裝置以及具有該基板之裝置的製造方法

【中文】

本發明之製造裝置的方法，包含：基板形成步驟 P1，於溶膠凝膠材料塗佈基板上，藉由於塗佈之溶膠凝膠材料轉印既定的凹凸圖樣形成具有凹凸圖樣之基板；清洗步驟 P2，其係清洗形成有凹凸圖樣的基板；第 1 電極形成步驟 P3，其係於清洗之基板上，藉由圖樣形成而形成第 1 電極；退火步驟 P4，其係將形成有第 1 電極之基板退火；薄膜形成步驟 P5，其係於退火之基板上形成薄膜；及第 2 電極形成步驟 P6，其係於薄膜上形成第 2 電極。由於使用溶膠凝膠材料故對裝置的製造製程具有耐性。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【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)

使用薄膜狀模具製作具有凹凸圖樣之基板的製造方法與製造裝置以及具有該基板之裝置的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於使用長條的薄膜狀模具製造具有用於光的散射與繞射的微細凹凸圖樣之基板的製造方法與實施該製造方法之裝置，以及具有以該製造方法製造之基板之裝置的製造方法。

【先前技術】

【0002】 作為形成如半導體積體電路等的細微圖樣的方法，已知微影蝕刻法。以微影蝕刻法形成之圖樣的解析度，依存於光源的波長及光學系的開口數，為因應近幾年的細微化裝置的需要，期望更短波長的光源。但是，短波長的光源高價，而其開發不易，亦需要開發可穿透如此之短波長光的光學材料。此外，以先前的微影蝕刻法製造大面積的圖樣，需要大型的光學元件，於技術性經濟性的面均有所困難。因此，研究可形成具有大面積的所期望圖樣的新穎方法。

【0003】 不使用先前的微影蝕刻裝置，形成細微圖樣的方法，已知奈米壓印法。奈米壓印法，係藉由將樹脂以模具(模型)與基板夾入而將奈米等級的圖樣轉印的技術，根據使用的材料，有熱奈米壓印法、光奈米壓印法等的研究。其中，光奈米壓印法，係由 i)塗佈樹脂層、ii)以模具之壓製、iii)光硬化

及 iv)脫模之四步驟所組成，以如此之單純的製程實現奈米尺寸的加工的點而佳。特別是，樹脂層，由於使用藉由光照射而硬化的光硬化性樹脂故花在圖樣轉印步驟的時間短，可期待高生產性。因此，不僅是半導體裝置，亦在有機 EL 元件或 LED 等的光學構件、MEMS、生物晶片等許多的領域期待實用化。

【0004】 例如，於有機 EL 元件(有機發光二極體)，由其電洞注入層進入的電洞，及由電子注入層進入的電子，分別輸送到發光層，該等在發光層內的有機分子上再結合而激發有機分子，藉此發出光。因此，將有機 EL 元件使用於作為顯示裝置或照明裝置，需要由元件表面有效地取出來自發光層的光，因此，於專利文獻 1 已知有於有機 EL 元件的光取出面設置繞射光柵基板。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本特開 2006-236748

[專利文獻 2]WO2011/007878A1

【0006】 此外，本申請人，在於專利文獻 2 揭示有，為製造有機 EL 元件用的繞射光柵基板的凹凸圖樣，藉由將滿足既定條件之嵌段共聚物溶解於溶劑的溶液塗佈於基材上，使用嵌段共聚物的自組裝化的顯影形成嵌段共聚物的微小相分離構造，得到形成細微而不規則的凹凸圖樣的母模(金屬基板)的方法。於所得母模滴下矽酮系聚合物與硬化劑的混合液使之硬化，得到作為模具的轉印圖樣之後，對該轉印圖樣壓付塗佈硬

化性樹脂的玻璃基板，藉由紫外線使之硬化性樹脂硬化，製作複製轉印圖之繞射光柵。可藉由在該繞射光柵上，層積透明電極、有機層及金屬電極得到有機 EL 元件。

【0007】 但是，要量產如上所述之有機 EL 元件用的繞射光柵，需要使用作為模具之轉印圖樣有效地轉印於硬化性樹脂等的材料。

【0008】 因此，期望可以很高的生產性使用奈米壓印法量產用於有機 EL 元件等的繞射光柵基板等的光學基板的新的轉印製程及轉印裝置。

【0009】 然而，如上所述的光硬化性樹脂，一般耐熱性低，在高溫會發生分解或黃變。因此，於後續之步驟有高溫處理，則有破壞具有細微圖樣之膜之虞。此外，光硬化性樹脂對玻璃基板的密著性低，並且，將轉印圖樣的樹脂層使用於有機 EL 元件等的元件時，有由樹脂層溶出雜質而對元件造成不良影響之虞。因此，為將有機 EL 元件用的繞射光柵基板等的光學基板使用奈米壓印法，以很高的生產性量產，有必要將形成於玻璃基板上的凹凸圖樣的材料及模具材料最佳化。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】 因此，本發明的目標係在於提供，具有對基板具有很高的密著性的同時，具有耐熱性及耐候性之細微凹凸圖樣之基板，及可以很高的生產性量產包括該基板之裝置之新穎的製造方法及製造裝置。

[用於解決課題之手段]

【0011】 根據本發明之第 1 態樣，提供一種基板的製造方法，其係製造具有凹凸圖樣之基板的方法，其特徵在於包括：

準備具有凹凸圖樣面之長條薄膜狀模具的步驟；

於基板上形成溶膠凝膠材料的塗膜的步驟；

使上述薄膜狀模具的上述凹凸圖樣面與上述塗膜相對，將按壓輥輪押付於薄膜狀模具的上述凹凸圖樣的相反側的面，將上述凹凸圖樣面轉印於上述塗膜的步驟；

由上述薄膜狀模具剝離塗膜的步驟；及

使轉印上述凹凸圖樣之塗膜硬化的步驟。

【0012】 在於製造上述基板的方法，基板亦可為光學基板。硬化上述塗膜的步驟，亦可包含藉由鍛燒塗膜使之硬化。

【0013】 在於製造上述基板的方法，準備上述長條的薄膜狀模具的步驟，亦可包含：

於長條的薄膜狀基材塗佈凹凸形成材料；

於上述塗佈之凹凸形成材料，邊旋轉具有凹凸圖樣的轉印輥輪，邊押付將上述凹凸圖樣輥輪轉印於凹凸形成材料；

藉由使輥輪轉印上述凹凸圖樣的凹凸形成材料硬化，得到捲筒形態的上述長條的薄膜狀模具。此外，亦可將具有上述硬化之凹凸形成材料的薄膜狀基材，以薄膜捲取輥筒捲取，及/或，亦可將上述薄膜狀基材，使用送出薄膜之輥輪與捲取之輥輪，邊將上述薄膜狀基材輸送，將上述轉印輥輪的凹凸圖樣轉印。於任一情形，均可使捲取於上述薄膜捲取輥輪之捲筒形態的上述長條的薄膜狀模具，對上述按壓輥輪送出而移動。再者，亦可將上述剝離之上述長條之薄膜狀模具以模具捲取輥輪

捲取。

【0014】 在於製造上述基板的方法，邊將上述凹凸形成材料加熱，邊將上述按壓輥輪對押付上述凹凸圖樣面的相反側的面而得。藉此亦可同時進行溶膠凝膠材料的煅燒，可使凹凸圖樣的形成確實的同時，可使之容易由按壓後的凹凸圖樣面的塗膜剝離。此外，在於上述轉印步驟與上述剝離步驟之間或上述剝離步驟，可將上述按壓之凹凸形成材料加熱，可使由按壓後的圖樣面的塗膜更容易剝離。

【0015】 在於製造上述基板的方法，亦可將上述長條的薄膜狀模具連續地送入按壓輥輪的下方的同時，邊將複數基板以既定時間間隔形成溶膠凝膠材料的塗膜，向上述按壓輥輪輸送，依序將上述薄膜狀模具的凹凸圖樣面以按壓輥輪押付於上述複數基板的塗膜面。由於使用長條的薄膜狀模具，故可如此地做基板的連續處理，可提升製造基板的生產性。薄膜狀模具的長度，可調整為 1 批次份的基板，例如，足以製造數百片~數千片的基板的長度，例如數百米至數千米。

【0016】 用於製造上述基板的方法的上述薄膜狀模具的上述凹凸圖樣，例如係不規則的凹凸圖樣，凹凸的平均間距在 100~1500nm 的範圍，凹凸的深度分佈的平均值(平均高度)在 20~200nm 的範圍。

【0017】 根據本發明的第 2 態樣，可提供一種基板的製造裝置，其係製造基板的裝置，其特徵在於包括：

塗膜形成部，其係於基板上形成溶膠凝膠材料之塗膜；

基板輸送部，其係將形成上述塗膜之基板輸送至既定位

置；

模具輸送部，其包括送出具有凹凸圖樣面之長條狀的薄膜狀模具之模具送出輥輪及捲取上述長條狀的薄膜狀模具之模具捲取輥輪，由上述模具送出輥輪對上述既定位置連續地送出上述薄膜狀模具的同時，藉由將上述薄膜狀模具以上述模具捲取輥輪捲取，將上述薄膜狀模具輸送至上述既定位置；及

按壓輥輪，其係可轉動地設置於上述既定位置，將以上述模具輸送部送出至上述既定位置之上述長條狀的上述薄膜狀模具的凹凸圖樣面的一部分，押付於藉由上述基板輸送部輸送至上述既定位置之上述基板的塗膜。

【0018】 上述基板的製造裝置，亦可進一步，包括：為將藉由上述按壓輥輪押付的上述長條狀的薄膜狀模具的凹凸圖樣面的一部分，由上述基板的塗膜剝離之剝離輥輪。上述基板亦可為光學基板。

【0019】 上述基板的製造裝置，亦可進一步，包括將上述薄膜狀模具的凹凸圖樣面的一部分被押付之上述基板的塗膜加熱之加熱手段，該上述加熱手段亦可設於上述按壓輥輪內。上述基板的製造裝置，亦可進一步，包括上述薄膜狀模具由上述塗膜剝離時，將上述塗膜加熱之加熱手段。

【0020】 上述基板的製造裝置，亦可進一步，包括將設於與上述按壓輥輪相對之位置，由基板的下方支持之支持輥輪，上述塗膜形成部，可具有邊保持基板邊使之移動之基板載台。

【0021】 用於上述基板的製造裝置的上述薄膜狀模具的上述凹凸圖樣，係例如，用於光的繞射或散射的不規則凹凸圖

樣，凹凸的平均間距在 100~1500nm 的範圍，凹凸的深度分佈的平均值(平均高度)在 20~200nm 的範圍。

【0022】 上述基板的製造裝置，亦可進一步，包括形成上述長條狀的薄膜狀模具的輥輪製程裝置，該輥輪製程裝置，可具有：輸送基板薄膜的輸送系；於輸送中之基板薄膜塗佈凹凸形成材料的塗佈機；位於塗佈機下游側轉印圖樣的轉印輥輪；及對上述基板薄膜照射光的照射光源。上述輸送系，可具有：送出上述基板薄膜的薄膜送出輥輪；將上述基板薄膜對上述轉印輥輪附勢之壓輪；促進上述基板薄膜由轉印輥輪剝離之剝離輥輪；將轉印上述圖樣之基板薄膜捲取之薄膜捲取輥輪。此時，將捲取上述基板薄膜的薄膜捲取輥輪，可使用於作為送出上述薄膜狀模具的模具送出輥輪。

【0023】 根據本發明的第 3 態樣，可提供一種裝置的製造方法，其係製備具有凹凸圖樣之基板之裝置的製造方法，其特徵在於包含：

將溶膠凝膠材料塗佈於基板上，藉由對塗佈之溶膠凝膠材料轉印既定的凹凸圖樣，形成有形成凹凸圖樣之基板之基板形成步驟；

將形成有上述凹凸圖樣之基板清洗之清洗步驟；

於清洗之基板上藉由圖樣化形成第 1 電極之第 1 電極形成步驟；

將形成有第 1 電極之基板退火之退火步驟；

於第 1 電極上形成薄膜之薄膜形成步驟；及

於上述薄膜上形成第 2 電極的第 2 電極形成步驟。

【0024】 在於本發明之裝置製造方法，基板亦可為光學基板。此外，作為凹凸圖樣的被轉印材料的溶膠凝膠材料，由於與樹脂材料相比高強度而具有抗蝕性，故在於上述清洗步驟，亦可進行超音波清洗，毛刷清洗及/或 UV/O₃ 清洗。

【0025】 此外，在於本發明之裝置製造方法，上述圖樣形成，係使用酸或鹼性溶劑進行者，上述圖樣形成，亦可包含第 1 電極層的形成、抗蝕劑塗佈，曝光及顯影、第 1 電極層的蝕刻及抗蝕劑的剝離。溶膠凝膠材料對使用於該等處理之溶劑亦具有抗蝕性。

【0026】 此外，在於本發明之裝置製造方法，由於作為凹凸圖樣的被轉印材料的溶膠凝膠材料具有耐熱性，故亦可使上述退火處理的溫度為 160℃~360℃。

【0027】 本發明之裝置的製造方法，適於製造作為上述裝置之有機 EL 元件，此時，第 1 電極係透明電極，薄膜層包含有機層，第 2 電極可為金屬電極。此外，本發明之裝置的製造方法，適於製造作為上述裝置之太陽能電池，此時，第 1 電極係透明電極，薄膜層包含半導體層，第 2 電極層可為金屬電極。

【0028】 使用於本發明之裝置的製造方法之上述凹凸圖樣，係用於光的繞射或散射的不規則的凹凸圖樣，凹凸的平均間距可在 100~1500nm 的範圍，凹凸的深度分佈的平均值可在 20~200nm 的範圍。此外，上述基板係玻璃基板，上述溶膠凝膠材料亦可包含二氧化矽前驅物。在於本發明之裝置的製造方法，亦可包含將上述溶膠凝膠材料塗佈於基板上，對塗佈的溶膠凝膠材料轉印既定的凹凸圖樣之後，以 300℃ 以上煅燒上述

溶膠凝膠材料。

【0029】 在於本發明之裝置製造方法，上述基板形成步驟，亦可包含：

準備具有凹凸圖樣面的長條的薄膜狀模具的步驟；

於基板上形成溶膠凝膠材料的塗膜的步驟；

使上述薄膜狀模具的上述凹凸圖樣面與上述塗膜相對，以按壓輥輪對薄膜狀模具上述凹凸圖樣面的相反側的面押付，將上述凹凸圖樣面轉印於上述塗膜的步驟；

使上述薄膜狀模具由塗膜剝離的步驟；及

將轉印上述凹凸圖樣的塗膜煨燒的步驟。

[發明效果]

【0030】 在於製造本發明之基板的方法，使用溶膠凝膠材料作為凹凸圖樣形成材料，為以如此之溶膠凝膠材料形成凹凸圖樣，藉由使用長條的薄膜狀模具的輥輪製程，可將圖樣轉印正確且確實地進行，而可以很高的生產性製造基板。藉由本發明之基板的製造方法製造之基板的凹凸圖樣，由於係由溶膠凝膠材料形成，故耐熱性、耐候性(包含耐光性的概念)及抗蝕性優良，對組入該基板的元件的製造過程亦具有耐性，此外，可使該等元件長壽命化。

【0031】 此外，於本發明，由於使用長條的薄膜狀模具，故有如下的優點。由金屬或石英等形成之硬質的模具，於其凹凸圖樣出現缺陷時，可進行該缺陷部的清洗及修復(缺陷修補)，藉此，可預防缺陷部轉印於溶膠凝膠材料層之不良。但是，薄膜狀模具之情形，則如此之清洗修復不易。另一方面，

金屬或石英等的模具為輥輪狀，模具發生阻塞等缺陷時，需要馬上停止轉印裝置進行模具的交換。對此，由於在薄膜狀模具，係以枚葉邊對應玻璃基板而轉印，故有阻塞等的不良處在檢查階段即標注，可使玻璃基板側的輸送待機，直到該不良處通過玻璃基板。因此，總體而言可減低不良品的發生，藉此可提升生產性。再者，由金屬或石英等的硬質模具直接對溶膠凝膠材料層轉印凹凸圖樣，則會發生如下所示之各種限制，有無法充分引出所期望的性能之情形。例如，對形成溶膠凝膠材料層之基板，使用玻璃等的硬質基板時，因互為硬質增強按壓模具，則有基板破裂等的損傷，相反地減弱，則有凹凸圖樣轉印變淺等按壓的調整困難。因此，須於基板使用柔軟的材料，或於模具使用柔軟的材料。即使是使用薄膜狀模具(柔軟模具)時，對於薄膜狀模具要求容易脫模，對於基板側要求密著性佳，且凹凸圖樣的轉印性亦優良的材料，故需要選定限定的材料。因此，分為一旦由金屬模具，製作薄膜狀模具的步驟，及使用此對溶膠凝膠材料層轉印的步驟的二步驟，藉由選定適合各個步驟的材料，可於所期望之基板上，使用所期望的材料，不僅是必要特性，可進行沒有圖樣缺陷且脫模性良好的轉印。

【0032】 在於製造本發明之裝置的方法，由於基板的凹凸圖樣係由溶膠凝膠材料形成，故在於清洗形成有凹凸圖樣之基板的清洗步驟，對毛刷清洗及 UV/O₃ 清洗具有耐性，此外，對使用於第 1 電極形成步驟之酸或鹼性溶劑亦具有抗蝕性，並且對在於後續之退火步驟的高溫亦具有耐熱性。因此，可不損及對具有凹凸圖樣之基板的光學特性等的各種特性及形成於基

板上的作動層的薄膜的密著性地製造裝置。此外，對於本發明之裝置的製造方法製造之裝置本身的耐熱性、耐候性及抗蝕性亦有所貢獻。因此，本發明之裝置的製造方法，在以高的生產性製造有機 EL 元件及太陽能電池等的各種裝置上極為有用。

【圖式簡單說明】

【0033】

第 1 圖係表示本發明之裝置的製造方法的流程圖。

第 2 圖係表示本發明之裝置的製造方法之基板的製造步驟的流程圖。

第 3 圖係用於製造光學基板的薄膜狀模具的輥輪製程裝置的示意圖。

第 4 圖係薄膜狀模具的輥輪製程的示意圖。

第 5 圖(a)~(f)係說明製造 ITO 透明電極的製程的示意圖。

第 6 圖係有機 EL 元件的剖面構造之圖。

第 7 圖係本發明之光學基板的製造方法的光學基板製造裝置的示意圖。

第 8 圖係表示不使用剝離輥輪的光學基板的製造裝置的變形形態的示意圖。

第 9 圖係表示使用薄膜狀模具作為無端皮帶使用的光學基板製造裝置的變形形態的示意圖。

第 10 圖係表示於按壓部設置加熱區作為溶膠凝膠材料層的加熱手段之光學基板製造裝置的變形形態的示意圖。

第 11 圖係檢查繞射光柵基板的不均之裝置的示意圖。

第 12 圖(a)係表示於實施例 1 由基板表面觀測之影像的照

片，第 12 圖(b)係表示第 12 圖(a)之照片的直線 L1 上的像素位置與該像素值的輪廓的圖表。

【實施方式】

【0034】 以下，參照圖面說明本發明之實施形態。包括本發明的具有凹凸圖樣之基板之裝置的製造方法，如第 1 圖所示，主要包含：基板形成步驟 P1，其係形成：形成有凹凸圖樣之基板；清洗步驟 P2，其係清洗上述形成有凹凸圖樣的基板；第 1 電極形成步驟 P3，其係於清洗之基板上，將第 1 電極藉由使用酸或鹼性溶劑圖樣形成而形成；退火步驟 P4，其係將形成有圖樣形成之第 1 電極之基板，以既定溫度退火；薄膜形成步驟 P5，其係於退火之基板上形成薄膜；及第 2 電極形成步驟 P6，其係於薄膜上形成第 2 電極。形成形成有凹凸圖樣之基板之基板形成步驟 P1，包含本發明之具有凹凸圖樣之基板的製造方法，該具有凹凸圖樣之基板的製造方法，係如第 2 圖所示，主要具有：準備薄膜狀模具的步驟 S0；調製溶膠凝膠材料之溶液之調製步驟 S1；於基板上塗佈調製脂溶膠凝膠材料之塗佈步驟 S2；使塗佈於基板的溶膠凝膠材料乾燥的乾燥步驟 S3；對乾燥之塗膜，以按壓輥輪押付形成有轉印圖樣之薄膜狀模具之轉印步驟 S4；由塗膜剝離薄膜狀模具之剝離步驟 S5；及對塗膜做本煅燒之本煅燒步驟 S6。再者，於以下的說明，舉光學基板作為基板之例說明，惟如後所述本發明之基板並不限於光學基板，可適用於具有各種用途之基板。

【0035】 以下，將本發明之光學基板的製造方法及具有以該製造方法製造的光學基板之裝置的製造方法，以第 6 圖所示

於具有形成凹凸圖樣的溶膠凝膠材料層 42 之基板(繞射光柵基板)40 上具有層積構造之有機 EL 元件 200 的製造過程為例說明。

【0036】 [基板形成步驟]

首先，說明藉由本發明的光學基板的製造方法，製造具有形成凹凸圖樣的溶膠凝膠材料層 42 之基板 40 之方法。

【0037】 <準備薄膜狀模具的步驟>

用於製造本發明之光學構件的薄膜狀模具，係長條而有可撓性的薄膜或片狀，於表面上具有凹凸的轉印圖樣的模具。例如，以矽酮樹脂、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、環烯烴聚合物(COP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、聚醯亞胺(PI)、聚芳酯等的有機材料等形成。此外，凹凸圖樣，可直接形成於上述材料，亦可將上述材料作為基材(基板片)，於其上披覆形成凹凸形成材料。凹凸形成材料，可使用光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、或熱塑性樹脂。

【0038】 薄膜狀模具，可例如，長度為 10m 以上的長條的模具，寬度為 50~3000mm，厚度為 1~500 μ m。薄膜狀模具的尺寸，特別是長度，可根據量產之光學基板的尺寸，或於 1 次製造過程連續地製造的光學基板的數量(批量)適宜設定。於基材與披覆材料之間，為提高密著性，亦可施以表面處理或易接著處理。此外，亦可按照必要，於該等凹凸圖樣面上施以脫模處理。凹凸圖樣，可將任意形狀以任意方法形成。

【0039】 薄膜狀模具的凹凸圖樣，雖依最終所得之光學基

板的用途而異，可為例如，凹凸的間距不均一，而凹凸的方向並無指向性的不規則的凹凸圖樣。凹凸的平均間距，例如，將光學基板用於可見光的繞射或散射的用途時，可作成 100~1500nm 的範圍，以 200~1500nm 的範圍更佳。凹凸的平均間距未滿上述下限，則間距對可見光波長過小，藉由凹凸對光的繞射有變得不充分的趨勢，另一方面，超過上限，則繞射角變小，有失去作為繞射光柵等的光學元件的功能的趨勢。在同樣的用途，凹凸的深度分佈的平均值(平均高度)，以 20~200nm 的範圍為佳，以 50~150 nm 的範圍更佳。

【0040】 以如此之凹凸圖樣散射及/或繞射的光，並非單一或狹窄的波段的波長的光，而為具有相對較寬的波長帶，散射光及/或繞射的光並無指向性，朝向任何方向。但，於「不規則的凹凸圖樣」，包含解析表面的凹凸的形狀所得之凹凸解析影像施以 2 維高速傅立葉轉換處理而得之傅立葉轉換影像顯示圖或圓環類模樣，即，雖然上述凹凸的方向並無指向性但凹凸具有間距的分佈之類週期構造。因此，於具有如此之類週期構造之基板，只要該凹凸間距的分佈可繞射可見光線，適於使用於有機 EL 元件等的面發光元件等的繞射基板或太陽能電池的透明導電性基板等。

【0041】 參照第 3 圖說明，關於用於本發明之長條狀的薄膜狀模具的製造方法的一例。第 3 圖所示的輥輪製程裝置(第 1 單元)70，係藉由將凹凸圖樣形成在披覆於長條的基板薄膜之披膜上製造薄膜狀模具之裝置，主要包括：基板薄膜(基材)80 之輸送系 86；將凹凸形成材料塗佈於輸送中之基板薄膜 80 之

模具塗佈機 82；位於模具塗佈機 82 之下游側將圖樣轉印之轉印輥輪(金屬模具)90；夾著基板薄膜 80 與轉印輥輪 90 對向設置，對基板薄膜 80 照射 UV 光的照射光源 85。基板薄膜 80 的輸送系 86，具有：送出基板薄膜 80 的薄膜送出輥輪 72；夾著基板薄膜 80 與轉印輥輪 90 對向配置之壓輪 74；促使基板薄膜 80 由轉印輥輪 90 剝離的剝離輥輪 76；捲取轉印圖樣之基板薄膜 80a(薄膜狀模具)之薄膜捲取輥輪 87；邊維持基板薄膜 80 的張力邊輸送基板薄膜 80 之複數輸送輥輪 78。

【0042】 使用輥輪製程裝置 70，藉由如下的製造過程製造薄膜狀模具。預先捲繞於薄膜送出輥輪 72 捲繞之基板薄膜 80，藉由薄膜送出輥輪 72 及薄膜捲取輥輪 87 等的轉動向下流方送出。基板薄膜 80 通過模具塗佈機 82 時，藉由模具塗佈機 82，將凹凸形成材料 84 塗佈於基板薄膜 80 的一面形成既定厚度的塗膜。接著，以壓輪 74 將基板薄膜 80 的塗膜押付於轉印輥輪 90 的外周面，將轉印輥輪 90 的外周面的圖樣轉印於塗膜。與此同時或之後馬上以照射光源 85 將 UV 光照射塗膜使凹凸形成材料 84 硬化。UV 光的波長，雖依凹凸形成材料 84 而異，一般為 200~450nm，照射量為 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ 。附有具硬化之圖樣的附有凹凸形成材料之基板薄膜 80，以剝離輥輪 76 由轉印輥輪 90 拉離之後，藉由薄膜捲取輥輪 87 捲取。如此，得到長條的薄膜狀模具 80a。如此之長條的薄膜狀模具 80a，由於係以捲筒狀捲取的形態得到，故適於後述之使用按壓輥輪之光學基板的量產製程，亦係適於輸送至使用該按壓輥輪進行光學基板的量產製程之裝置之形狀。此外，藉由製作薄膜狀模

具暫時以捲筒狀捲取，可保管，熟成處理。

【0043】 在於上述製造過程，基板薄膜 80，可舉例如，由玻璃等的無機材料所組成的基材；矽酮樹脂、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、環烯烴聚合物(COP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、聚醯亞胺(PI)、聚芳酯等的有機材料所組成的基材。基板薄膜的厚度，可在例如 1~500 μm 的範圍。

【0044】 凹凸形成材料 84，可舉例如，環氧系、丙烯酸系、甲基丙烯酸系、乙烯基醚系、氧雜環丁烷系、尿烷系、三聚氰胺系、尿素系、聚酯系、酚系、架橋型液晶系、氟系、矽酮系等的各種 UV 硬化性樹脂等的硬化性樹脂。硬化性樹脂的厚度以 0.5~500 μm 的範圍為佳。厚度未滿上述下限，則形成於硬化樹脂層表面的凹凸的高度容易變得不充分，超過上述上限，則硬化時所產生的樹脂的體積變化的影響變大而有無法良好地形成凹凸形狀的可能性。

【0045】 在於上述製造過程，為塗佈凹凸形成材料 84，使用模具塗佈機之模具塗佈法，亦可取代此，採用旋轉塗佈法、噴灑塗佈法、浸漬塗佈法、滴下法、凹版印刷法、網版印刷法、凸版印刷法、淋幕塗佈法、噴墨法、濺鍍法等各種塗佈方法。再者，使如硬化性樹脂之凹凸形成材料 84 硬化的條件，雖依使用的樹脂種類而異，例如，硬化溫度為室溫~250 $^{\circ}\text{C}$ 的範圍，照射量以 10 mJ/cm^2 ~5 J/cm^2 的範圍為佳。此外，亦可取代 UV 光照射如電子線等的能線硬化。

【0046】 使用上述製造過程的轉印輥輪 90，例如，可係於

金屬輥輪等的輥輪表面直接形成圖樣者，亦可係將具有圖樣的金屬基板等捲繞固定於輥輪上者，此外，亦可係製作具有圖樣的圓筒狀基板，將此套入固定輥輪者等。再者，轉印輥輪 90，亦可以金屬以外的硬質材料形成。

【0047】 在此，說明設於轉印輥輪 90 表面的凹凸圖樣的形成方法。凹凸圖樣，使用例如，利用本申請人們之特願 2011-006487 號所記載的嵌段共聚物的自我組織化(微相分離)的方法(以下，適宜稱為「BCP(嵌段共聚合法：Block Copolymer)法」)，或本申請人們之 WO2011/007878A1 所揭示藉由將蒸鍍膜上的聚合物膜加熱・冷卻，以聚合物表面的皺紋形成凹凸的方法(以下，適宜稱為「BKL(挫曲：Buckling)」法)形成為佳。亦可取代 BCP 法及 BKL 法，以微影蝕刻法形成。以 BCP 法形成圖樣時，形成圖樣的材料可使用任意的材料，惟以選自由，如聚苯乙烯之苯乙烯系聚合物、如聚甲基丙烯酸甲酯之聚甲基丙烯酸烷酯、聚氧乙烷、聚丁二烯、聚異戊二烯、聚乙烯基吡啶、及聚乳酸之 2 種組合所組成的嵌段共聚物為佳。

【0048】 圖樣的凹凸的間距及高度為任意，但是例如，將圖樣用於使可見光區域的光散射或繞射之繞射光柵的用途時，凹凸的平均間距在 100~1500nm 的範圍為佳，以 200~1500nm 的範圍更佳。凹凸的平均間距，未滿上述下限，則間距對可見光波長變得過小，而有光無法以凹凸發生繞射的趨勢，另一方面超過上限，則繞射角變小，而有失去如繞射光柵的光學元件的功能的趨勢。凹凸的深度分佈的平均值，以 20~200nm 的範圍為佳，以 50~150nm 的範圍更佳。凹凸的深度

分佈的平均值，未滿上述下限，則由於高度對可見光波長過低而有無法產生必要的繞射的趨勢，另一方面，超過上限，則繞射光強度產生不均，結果，例如，將該凹凸圖樣用於作為有機 EL 元件的光取出用的光學元件時，EL 層內部的電場分佈變得不均勻而電場集中於特定之處而有容易產生漏電，或壽命變短的趨勢。

【0049】 將圖樣的母模以 BCP 法或 BKL 法形成之後，可如下以電鑄法等，形成進一步將圖樣轉印的模具。首先，可將成為電鑄處理之導電層的種子層，形成於具有藉由無電電鍍、濺鍍或蒸鍍等形成的圖樣的母模上。種子層，為使在於後續的電鑄步驟的電流密度均勻使後續之電鑄步驟所沉積的金屬層的厚度一定，以 10nm 以上為佳。種子層的材料，可使用例如，鎳、銅、金、銀、鉑、鈦、鈷、錫、鋅、鉻、金、鈷合金、金、鎳合金、硼、鎳合金、焊錫、銅、鎳、鉻合金、錫鎳合金、鎳、鈮合金、鎳、鈷、磷合金或、或該等的合金等。其次，於種子層上藉由電鑄(電鍍)沉積金屬層。金屬層的厚度，例如，包含種子層的厚度全體以 10~3000 μ m 的厚度。藉由電鑄沉積的金屬層的材料，可使用能使用於作為種子層的上述金屬種的任一。由作為金屬基板的模具的耐磨耗性，或剝離性等的觀點，以鎳為佳，此時，關於種子層亦使用鎳為佳。形成之金屬層，由後續的模具的形成之樹脂層之押付、剝離及清洗等的處理的容易性而言，具有適度的硬度及厚度為佳。

【0050】 將如上所得之包含種子層的金屬層，由具有凹凸構造之母模剝離得到金屬基板。為使該剝離容易且確實，於進

行電鑄之前，藉由將圖樣的母模施以經加熱退火處理為佳。剝離方法亦可以物理性地剝離，亦可將形成圖樣的材料，以可溶解該等的有機溶劑，例如，甲苯、四氫呋喃(THF)、氯仿等溶解去除。將金屬基板由母模剝離時，可將殘留之材料成分以清洗去除。清洗方法，可用使用界面活性劑等的濕式清洗或使用紫外線或電漿的乾式清洗。此外，亦可例如，使用黏著劑或接著劑將殘留之材料成分附著去除。如此地由母模得到轉印圖樣之金屬基板。藉由將如此所得之金屬基板捲繞於輥輪體的表面得到具有凹凸圖樣的轉印輥輪 90。可使用該轉印輥輪 90 以上述所述的製造過程形成薄膜狀模具。再者，長條狀的薄膜狀模具，當然無須自己製造，可使用薄膜製造商等的製造業者所製作者。此外，準備薄膜狀模具的步驟，只要是在後述的轉印步驟 S4 之前即可，無須在於溶膠凝膠材料調整步驟 S1 之前面進行。

【0051】 <溶膠凝膠材料調製步驟>

在於本發明的光學基板的製造方法，藉由溶膠凝膠法調製用於形成轉印圖樣之塗膜(第 2 圖之步驟 S1)。例如，於基板上，以溶膠凝膠法合成二氧化矽時，調製金屬烷氧化物(二氧化矽前驅物)之溶膠凝膠材料。二氧化矽的前驅物，可舉四甲氧基矽烷(MTES)、四乙氧基矽烷(TEOS)、四異丙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丁氧基矽烷、四正丁氧基矽烷、四第二丁氧基矽烷、四第三丁氧基矽烷等的四烷氧化物單體，或甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽

烷、丙基三乙氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、乙基三丙氧基矽烷、丙基三丙氧基矽烷、異丙基三丙氧基矽烷、苯基三丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、丙基三異丙氧基矽烷、異丙基三異丙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷等的三烷氧化物單體，或將該等單體少量聚合之聚合物，於上述材料的一部分導入官能基或聚合物為特徵之複合材料等的金屬完氧化物。再者，可舉金屬乙醯丙酮化合物、金屬羧酸酯、氧氯化物、氯化物及該等的混合物等，並不限定於該等。此外，可舉金屬種，於 Si 以外，可舉 Ti、Sn、Al、Zn、Zr、In 等，該等的混合物等，並不限定於該等。亦可使用將上述氧化金屬的前驅物適宜混合者。

【0052】 使用 TEOS 與 MTES 的混合物時，該等的混合比，例如以莫耳比，可為 1：1。該溶膠凝膠材料，可藉由進行水解及聚縮合反應，生成非晶質二氧化矽。作為合成條件，添加鹽酸等的酸或氨等的鹼調整溶液 pH。以 pH4 以下或 10 以上為佳。此外，亦可為進行水解而加水。加水的量，對金屬烷氧化物種以莫耳比可為 1.5 倍以上。溶膠凝膠材料，亦可使用二氧化矽以外的材料，例如 Ti 系的材料或 ITO(銦錫氧化物)系的材料、ZnO、ZrO₂、Al₂O₃ 等。

【0053】 溶膠凝膠材料的溶劑，可舉例如甲醇、乙醇、異丙醇(IPA)、丁醇等的醇類；己烷、庚烷、辛烷、癸烷、環己烷等的脂肪烴類；苯、甲苯、二甲苯、三甲苯等的芳香烴類；乙醚、四氫呋喃、二氧雜環乙烷等的醚類；丙酮、甲乙酮、異

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

【0054】 溶膠凝膠材料的添加劑，可使用調整黏度的聚乙二醇、聚乙烯氧化物、羥丙基纖維素、聚乙烯醇，或溶液穩定劑的三乙醇胺等的烷醇胺、乙醯丙酮等的 β -雙酮、 β -酮酯、甲醯胺、二甲基甲醯胺、二氧雜環乙烷等。

【0055】 <塗佈步驟>

將如上述所述地調製的溶膠凝膠材料塗佈於基板上(第 2 圖的步驟 S2)。由量產性的觀點，將複數的基板連續地輸送，於既定的位置將溶膠凝膠材料塗佈於基板為佳。塗佈方法，可使用棒塗佈法、旋轉塗佈法、噴灑塗佈法、浸漬塗佈法、模具塗佈法、噴墨法等中的任意塗佈方法，由可對相對較大面積的基板均勻地塗佈溶膠凝膠材料，於溶膠凝膠材料凝膠化之前能迅速地完成塗佈來看，以模具塗佈法、棒塗佈法及旋轉塗佈法為佳。

【0056】 基板，可使用玻璃或石英、矽基板等的無機材料所組成的基板，或聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、環烯烴聚合物(COP)、聚甲基

丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)、聚醯亞胺(PI)、聚芳酯等的樹脂基板。基板可為透明或不透明，於該基板上形成溶膠凝膠材料層，進一步將光學基板組入裝置時，進一步於其上形成功能層，以相對較硬質之基板為佳。此外，由該基板所得之凹凸圖樣基板用於後述的有機 EL 元件之製造，則基板具有對耐熱性、UV 光等的耐候性之基板為佳。於該等之點，由玻璃或石英、矽基板等的無機材料所組成之基板更佳，由該等無機材料組成之基板，塗佈的溶膠凝膠材料為無機材料，則基板與溶膠凝膠材料層之間的折射率差少，可防止於光學基板內之未意圖之折射或反射之點而佳。為提升密著性，可於基板上設表面處理或易接著層等，亦可為防止水分或氧等的氣體滲入的目的，設置氣體阻障層等。再者，由於在之後的步驟，以溶膠凝膠材料層形成所期望的凹凸圖樣，故基板表面(包含有表面處理或易接著層之情形)以平坦為佳，該基板本身並不具有所期望的凹凸圖樣。塗佈溶膠凝膠材料之各基板，直接輸送至後續的乾燥步驟及轉印步驟為佳。

【0057】 <乾燥步驟>

塗佈步驟後，為使塗膜(以下，亦適宜稱為「溶膠凝膠材料層」)中的溶劑蒸餾，將基板保持於大氣中或減壓下乾燥(第2圖的步驟 S3)。該保持時間過短時，塗膜的黏度過低而於後續的轉印步驟無法轉印圖樣，保持時間過長，則前驅物的聚合反應過度進行而無法於轉印步驟轉印。量產光學基板時，該保持時間，係以塗佈溶膠凝膠材料至後續以薄膜狀模具轉印步驟之基板輸送時間管理。在於該乾燥步驟之基板的保持溫度，於

10~100℃的範圍之一定溫度為佳，以 10~30℃的範圍之一定溫度更佳。保持溫度較該範圍高，則於轉印步驟前塗膜急速地進行凝膠化反應而不佳，保持溫度較該範圍低，則轉印步驟前的塗膜的凝膠化反應慢，生產性降低而不佳。塗佈溶膠凝膠材料之後，溶劑的蒸發量進行的同時進行前驅物的聚合反應，溶膠凝膠材料的黏度的物性亦在短時間變化。溶劑的蒸發量，亦依存於使用在調製溶膠凝膠材料時的溶劑量(溶膠凝膠材料的濃度)。例如，溶膠凝膠材料為二氧化矽前驅物時，凝膠化反應係發生二氧化矽前驅物的水解・縮聚合反應，經由脫醇反應於溶膠凝膠材料中生成醇。另一方面，溶膠凝膠材料中使用如醇等的揮發性溶劑作為溶劑。即，於溶膠凝膠材料中，含有水解過程中所產生的醇，及作為溶劑存在的醇，藉由將該等以乾燥步驟去除，使溶膠凝膠反應進行。因此，亦考慮調整用於凝膠化反應之溶劑之保持時間及保持溫度。再者，乾燥步驟，只要將基板原樣保持，即可使溶膠凝膠材料中的溶劑蒸發，故並不一定需要進行加熱或送風等的積極的乾燥操作，僅將形成塗膜之基板原樣放置既定時間，或為後續的步驟於既定的時間之間輸送即可。即，在於基板形成步驟，乾燥步驟並非必須。

【0058】 <轉印步驟>

如上所述地設定之經過時間之後，將於上述步驟 S0 準備的薄膜狀模具藉由按壓輥輪(層壓輥輪)押付於塗膜，將薄膜狀模具的凹凸圖樣轉印於基板上的塗膜(第 2 圖的步驟 S4)。例如，如第 4 圖所示可藉由將薄膜狀模具 80a 送入按壓輥輪 22 與於其下方輸送的基板 40 之間，將薄膜狀模具 80a 的凹凸圖

樣轉印於基板 40 之上的塗膜(溶膠凝膠材料)42。即，將薄膜狀模具 80a 藉由按壓輥輪 22 押付於塗膜 42 時，使薄膜狀模具 80a 與基板 40 同步輸送，使薄膜狀模具 80a 披覆於基板 40 的塗膜 42 的表面。此時，藉由使按壓輥輪 22 邊押付於薄膜狀模具 80a 的背面(形成凹凸圖樣之面與相反側之面)邊旋轉，使薄膜狀模具 80a 與基板 40 邊前進邊密著。再者，將長條的薄膜狀模具 80a 朝向按壓輥輪 22 送入，於步驟 S0 由捲取長條的薄膜狀模具 80a 的薄膜捲取輥輪 87(參照第 3 圖)直接送出薄膜狀模具 80a 使用較有利。

【0059】 於使用如此之按壓輥輪之輥輪製程，與壓製式比較有如下的優點。i)由於模具與塗膜接觸的時間很短，故可防止因模具或基板及設置基板的載台等的熱膨脹係數差之圖樣崩潰。ii)由於係輥輪製程而提升生產性，再者藉由使用長條的薄膜狀模具可更加提升生產性。iii)可防止因凝膠溶液中的溶劑的突沸而於圖樣中發生氣體的氣泡，或殘留氣體痕。iv)由於與基板(塗膜)係線接觸，可使轉印壓力及剝離力小，容易對應大面積化。v)於按壓時不會咬入氣泡。再者，於本發明之製造方法，由於使用具有可撓性的薄膜狀模具作為模具，故將模具的凹凸圖樣轉印於形成在相對較硬質之基板 40 上的溶膠凝膠材料層 42 時，可將模具的圖樣於基板全面均勻地對溶膠凝膠材料層按壓。藉此，可將模具的凹凸圖樣忠實地轉印於溶膠凝膠材料層，可抑制轉印遺漏及缺陷的發生。

【0060】 在於該轉印步驟，亦可邊將塗膜加熱邊將薄膜狀模具押付於塗膜。作為加熱塗膜的方法，例如，可透過按壓輥

輪加熱，或，亦可將塗膜的加熱直接或由基板側進行。透過按壓輥輪進行加熱時，可於按壓輥輪(轉印輥輪)的內部設置加熱手段，可使用任意的加熱手段。於按壓輥輪的內部包括加熱器者為佳，惟亦可具有與按壓輥輪為別體的加熱器。總之只要可邊將塗膜加熱按壓，使用任何按壓輥輪均可。按壓輥輪，以於表面有有耐熱性的乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)或矽酮橡膠、腈橡膠、氟化橡膠、丙烯酸橡膠、氯丁二烯橡膠等的樹脂材料之披膜之輥輪為佳。此外，為抵抗以按壓輥輪所施加的壓力，與按壓輥輪相對地包夾基板地設置支持輥輪亦可，或者亦可設置支持基板之支持台。

【0061】 按壓時的塗膜的加熱溫度，可為 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，使用按壓輥輪加熱時，按壓輥輪的加熱溫度，可同樣地為 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。藉由如此地加熱按壓輥輪，可由藉由模具進行按壓的塗膜馬上剝離模具，可提升生產性。塗膜或按壓輥輪的加熱溫度未滿 40°C ，則無法期待模具由塗膜之迅速的剝離，超過 150°C ，則使用之溶劑急劇地蒸發，有使凹凸圖樣的轉印不充分之虞。此外，藉由邊將塗膜加熱邊按壓，可期待與後述之溶膠凝膠材料層的煨燒同樣的效果。

【0062】 將模具押付於塗膜(溶膠凝膠材料層)之後，亦可將塗膜煨燒。不將塗膜加熱地按壓時，進行煨燒為佳。藉由煨燒使塗膜進行凝膠化，使圖樣固化，使剝離時不容易崩潰。即，煨燒有確實的圖樣形成及提升模具的剝離性的兩個作用。進行煨燒時，於大氣中以 $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的溫度加熱為佳。

【0063】 <剝離步驟>

由轉印步驟或煅燒步驟之後的塗膜(溶膠凝膠材料層)剝離模具(步驟 S5)。由於如上所述使用輥輪製程，故剝離力可較使用壓製式之使用板狀模具小，可使塗膜不會殘留於模具而容易地將塗膜由模具剝離。特別是，由於邊將塗膜加熱邊按壓，故反應容易進行，而在按壓之後即可容易地將模具由塗膜剝離。再者，為提升模具的剝離性，亦可使用剝離輥輪。如第 4 圖所示將剝離輥輪 23 設於按壓輥輪 22 的下游側，藉由剝離輥輪 23 將薄膜狀模具 80a 邊對塗膜 42 附勢邊旋轉支持，可將薄膜狀模具 80a 附著在塗膜的狀態僅維持在按壓輥輪 22 與剝離輥輪 23 之間的距離(一定時間)。然後，在剝離輥輪 23 的下游側，將薄膜狀模具 80a 向剝離輥輪 23 的上方拉起地變更薄膜狀模具 80a 的進路而將薄膜狀模具 80a 由塗膜 42 拉剝。再者，亦可在薄膜狀模具 80a 附著於塗膜的期間對上述塗膜進行煅燒或加熱。再者，使用剝離輥輪 23 時，例如邊以 40~150℃ 加熱邊剝離，可使塗膜的剝離更容易。

【0064】 <本煅燒步驟>

將模具由基板 40 的塗膜(溶膠凝膠材料層)42 剝離之後，將塗膜本煅燒(第 2 圖的步驟 S6)。藉由本煅燒將構成塗膜之二氧化矽等含於溶膠凝膠材料層中的氫氧基等脫離而塗膜變得更強固。本煅燒，以 200~1200℃ 的溫度，進行 5 分鐘~6 小時程度為佳。如此地塗膜硬化而得到具有對應於模具之凹凸圖樣的凹凸圖樣膜之基板，即，於平坦之基板上直接形成具有凹凸圖樣的溶膠凝膠材料層之基板。此時，溶膠凝膠材料層為二氧化矽時，按照煅燒溫度、煅燒時間，可成為非晶質或結晶質或

非晶質與結晶質的混合狀態。

【0065】 [清洗步驟]

將如上所述地經由輥輪製程形成凹凸圖樣之溶膠凝膠材料層 42 之基板 40(光取出基板)清洗。清洗，係為將附著於基板上的異物去除而進行者，例如，於純水中使用加工成線狀或細條狀的聚丙烯或氯乙烯等植入旋轉軸的周圍所構成之輥輪刷等的毛刷將基板機械性清洗，其次，以鹼性清洗劑及有機溶劑去除有機物等。鹼性清洗劑，可使用例如，以 Semicoclean 的商品名市售之鹼性有機化合物溶液、乙胺、二乙胺、乙醇胺、氫氧化 2-羥基乙基三甲基銨(膽鹼)等。有機溶劑，可使用例如丙酮、異丙醇(IPA)等。

【0066】 加上該等的清洗方法或取代該等的清洗方法，亦可進行超音波清洗。超音波清洗，係將基板浸漬於異丙醇等的醇類或丙酮、以 Semicoclean 等的商品名知名的鹼性有機化合物溶液，例如，進行幾分鐘至數十分鐘。上述清洗方法，加上或取代該等清洗方法，亦可進行 UV/O₃ 處理。

【0067】 在於本發明，由於光學基板的凹凸圖樣係由溶膠凝膠材料形成，故相對較硬質而對毛刷之機械性清洗具有耐性，此外，對鹼性清洗劑及有機溶劑亦具有抗蝕性。再者，溶膠凝膠材料層 42，與硬化性樹脂相比，凹凸圖樣較不容易受超音波清洗或 UV/O₃ 處理之影響。

【0068】 [第 1 電極形成步驟]

接著，於清洗之基板 40 之溶膠凝膠材料層 42 上，將作為第 1 電極的透明電極 92，如第 6 圖所示於溶膠凝膠材料層 42

的表面上維持凹凸構造地層積(第 1 圖的第 1 電極形成步驟 P2)。參照第 5 圖說明，將該透明電極 92 的形成製程。首先，如第 5 圖(a)所示，於基板 40 上，將形成透明電極 92 的電極材料層 32 成膜。成膜方法，適宜採用蒸鍍法、濺鍍法、CVD 法、噴霧法等之習知的方法。該等方法之中，由提升密著性的觀點，以濺鍍法為佳。電極材料，可使用例如，氧化銦、氧化鋅、氧化錫及該等的複合體的銦錫氧化物(ITO)、金、鉑、銀、銅。該等之中，由透明性及導電性的觀點，以 ITO 為佳。電極材料層 32(亦即透明電極 92)的厚度以 20~500nm 的範圍為佳。厚度未滿上述下限，則導電性容易變得不充分，超過上述上限，則有透明性變得不充分而有無法將發光的 EL 光充分地取出的可能性。

【0069】 以濺鍍法等將電極材料層 32 成膜之後，為使用微影蝕刻製程(光刻法)形成所期望的電極圖樣，如第 5 圖(b)所示，於電極材料層 32 上塗佈光阻劑 34。其次，如第 5 圖(c)所示，經由形成電極用圖樣之掩模 44 以 UV 光等曝光。其次，如第 5 圖(d)所示，將光阻劑 34 以顯影液蝕刻去除光阻劑 34 的一部分，使電極材料層 32 的一部分 32a 露出。其次，如第 5 圖(e)所示，使用鹽酸等的蝕刻液，藉由濕式蝕刻去除露出的電極材料層 32 的一部分 32a 得到圖樣化電極材料層 32b。其次，藉由抗蝕劑剝離液將殘留於電極材料層 32b 上的光阻劑去除，得到如第 5 圖(f)所示之圖樣化的透明電極 92。再者，於濺鍍時，基板將被暴於 300℃ 左右的高溫中。將所得透明電極以毛刷清洗，以鹼性清洗劑及有機溶劑去除有機物等之後，以

UV/O₃ 處理為佳。再者，亦可將電極材料層 32 成膜的步驟，於第 5 圖(d)所示的光阻劑的顯影步驟之後進行，之後，藉由舉離法去除光阻劑層得到圖樣化之透明電極 92(舉離法)。

【0070】 在於使用上述微影蝕刻製程的透明電極形成步驟，於構成光阻劑的組成物，含有乳酸乙酯或丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)等等的有機物使用作為溶劑。此外，抗蝕劑顯影液，可使用例如，氫氧化四甲基銨水溶液(TMAH)、三甲基(2-羥乙基)氫氧化銨等的有機鹼為主成分的水溶液等。此外，於電極材料的濕式蝕刻使用鹽酸、草酸等的酸溶液。再者，於抗蝕劑的剝離劑，可使用 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲亞砜(DMSO)、二甘醇單丁醚、單乙醇胺等。如此地在於透明電極形成步驟，形成凹凸圖樣的光學基板，由於會曝於顯影液、蝕刻液等的有機溶劑及酸溶劑，故形成於光學基板的凹凸圖樣必須對該等具有抗蝕性。於本發明，由於凹凸圖樣係以溶膠凝膠材料形成，故即使於電極形成步驟使用該等有機溶劑及酸溶劑，亦不會被腐蝕，此外亦不會退色。再者，在於本發明，第 1 電極並不限於透明電極，按照裝置的種類或用途，以金屬電極等對可見光等沒有穿透性的電極亦無妨。

【0071】 [退火步驟]

於上述微影蝕刻製程之後，圖樣化的透明電極，為藉由提升結晶性而降低阻抗值，提升穿透率的目的而進行退火(第 1 圖的退火步驟 P4)。退火，一般通常，係於加熱爐內進行 10 分鐘~3 小時，退火溫度通常為 160~360℃，例如為 250℃。在於退火步驟，光學基板會曝於 250 度左右的高溫的退火處理，

由於一般溶膠凝膠材料層 42 係以無機材料形成而具有耐熱性，故並不會受到退火處理之影響。最後，將退火之基板清洗。清洗，可使用與先前的光學基板同樣的清洗方法，例如，可使用毛刷清洗與 UV/O₃ 處理。

【0072】 [薄膜形成步驟]

其次，於透明電極 92 上，層積如第 6 圖所示之有機層 94(第 1 圖的薄膜形成步驟 P5)。如此之有機層 94，只要是可用於有機 EL 元件的有機層者，並無特別限制，可適宜利用習知的有機層。此外，如此之有機層 94，亦可為各種有機薄膜的層積體，例如，如第 6 圖所示的電洞傳輸層 95、發光層 96 及電子傳輸層 97 所組成的層積體。在此，電洞傳輸層 95 的材料，可舉酞菁衍生物、萘酞菁衍生物、紫質衍生物、N,N'-雙(3-甲基苯基)-(1,1'-聯苯基)-4,4'-二胺(TPD)、4,4'-雙[N-(萘基)-N-苯基-胺基]聯苯(α -NPD)等的芳香族二胺化合物、噁唑、噁二唑、三唑、咪唑、咪唑酮、二苯乙烯衍生物、吡唑啉衍生物、四氫咪唑、聚芳基烷、丁二烯、4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)N-苯基胺基)三苯胺(m-MTDATA)，惟並不限定於該等。

【0073】 此外，發光層 96，係為使透明電極 92 所注入的電洞與金屬電極 98 所注入的電子再結合而發光所設置。可使用於發光層 96 的材料，可使用蒽、萘、芘、並四苯、暈苯、芘、酞芘、萘芘、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素、噁二唑、雙苯並噁唑、雙苯乙烯、環戊二烯、羥基喹啉鋁錯合物(Alq₃)等的有機金屬錯合物、三(對三聯苯-4-基)胺、1-芳基-2,5-二(2-噻吩甲基)吡咯衍生物、吡喃、喹吖啶酮、紅螢烯、二苯乙烯

基苯衍生物、二苯乙烯芳香族衍生物、二苯乙烯基胺衍生物及各種螢光色素等。此外，將選自由該等化合物中的發光材料適宜混合使用亦佳。此外，亦可良好地使用，顯示由旋轉多重態的發光的材料系，例如產生磷光發光的磷光發光材料，及於分子內的一部分具有由該等所構成部位的化合物。再者，上述磷光發光材料，包含銨等的重金屬為佳。亦可將上述發光材料摻雜於遷移率高的主體材料中作為客體材料，利用偶極-偶極相互作用(福斯特(Förster)機構)、電子交換相互作用(德克斯特(Dexter)機構)發光。此外，電子傳輸層 97 的材料，可使用硝基取代芴衍生物、二苯基醌衍生物、硫代吡喃二氧化物衍生物、萘芘等的雜環四羧酸酐、羧二醯亞胺、亞芴基甲烷衍生物、蔥醌基二甲烷及蔥酮衍生物、噁二唑衍生物、喹啉鋁錯合物(Alq3)等的有機金屬錯合物等。再者，在於上述噁二唑衍生物，亦可使用將噁二唑環的氧原子以硫原子取代之噻二噁衍生物、具有已知作為拉電子基的喹喔啉環之喹喔啉衍生物作為電子傳輸材料。再者，亦可使用對該等材料導入高分子鏈，或將該等材料作為高分子的主鏈的高分子材料。再者，電洞傳輸層 95 或電子傳輸層 97 亦可兼任發光層 96 的作用。此時，透明電極 92 與金屬電極 98 之間的有機層變成 2 層。

【0074】 再者，使金屬電極 98 容易注入電子的觀點，亦可於有機層 94 與金屬電極 98 之間，設氟化鋰(LiF)、 Li_2O_3 等的金屬氟化物及金屬氧化物、Ca、Ba、Cs 等的活性高的鹼土類金屬、有機絕緣材料等所組成之層作為電子注入層。此外，使透明電極 92 容易注入電洞的觀點，亦可於有機層 94 與透明電

極 92 之間，設三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷衍生物、吡唑啉衍生物及吡唑酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、胺基取代查耳酮衍生物、噁唑衍生物、苯乙烯蔥衍生物、芴酮衍生物、腺衍生物、二苯乙烯衍生物、矽氮烷衍生物、苯胺系共聚物或導電性高分子寡聚物，特別是由噻吩寡聚物組成的層作為電洞注入層。

【0075】 此外，有機層 94，係由電洞傳輸層 95、發光層 96、及電子傳輸層 97 所組成之層積體時，電洞傳輸層 95、發光層 96 及電子傳輸層 97 的厚度，分別以 1~200nm 的範圍、5~100nm 的範圍及 5~200nm 的範圍為佳。層積有機層 94 的方法，可適宜採用蒸鍍法、濺鍍法、旋轉塗佈法、模具塗佈法等之習知的方法。

【0076】 [第 2 電極形成步驟]

在於有機 EL 元件形成步驟，接著，如第 6 圖所示於有機層 94 上層積作為第 2 電極的金屬電極 98(第 1 圖的第 2 電極形成步驟 P6)。金屬電極 98 的材料，可適宜使用工函數小的物質，並無特別限定，可舉例如，鋁、MgAg、MgIn、AlLi。此外，金屬電極 98 的厚度，以 50~500nm 的範圍為佳。厚度未滿上述下限，容易使導電性下降，超過上述上限，則於電極間發生短路時，有難以修復的可能性。金屬電極 98，可採用蒸鍍法、濺鍍法等之習知的方法層積。可如此地得到第 6 圖所示構造之有機 EL 元件 200。

【0077】 於第 2 電極步驟之後，亦可進行為防止有機 EL 元件 200 因水分或氧而惡化，使用密封材料密封的步驟，將有機

EL 元件 200 的面板適宜裁切的步驟(劃線和折斷步驟), 張貼偏光板作為金屬電極的鏡面反射對策之步驟。

【0078】 於上述實施形態, 雖然舉製造有機 EL 元件之例說明, 但亦可適用於太陽能電池等的其他之裝置的製造方法。例如, 製造太陽能電池時, 基板形成步驟 P1 至退火步驟 P4, 可採用與上述有機 EL 的製造過程大致同樣的步驟, 惟在於薄膜形成步驟 P5, 按照太陽能電池的種類, 形成使用多晶矽或化合物半導體之薄膜矽、有機半導體、於半導體包括電解質層之染敏構造等的薄膜。此外, 在於第 2 電極形成步驟 P6, 形成透明電極或金屬電極。

【0079】 再者, 於上述實施形態的光學基板的製造方法, 使用藉由加熱硬化之溶膠凝膠材料, 惟亦可代之使用光硬化性溶膠凝膠材料。此時, 例如, 可使用藉由光產生酸的 6 氟化磷系芳香族鎢鹽等的光酸產生劑, 或藉由在溶膠液添加以乙醯丙酮代表的 β 雙酮, 使之化學修飾(螯合化合物化), 藉由光照射取除化學修飾等的方法。於溶膠凝膠材料層使用光硬化性溶膠凝膠材料時, 在於轉印步驟, 將塗膜(溶膠凝膠材料層)押付於模具之後, 可取代對塗膜進行煅燒而進行光照射使凝膠化(硬化)進行。此外, 在於本煅燒步驟, 將模具由基板的塗膜剝離之後, 可取代對塗膜本煅燒而藉由進行光照射使塗膜硬化。

【0080】 本發明之裝置的製造方法, 於有機 EL 與太陽能電池之製造以外, 只要是透過基板形成步驟 P1~第 2 電極形成步驟 P6 製造之裝置, 可適用於任意裝置, 可舉例如, 液晶顯示器及觸控面板。

【0081】 [光學基板製造裝置]

為實施本發明之光學基板的製造方法，可使用例如，如第 7 圖所示之製造光學基板之光學基板製造裝置(第 2 單元)100。光學基板製造裝置 100，主要包括：於基板 40 上塗佈溶膠凝膠材料的塗佈部(塗膜形成部)120；輸送基板之基板輸送部 130；及輸送薄膜狀模具 80a 的模具輸送部 140，於模具輸送部 140，包含：將薄膜狀模具 80a 對基板 40 按壓轉印之按壓部 150；將薄膜狀模具 80a 由基板 40 剝離之剝離部 160。

【0082】 塗佈部 120，包括：可邊保持基板 40 邊移動之基板載台 34；及位於基板載台上方，將溶膠凝膠材料 41 塗佈於基板 40 上的模具塗佈機 30。基板輸送部 130，包括沿著輸送方向(於圖面由左向右)排列之複數旋轉輥輪 36，藉由旋轉輥輪的旋轉驅動將載置於其上之基板 40 向輸送方向輸送。此外，於基板輸送部 130，包括將輸送中的塗佈於基板 40 之溶膠凝膠材料乾燥之加熱部 27。

【0083】 模具輸送部 140，主要，具有：送出長條的薄膜狀模具 80a 的模具送出輥輪 21；設於基板的輸送路上的既定位置，由形成塗膜(無圖示)之基板 40 之塗膜側將薄膜狀模具 80a 押付之按壓輥輪 22；設於按壓輥輪 22 的下游將薄膜狀模具 80a 被押付於基板 40 的塗膜的狀態僅維持既定距離之後，將薄膜狀模具 80a 剝離之剝離輥輪 23；及設於剝離輥輪的下游，將薄膜狀模具捲取之模具捲取輥輪 24；及將薄膜狀模具 80a 向行進方向輸送之輸送輥輪 29。模具送出輥輪 21 與模具捲取輥輪 24，係以可旋轉地安裝於可將該等裝脫之支持台(無圖示)。再

者，模具送出輥輪 21，係將藉由輥輪製程裝置 70 將先前製造之薄膜狀模具 80a 捲取於薄膜捲取輥輪 87(參照第 3 圖)，適宜輸送到該裝置 100 原樣使用為佳。

【0084】 於按壓部 150，與按壓輥輪 22 相對地設有支持輥輪 26，支持輥輪 26 與按壓輥輪 22 一起將薄膜狀模具 80a 及基板 40 夾入由基板下側按壓基板 40 的同時旋轉驅動將基板 40 向基板輸送方向的下游側送出。於按壓輥輪 22 的內部，設有加熱器 22a。亦可於支持輥輪 26 具有加熱器。於剝離部 160，於薄膜狀模具 80a 的輸送路上設置剝離輥輪 23，藉由其下游的輸送輥輪 29 將薄膜狀模具 80a 向上方拉起，促進薄膜狀模具 80a 由基板 40 的剝離。於按壓部 150 與剝離部 160 之間，設有加熱爐(加熱器)28。於加熱爐 28，可使用例如，紅外線加熱器或熱風加熱，加熱盤。於光學基板製造裝置 100，進一步設有分別將由模具送出輥輪 21 送出的薄膜狀模具 80a 及以模具捲取輥輪 24 捲取之前的薄膜狀模具 80a 除電之除電器 142、144，及對由薄膜狀模具 80a 剝離之基板 40 除電之除電器 146。

【0085】 於光學基板製造裝置 100，包括：模具輸送部 140，其包含塗佈部 120、按壓部 150 及剝離部 160；及控制部(無圖示)，其整合基板輸送部 130 的各動作與裝置全體的動作。該控制部，特別是，使藉由基板輸送部 130 所輸送之基板 40，與藉由模具輸送部 140 所輸送之薄膜狀模具 80a，在按壓部 150 同步輸送地，控制基板輸送部 130、模具輸送部 140 及按壓輥輪 22 的驅動速度。光學基板製造裝置 100，可進一步包括：觀察以塗佈部 120 形成之塗膜的厚度或狀態之檢查裝置，或觀察

薄膜狀模具 80a 被剝離之後的塗膜的凹凸圖樣的檢查裝置等。

【0086】說明以光學基板製造裝置 100 處理基板 40 之動作。在於塗佈部 120，保持基板 40 之基板載台 34 邊向輸送方向移動，模具塗佈機 30 將溶膠凝膠材料 41 塗佈於基板上，而將溶膠凝膠材料均勻地塗佈於基板上。接著，形成溶膠凝膠材料的塗膜之基板 40 交到模具輸送部 140 的上游側的旋轉輥輪 36 上而向按壓部 150，特別是設於既定位置之按壓輥輪 22 輸送。於此輸送時，將溶膠凝膠材料乾燥。另一方面，在於模具輸送部 140，薄膜狀模具 80a 係由模具送出輥輪 21 送出，通過設於輸送輥輪 29 間的除電器 142 除電之後，經由輸送輥輪 29 到按壓部 150。於按壓部 150，以 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 加熱的按壓輥輪 22，將輸送至其下方的薄膜狀模具 80a 與基板 40 重疊按壓。藉此，薄膜狀模具 80a 的凹凸圖樣押付於基板 40 的塗膜(溶膠凝膠材料)而進行轉印。此外，藉由按壓輥輪 22 的加熱，進行塗膜的凝膠化。接著，藉由按壓輥輪 22 轉印凹凸圖樣的基板 40，係以薄膜狀模具 80a 押付的狀態通過加熱爐 28 內輸送到剝離部 160。於加熱爐 28 內，為促進由薄膜狀模具 80a 的塗膜剝離，將基板 40 加熱為 $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。於剝離部 160，薄膜狀模具 80a 通過剝離輥輪 23 時，經由輸送輥輪 29 藉由模具捲取輥輪 24 向上方拉起，薄膜狀模具 80a 由塗膜 42 剝離。之後，薄膜狀模具 80a 以除電器 144 除電，以模具捲取輥輪 24 捲取。剝離薄膜狀模具 80a 之基板 40，以除電器 146 除電，離開光學基板製造裝置 100。如此地，得到將薄膜狀模具 80a 的凹凸圖樣轉印於塗模之基板 40。之後，將形成圖樣之基板 40，以烘

箱等(無圖示)做本煅燒。本煅燒用烘箱，亦可設於裝置 100 內。

【0087】 在於光學基板製造裝置 100，可適宜調節剝離輥輪 23 的設定位置，或經由剝離輥輪 23 捲取模具的模具捲取輥輪 24 的位置調整剝離角度。再者，可取代支持輥輪 26，將基板支持移動的移動載台等的其他的驅動手段。此外，為維持藉由按壓輥輪 22 將薄膜狀模具 80a 的凹凸圖樣押付於塗膜 42 的狀態使用剝離輥輪 23，但亦可取代為維持該狀態的剝離輥輪 23，使用表面光滑而角部具有曲面的板狀構件等的其他的支持構件。再者，作為第 2 單元之光學基板製造裝置 100，亦可包括作為第 3 圖所示之第 1 單元的輥輪製程裝置 70。例如，於作為第 2 單元之光學基板製造裝置 100 組入作為第 1 單元的輥輪製程裝置 70 作為一體，可將輥輪製程裝置 70 的薄膜捲取輥輪 87 原樣用於作為光學基板製造裝置 100 的模具送出輥輪 21。此時，將驅動薄膜捲取輥輪 87 之旋轉機構藉由光學基板製造裝置 100 的控制裝置控制可切換旋轉方向地構成。或者，亦可作為第 2 單元之光學基板製造裝置 100，作為別體包括作為第 1 單元的輥輪製程裝置 70。此時，以輥輪製程裝置 70 將捲取薄膜狀模具 80a 之薄膜捲取輥輪 87，搬運到設置光學基板製造裝置 100 之模具送出輥輪 21 的位置作為模具送出輥輪 21 使用。按照必要，可將光學基板製造裝置 100 與輥輪製程裝置 70 切割，將一方或雙方使用於適當處。

【0088】 以下，說明上述實施形態之光學基板製造裝置的變形形態。

<變形形態 1>

在於上述實施形態的光學基板製造裝置 100 設置剝離輥輪，但如第 8 圖所示，亦可省略剝離輥輪。於第 8 圖所示之裝置，由模具送出輥輪 21(參照第 7 圖)所送出之薄膜狀模具 80a 以加熱按壓輥輪 22 按壓於塗膜 42 之後，以位於較基板 40 之上方的模具捲取輥輪 24(參照第 7 圖)捲起。藉由將按壓輥輪 22 加熱，或使用其他的加熱手段，促進按壓後的模具由塗膜剝離的同時可進行塗膜的煨燒。

【0089】 <變形形態 2>

於上述實施形態的光學基板製造裝置 100，將薄膜狀模具 80a 的端部分別以模具捲取輥輪 21 及模具捲取輥輪 24 捲繞，但亦可如第 9 圖所示，將薄膜狀模具 80a 作成無端皮帶狀。藉此，薄膜狀模具 80a 全以模具送出輥輪 121 捲出，此外，藉由模具捲取輥輪 124 全部捲取時無須交換模具送出輥輪 121 及模具捲取輥輪 124。

【0090】 <變形形態 3>

在於上述實施形態的光學基板製造裝置 100，將加熱器 22a 設於按壓輥輪 22 之內部，但是關於加熱按壓輥輪 22 的加熱器的設置，亦可採用如第 10 圖所示之構成。如第 10 圖所示，可包括並非將加熱器 22b 設於按壓輥輪 22 的內部，而設於按壓部 150 的按壓輥輪 22 的周邊部之加熱區域 35 內。由於加熱器設於加熱區域 35 的內部，故加熱區域內部維持於加熱溫度。此時，塗膜 42 在於加熱區域 35 的內部煨燒。再者，加上加熱區域 35，亦可於按壓輥輪 22 或支持輥輪 26 的內部設置加熱器。此外，作為設置加熱器的其他的變形形態，亦可代替將加

熱器 22a 設於按壓輥輪 22 的內部，而包括於支持輥輪 26 的內部。此時，藉由由支持輥輪 26 內部加熱器 22a 所發生的熱將塗膜 42 煨燒。或者，亦可將加熱器 22a 設於按壓輥輪 22 與支持輥輪 26 的雙方的內部。

【0091】 如上所述地經由輥輪製程由溶膠凝膠材料層所組成圖樣形成基板，例如，可使用於作為有機 EL 元件用的繞射光柵基板、線柵偏光片、反射防止薄膜、或藉由設於太陽能電池的光電轉換面對太陽能電池內部付與光封鎖效果的光學元件。或者，亦可使用具有上述圖樣之基板做為模具(母片)將上述圖樣進一步轉印於其他的樹脂。此時，轉印之樹脂圖樣，由於係基板上的圖樣的反轉圖樣，故亦可將轉印之反轉圖樣進一步轉印於其他的樹脂作為基板的複製品製作模具。亦可對該等模具施以 Ni 等的電鑄處理形成金屬模具。藉由使用該等的模具，可更加有效地量產有機 EL 元件用的繞射光柵基板等的光學零件。再者，在於上述實施形態的光學基板製造裝置，係藉由熱使溶膠凝膠材料硬化，但亦可使用光硬化性的溶膠凝膠材料進行以光照射之硬化。此時，可不使用加熱輥輪 22a。可取代加熱爐 28，設置光照射機。

【0092】 以下，以實施例具體說明本發明之裝置的製造方法，惟本發明不應該限定於該等的實施例。

【0093】 [實施例 1]

於該實施例，首先製作繞射光柵基板，接著，使用該繞射光柵基板製造有機 EL 元件。為起先製作繞射光柵基板，使用 BCP 法製作具有凹凸表面的模具。

【0094】 <製作繞射光柵模具>

準備由下述之聚苯乙烯(以下適宜簡稱為「PS」)及聚甲基丙烯酸甲酯(以下適宜簡稱為「PMMA」)組成之 Polymer Source 公司製的嵌段共聚物。

PS 段的 $M_n=868,000$

PMMA 段的 $M_n=857,000$

嵌段共聚物的 $M_n=1,725,000$

PS 段與 PMMA 段的體積比(PS : PMMA)=53:47

分子量分佈(M_w/M_n)=1.30、PS 段的 $T_g=96^{\circ}\text{C}$

PMMA 段的 $T_g=110^{\circ}\text{C}$

【0095】 在於嵌段共聚物之第 1 及第 2 聚合物段的體積比(第 1 聚合物段 : 第 2 聚合物段)，係以聚苯乙烯的密度是為 1.05g/cm^3 ，聚甲基丙烯酸甲酯的密度為 1.19g/cm^3 者算出。聚合物段或聚合物的數目平均分子量(M_n)及重量平均分子量(M_w)，係使用凝膠滲透層析儀(TOSO(株式會社)製，型號「GPC-8020」，串聯 TSK-GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000 及 SuperH4000)測定。聚合物段的玻璃轉移溫度(T_g)係使用示差掃描熱量計(Perkin-Elmer 公司製，產品名「DSC7」)，於 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升溫速度升溫測定。聚苯乙烯及聚甲基丙烯酸甲酯的溶解度參數分別係 9.0 及 9.3(參照化學便覽 應用編 修訂 2 版)。

【0096】 對該嵌段共聚物 150mg 及作為聚乙烯氧化物 38mg 的東京化成製聚乙二醇 4,000($M_w=3000$ ， $M_w/M_n=1.10$)，使總量成為 10g 地加入甲苯使之溶解。將該溶液，以孔徑 $0.5\mu\text{m}$ 的

薄膜過濾器過濾得到嵌段共聚物溶液。將所得嵌段共聚物溶液，以旋轉塗佈法，以 200~250nm 的膜厚，塗佈於作為基材之聚苯硫醚薄膜(TORAY(株式會社)製 TORELINA)上。旋轉塗佈，係以旋轉速度 500rpm 進行 10 秒鐘之後，接著以 800rpm 進行 30 秒鐘。將以旋轉塗佈法塗佈的薄膜於室溫放置 10 分鐘使之乾燥。

【0097】 接著，將形成薄膜之基材，於 170℃ 的烘箱中加熱 5 小時(第 1 退火處理)。於加熱後的薄膜表面，可觀察到凹凸，可知構成薄膜之嵌段共聚物有微層分離。

【0098】 將如上所述地加熱之薄膜，如下做蝕刻處理將基材上的 PMMA 選擇性的分解去除。對薄膜，使用高壓水銀燈以 $30\text{J}/\text{cm}^2$ 的照射量(波長 365nm)照射紫外線。接著，將薄膜浸漬於丙酮中，以去離子水清洗之後，使之乾燥。結果，於基板上形成比藉由上述加熱處理於薄膜表面出現的凹凸明顯地較深的凹凸圖樣。

【0099】 接著，為將藉由蝕刻處理形成之凹凸圖樣變形為山形構造(山形化處理)，將基材於 140℃ 的烘箱中進行加熱處理 1 小時(第 2 退火處理)。

【0100】 於上述山形化處理之薄膜的表面，藉由濺鍍，形成 10nm 程度的薄的鎳層作為電流種子層。接著，將該附有薄膜之基材放入磺胺酸鎳浴中，以溫度 50℃，電鑄(最大電流密度 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$)處理使鎳析出至厚度 250 μm 。由如此所得之鎳電鑄體機械的將附有薄膜之基材剝離。其次，將鎳電鑄體浸漬於日本西碧化学公司製客美奏 2303 中，以 50℃ 攪拌清洗 2 小時。

之後，藉由對鎳電鑄體，反覆三次塗佈丙烯酸系 UV 硬化樹脂使之硬化、剝離，去除附著於電鑄體的表面的一部分的聚合物成分。

【0101】接著，將鎳電鑄體浸漬於大金工業(股)公司製 OPTOOL HD-2100TH 約 1 分鐘，使之乾燥之後，靜置一晚。第二天，將鎳電鑄體浸漬於大金公司製 OPTOOL HD-TH 進行超音波處理清洗約 1 分鐘。如此地得到脫模處理之鎳模具(鎳基板)。

【0102】其次，於 PET 基板(東洋紡績(股))公司製易接著 PET 薄膜，Cosmo SHINE A-4100)上，塗佈氟系 UV 硬化性樹脂，邊將鎳模具押付，將紫外線以 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射，使氟系 UV 硬化性樹脂硬化。樹脂硬化之後，將鎳模具由硬化的樹脂剝離。如此地得到將鎳模具的表面形狀轉印的附有樹脂膜之 PET 基板所組成之繞射光柵模具。

【0103】<繞射光柵基板之製作>

於混合乙醇 24.3g、水 2.16g 及濃鹽酸 0.0094g 之液，滴入四乙氧基矽烷(TEOS)2.5g 及甲基三乙氧基矽烷(MTES)2.1g，以 23°C 、濕度 45%攪拌 2 小時得到溶膠凝膠材料。將該溶膠凝膠材料，棒塗佈於 $15\times 15\times 0.11\text{cm}$ 的鈉玻璃板上。棒塗佈，使用刮刀(YOSHIMITSU SEIKI 公司製)。雖然該刮刀係設計成塗膜的厚度為 $5\mu\text{m}$ ，但在刮刀貼上厚度為 $35\mu\text{m}$ 的醃亞胺膠帶，將塗膜的厚度調整為 $40\mu\text{m}$ 。於溶膠凝膠材料的塗佈 60 秒之後，對塗膜，將如上述所製作的繞射光柵模具，使用加熱為 80°C 的按壓輥輪邊押付於玻璃板上的塗膜邊旋轉移動。於塗膜的按壓

結束之後，將模具以手工剝離，接著，使用烘箱以 300℃ 加熱 60 分鐘進行本煅燒。如此地得到將繞射光柵模具的圖樣轉印於溶膠凝膠材料的繞射光柵基板。再者，按壓輥輪，係使用於內部包括加熱器，外周以 4mm 厚度的耐熱矽酮披覆的輥輪，輥輪徑為 $\phi 50\text{mm}$ ，軸方向的長度為 350mm。

【0104】關於該繞射光柵基板，將表面的凹凸形狀使用原子力顯微鏡(SII Nanotechnology 公司製的附有環境控制單元之掃描式探針顯微鏡「NanonaviII Station/E-sweep」)得到解析影像。原子力顯微鏡的解析條件如下所示。

測定模式：動態力模式

探針：SI-DF40(材質：Si、懸臂寬：40 μm 、探針前端直徑：10nm)

測定氣氛：大氣中

測定溫度：25℃

【0105】測定繞射光柵基板的任意位置之 3 μm 四方(長 3 μm 、寬 3 μm)的測定領域，如上所述地求得凹凸解析影像。在於該凹凸解析影像中，測定 100 點以上任意的凹部及凸部的深度方向的距離，算出其平均作為凹凸深度分佈的平均值(平均高度)。以此例所得之解析影像之凹凸圖樣的深度分佈的平均值為 56nm。

【0106】測定繞射光柵基板的任意的 3 μm 四方(長 3 μm 、寬 3 μm)的測定領域，如上所述地求得凹凸解析影像。對所得凹凸解析影像，進行 1 次傾斜修正之平坦化處理之後，藉由施以 2 維高速傅立葉轉換處理得到傅立葉轉換影像。傅立葉轉換影

像，係顯示以波數的絕對值為 $0\mu\text{m}^{-1}$ 之原點作為略中心之圓狀模樣，且確認上述圓狀的模樣存在於波數的絕對值在 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下的範圍內的區域內。

【0107】再者，傅立葉轉換影像的圓狀的模樣，係在於傅立葉轉換影像藉由亮點的集合而觀測之模樣。在此所述「圓狀」，係指亮點的集合的模樣看似大致圓形之形狀，亦包含外形的一部分看起來呈凸狀或凹狀者之概念。亮點集合之模樣亦有看起來大致圓環狀之情形，此時，以「圓環狀」表現。再者，「圓環狀」，係包含環的外側的圓，或內側的圓的形狀看起來係大致圓形的形狀者，且該環外側的圓與內側的圓的外形的一部分看起來呈凸狀或凹狀者之概念。此外，所謂「圓狀或圓環狀的模樣存在於波數的絕對值為 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下(以 $1.25\sim 10\mu\text{m}^{-1}$ 更佳，進一步以 $1.25\sim 5\mu\text{m}^{-1}$ 為佳)的範圍內的區域內」，係指構成傅立葉轉換影像的亮點中的 30%以上(以 50%以上更佳，進一步以 80%以上為佳，以 90%以上特別佳)的亮點存在於波數的絕對值在 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以下(以 $1.25\sim 10\mu\text{m}^{-1}$ 更佳，進一步以 $1.25\sim 5\mu\text{m}^{-1}$ 為佳)的範圍內的區域內。再者，關於凹凸構造的圖樣與傅立葉轉換影像的關係，可知如下事情。凹凸構造本身沒有間距分佈或指向性時，傅立葉轉換影像亦顯現隨機的圖樣(沒有模樣)，但是凹凸構造在 XY 方向以全體具有等方向的間距分佈時，顯現圓或圓環狀的傅立葉轉換影像。此外，凹凸構造具有單一間距時，有於傅立葉轉換影像顯現銳利的圓環之傾向。

【0108】上述凹凸解析影像的 2 維高速傅立葉轉換處理，可

容易地藉由具有 2 維高速傅立葉轉換處理軟體之電腦之電子影像處理而進行。

【0109】對所得之傅立葉轉換影像做影像解析的結果，波數 $2.38\mu\text{m}^{-1}$ 最強。即，平均間距為 420nm 。平均間距可如下求得。關於傅立葉轉換影像的各點，求得由傅立葉轉換影像之原點的距離(單位： μm^{-1})及強度。接著，對在於相同距離之點求得強度的平均值。如以上，將由求得之傅立葉轉換影像的原點之距離與強度的平均值之關係繪圖，藉由樣條函數擬合，強度成波峰的波數作為平均波數(μm^{-1})。關於平均間距的其他方法，亦可例如，測定繞射光柵的任意的 $3\mu\text{m}$ 四方(長 $3\mu\text{m}$ ，寬 $3\mu\text{m}$)之測定區域，求得凹凸解析影像，測定在該凹凸解析影像中任意相鄰之凸部或相鄰之凹部的間隔 100 點以上，算出其平均求凹凸的平均間距等的方法計算。

【0110】<製造有機 EL 元件>

對作為如上所得之繞射光柵，藉由溶膠凝膠材料層所組成形成有圖樣之玻璃基板，為去除附著之異物等，於純水中以毛刷清洗。接著，藉由使用作為鹼性清洗劑的 Semiclean 及有機溶劑的 IPA 超音波清洗，將附著於玻璃基板的有機物等去除。於如此清洗之上述基板上，如下將透明電極藉由圖樣形成而形成(參照第 5 圖)。首先，將 ITO 以濺鍍法於 300°C 成膜厚度 120nm 。接著，以旋轉塗佈法將光阻劑(東京應化工業製：TFR-H)塗佈，經由透明電極用掩模圖樣以波長 365nm 的光曝光。之後，使用濃度 2.5% 的 TMAH 水溶液作為顯影液蝕刻去除光阻劑的曝光部，使 ITO 的一部分露出。接著，使用濃度

18%的鹽酸作為蝕刻液去除 ITO 的露出區域。最後，使用 DMSO 與 NMP 的 1：1 混合溶液作為剝離液將殘留之光阻劑去除。如此地得到既定圖樣之透明電極。將所得附有透明電極之基板以毛刷清洗，藉由使用有機溶劑(IPA)超音波清洗將附著於基板上的有機物等去除之後，做 UV/O₃ 處理，將基板放入預先設成 250℃ 的加熱爐於大氣氣氛中進行退火處理 20 分鐘。

【0111】於如此地處理之透明電極上，以蒸鍍法層積，電洞傳輸層(4,4',4"三(9-呋唑)三苯胺，厚度：35nm)、發光層(摻雜三(2-苯基吡啶)銦(III)錯合物之 4,4',4"三(9-呋唑)三苯胺，厚度 15nm、摻雜三(2-苯基吡啶)銦(III)錯合物之 1,3,5-三(N-苯基苯並咪唑-2-基)苯，厚度 15nm)、電子傳輸層(1,3,5-三(N-苯基苯並咪唑-2-基)苯，厚度：65nm)、氟化鋰層(厚度：1.5nm)。再者，蒸鍍金屬電極(鋁，厚度：50nm)作為最上層，得到如第 6 圖所示有機 EL 元件。

【0112】將以此實施例所得之有機 EL 元件的發光指向性按以如下方法評估。將使之發光之有機 EL 元件，由所有的方向(全周圍 360°的方向)以目視觀察。在以該實施例所得之有機 EL 元件，由全周圍 360°的任一方向觀察，均未觀察到特別亮之處，或特別暗之處，於所有的方向呈現均等的亮度。如此地，確認本發明之有機 EL 元件，發光的指向性充分的低。

【0113】於該實施例 1 使有機 EL 元件的透明電極(ITO)的成膜時的溫度為 300℃。透明電極的成膜時的溫度，以較 300℃ 低的溫度亦無妨，但透明電極期望低電阻率，為提升結晶性以高溫成膜為佳。再者，成膜時的溫度低如 100℃ 左右時，成膜

基板上的 ITO 膜相對較非晶質，而比電阻較差，基板與 ITO 薄膜的密著性亦較缺乏。以通常的 UV 硬化樹脂等形成之凹凸圖樣，難以承受高溫成膜步驟，但藉由使用陶瓷的一種的溶膠凝膠材料，可適用於高溫成膜步驟，故本發明的方法，亦適於製作有機 EL 元件用的基板(繞射光柵)。再者，於如上所述之硬化樹脂，有因發光時的發熱等長時間置於高溫下，則有惡化而黃變或產生氣體的可能性，使用樹脂基板的有機 EL 元件難以長期使用，但在包括使用溶膠凝膠材料所製作之基板的有機 EL 元件可抑制惡化。

【0114】[實施例 2]

使用加熱為 150℃ 的按壓輥輪之外，以與實施例 1 同樣地，製作繞射光柵基板。結果，確認可與實施例 1 同樣地轉印圖樣，繞射光柵基板的凹凸圖樣的深度分佈的平均值為 56nm，平均間距為 420nm。

【0115】[實施例 3]

於該實施例，分別準備凹凸圖樣係以溶膠凝膠材料形成之繞射光柵基板(以下，稱為「溶膠凝膠圖樣基板」)，相同的凹凸圖樣以樹脂形成之繞射光柵基板(以下，稱為「樹脂圖樣基板」)，比較驗證繞射光柵基板在於有機 EL 元件製造過程之耐清洗性、耐藥品性及耐熱性。使用在於實施例 1 所製作之繞射光柵基板作為「溶膠凝膠圖樣基板」。「樹脂圖樣基板」係如下製作。於 15×15×0.11cm 的鈉玻璃基板上，塗佈氟系 UV 硬化性樹脂，邊將實施例 1 所製作的繞射光柵模具押付，邊以 600mJ/cm² 的紫外線照射，使氟系 UV 硬化性樹脂硬化。樹脂

硬化之後，將繞射光柵模具由硬化樹脂剝離。如此得到轉印繞射光柵模具的表面形狀之樹脂圖樣基板。

【0116】對如此地準備的溶膠凝膠圖樣基板及樹脂圖樣基板，進行假定有機 EL 元件的製造過程之薄膜形成步驟前的清洗步驟、微影蝕刻步驟、ITO 蝕刻步驟、光阻劑剝離步驟及退火步驟等處理，觀察處理前後的基板的凹凸圖樣。再者，於實際的有機 EL 元件的製造過程，會於基板上沉積透明電極層等，於以下的處理為調查在因於各處理之藥品及環境溫度對基板之影響，故於基板上並沒有沉積層，使基板暴露於各種環境中。

【0117】(1)清洗步驟

為評估繞射光柵基板在於薄膜形成步驟前清洗步驟之耐性，對溶膠凝膠圖樣基板及樹脂圖樣基板，進行以下 3 種清洗實驗。

【0118】<超音波清洗>

於超音波清洗機(株式會社國際電氣 ELETEC 公司製)，填充異丙醇(IPA)，分別將溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板浸漬，以輸出功率 200W，於室溫下，清洗 20 分鐘。其次，以丙酮取代異丙醇作為清洗液，將溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板，以與異丙醇之情形同樣的條件，超音波清洗。再者，以 Semiclean56 取代異丙醇作為清洗液，分別將溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板浸漬，以輸出功率 200W，於室溫下超音波清洗 10 分鐘。

【0119】<毛刷清洗>

將溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板，使用小型枚樣式毛刷清洗機(株式會社今井製造所製)清洗。於毛刷使用將直徑 $100\mu\text{m}$ 的尼龍植入輥輪表面之輥輪毛刷。以輥輪毛刷的旋轉數為每分鐘 500 轉，輥輪毛刷對基板的按壓為 0.2MPa ，基板輸送速度為 1m/分 的條件，毛刷清洗。於清洗水使用純水，使用 2 支輥輪毛刷。

【0120】<UV/O₃ 清洗>

將溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板，收容於 UV/O₃ 清洗機(PL16-110：SEN 特殊光源株式會社)，以低壓水銀燈的 UV 光(波長 184.9nm 、 253.7nm)產生臭氧，以 15mW/cm^2 照射 10 分鐘。

【0121】(2)微影蝕刻步驟

為調查在於微影蝕刻步驟之耐性，將含於光阻劑之乳酸乙酯填充於燒杯，分別將溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板，於室溫浸漬於乳酸乙酯 20 分鐘。此外，將同樣的實驗，取代乳酸乙酯使用 PGMEA。此外，為調查對光阻劑的顯影液的耐性，分別將溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板，於室溫浸漬於作為顯影液之 2.5%TMAH 溶液 20 分鐘。

【0122】(3)ITO 蝕刻步驟

為調查基板在於將 ITO 電極材料蝕刻圖樣形成之步驟之耐性，將溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板，於常溫浸漬於 18%鹽酸 20 分鐘。

【0123】(4)抗蝕劑剝離步驟

為調查基板對使用於剝離於微影蝕刻步驟所殘留之光阻

劑之步驟之剝離液的耐性，分別將溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板，於常溫浸漬於 NMP 中 20 分鐘。將同樣的實驗取代 NMP 使用 DMSO。

【0124】(5)退火步驟

為調查基板對在於透明電極的圖樣形成之後進行之退火步驟之耐性，將溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板，於大氣氣氛中放置於 250℃ 的加熱爐內 20 分鐘。

【0125】<基板評估方法>

為評估溶膠凝膠圖樣基板和樹脂圖樣基板對上述五個步驟的處理之耐性，對該等處理前後的基板進行不均檢查及 SPM 檢查。不均檢查，為觀察實驗前後的基板表面的凹凸圖樣的全體狀態採用如下方法。

【0126】於暗房內設置第 11 圖所示檢查裝置 300，將在於上述 5 個步驟的處理前後的基板 101(溶膠凝膠圖樣基板與樹脂圖樣基板)，安裝於檢查裝置 300，以如下條件觀測基板的散射光強度分佈。檢查裝置 300，包括：配置基板 101 的載台裝置 104；對基板 101 照射光的高指向性 LED 棒照明(CCS 股份有限公司製 LDL2-119×16BL)122；拍攝由基板之反射光的數位相機 125；及將拍攝的影像做影像處理分析之影像處理裝置 126。使 30mm×30mm×0.7mm 厚之基板 101，跨過載台裝置 104 的一對的黑色長方體狀區塊 102 地配置。區塊高度為 40mm，黑色區塊的距離為 27mm。LED 棒照明 122，係發光中心波長 470nm，發光面積 119mm×160mm，LED 棒照明 122 係由底板面傾斜 10° 的狀態設在由底面之高度為 160mm 的位置。2 支 LED 棒照明

122 的距離為 307mm。數位相機 125 係設置在距離基板表面 770mm 的位置。使 LED 照明以最大輸出(各 5.7W)發光拍攝。數位相機 125 的型式及攝影條件如下所示。

照相機：Canon EOS Kiss X3

鏡頭：EF-S18-55mm F3.5-5.6 IS

快門速度：1/100 秒

ISO 感度：3200

光圈值：F5.6

白平衡：標準

圖片格式：標準

像素值 0~255

【0127】由所得數位相機的影像萃取藍色的像素值，將該像素值以灰階表示。此外，如第 12 圖(a)所示，僅萃取在於影像的 Y 方向的略中心位置延在於 X 方向的直線 L1 上的像素值，以對 X 方向的像素位置之像素值的輪廓輸出。再者，剖面輪廓，僅將作為有機 EL 元件元件化的部分(第 12 圖(a)之虛線框內)輸出。將由溶膠凝膠圖樣基板所得之 X 方向的像素位置的像素值的輪廓之一例示於第 12 圖(b)。於第 12 圖(b)所示之例，平均像素值為 113。根據預備試驗已知，在於上述耐性試驗前後，平均像素值變化 20%則將繞射光柵基板使用於有機 EL 元件時，亮度不均會變得顯著。因此，於耐性試驗前後，平均像素值未滿 20%時以○，變化 20%以上時評估為x。將結果示於第 1 表。

【0128】SPM 檢查，係使用掃描式顯微鏡檢查基板表面的凹

凸圖樣的表面狀態及凹凸深度。SPM 檢查，係使用於實施例 1 使用之原子力顯微鏡(SII Nanotechnology 公司製的附有環境控制單元掃描式探針顯微鏡「NanonaviIIstation/E-sweep」)。原子力顯微鏡的分析條件，與實施例 1 相同。測定基板的任意的位置 $3\mu\text{m}$ 四方(長 $3\mu\text{m}$ 、寬 $3\mu\text{m}$)測定區域，如上所述求得凹凸解析影像。在於該凹凸解析影像中，測定 100 點以上任意的凹部及凸部的深度方向的距離，算出其平均作為凹凸深度分佈的平均值(平均高度)。該凹凸的深度分佈的平均值，與耐性試驗前者相比在 20%以內則為合格，可以看到超過 20%的變化時為不及格。此外，於評估影像，存在有耐性試驗前並沒有看到的異常突起及表面粗糙時亦為不及格。於評估影像上沒有看到異常時為合格。凹凸的深度分佈的平均值及評估影像的雙方合格時以○，其以外評估為×，將評估結果示於第 1 表。

[第 1 表]

步驟名	處理內容	藥液等	條件	樹脂基板		溶膠凝膠基板	
				不均觀察	SPM	不均觀察	SPM
清洗步驟	超音波清洗	IPA	常溫，20min，200W	○	○	○	○
		丙酮	常溫，20min，200W	○	○	○	○
		Semico clean 56	常溫，20min，200W	○	○	○	○
	毛刷清洗	純水(枚葉清洗機)	500rpm，1m/min，0.2MPa	○	×	○	○
	UV/O ₃ 處理	SEN(PL16-110)	10min，15mW/cm ²	×	×	○	○
微影蝕刻步驟	抗蝕劑塗佈	乳酸乙酯	常溫，20min，浸漬	○	○	○	○
		PGMEA	常溫，20min，浸漬	○	○	○	○
	顯影處理	TMAH(2.5%)	常溫，20min，浸漬	○	○	○	○
ITO蝕刻步驟	蝕刻處理	鹽酸	常溫，20min，浸漬	○	×	○	○
抗蝕劑剝離步驟	剝離液	NMP	常溫，20min，浸漬	○	○	○	○
		DMSO	常溫，20min，浸漬	○	○	○	○
退火步驟	退火處理	大氣氣氛	250°C，20min	×	×	○	○

處理前後的變化：○=無，×=有

【0129】以在於清洗步驟之 UV/O₃ 清洗處理之樹脂圖樣基



板，於觀察不均平均像素值超過 20%，此外於 SPM 觀察，觀察到凹凸的深度分佈的平均值超過 20%而變低。此係因 UV/O₃ 清洗，侵蝕樹脂的凹凸圖樣。另一方面，於溶膠凝膠圖樣基板，則在 UV/O₃ 清洗的前後，於該等的觀察結果看不到有意的差異。在於 ITO 蝕刻處理，於樹脂圖樣基板的 SPM 觀察，亦觀察到凹凸表面有異常的突起。此可認為，係因 ITO 蝕刻處理，樹脂與鹽酸反應發生異常的析出物。另一方面，於溶膠凝膠圖樣基板，則在 ITO 蝕刻處理前後，該等的觀察結果看不到有意的差異。此外，退火處理的樹脂圖樣基板，於觀察不均，平均像素值超過 20%，此外於 SPM 觀察，觀察到凹凸表面凹凸的深度分佈的平均值超過 20%而變低。此可認為係因退火處理的高溫使樹脂的凹凸圖樣一部分熔融。另一方面，於溶膠凝膠圖樣基板，則在於退火處理前後，於該等的觀察結果看不到有意的差異。

【0130】[比較例 1]

將以實施例 3 製作的樹脂圖樣基板，使用於作為繞射光柵基板，以與實施例 1 同樣地製造有機 EL 元件。

【0131】[有機 EL 元件的發光效率的評估]

將實施例 1 及比較例 1 所得之有機 EL 元件的發光效率，以如下方法測定。對所得有機 EL 元件，施加電壓，將施加電壓 V 及流通於有機 EL 元件的電流 I 以施加測定器(株式會社 ADC 公司製，R6244)，此外，以 Spectra·Co-op 公司製的全光束測定裝置測定全光束量 L。由如此所得之施加電壓 V、電流 I 及全部光束量 L 的測定值，算出亮度值 L'，關於電流效率，

係以下述計算式(F1)：

$$\text{電流效率} = (L'/I) \times S \dots (F1)$$

關於電力效率，係以下述計算式(F2)：

$$\text{電力效率} = (L'/I/V) \times S \dots (F2)$$

算出有機 EL 元件的電流效率及電力效率。在於上述式，S 係元件的發光面積。

再者，亮度 L'-之值，假設有機 EL 元件的配光特性按照蘭勃法則，以下述計算式(F3)：

$$L' = L/\pi/S \dots (F3)$$

換算。

【0132】實施例 1 的有機 EL 元件，在於亮度 1000cd/m^2 ，顯示 111.1cd/A 的電流效率。此外，實施例 1 的有機 EL 元件，在於亮度 1000cd/m^2 ，顯示 97.7lm/W 的電力效率。比較例 1 的有機 EL 元件，因毛刷清洗時的機械性損壞，UV/O₃ 清洗時的損壞、ITO 成膜時的熱損壞，使樹脂圖樣崩潰而無法做元件評估。作為比較樣品，準備於沒有圖樣的玻璃基板上製作的有機 EL 元件，測定其電流效率及電力效率，結果在於亮度 1000cd/m^2 顯示 74.5cd/A 的電流效率，在同樣亮度 1000cd/m^2 顯示 58.4lm/W 的電力效率。

【0133】由以上，由於用於本發明之裝置的製造方法的光學基板的凹凸圖樣，係由溶膠凝膠材料所形成，故在以下所說明之各種方面，較由硬化性樹脂形成凹凸圖樣之基板有利。溶膠凝膠材料，由於機械性強度優良，故在於有機 EL 元件的製造過程，於基板及形成透明電極之後，即使對凹凸圖樣面進行毛

刷清洗，亦不容易發生傷、異物的附著，透明電極上的突起等，可抑制起因於該等的元件不良。因此，藉由本發明的方法所得之裝置的有機 EL 元件，以具有凹凸圖樣之基板的機械性強度之點，較使用硬化性樹脂基板之情形優良。

【0134】此外，由依照本發明的方法製造的溶膠凝膠材料所形成之基板，耐藥品性優良。因此，對用於基板及透明電極的清洗步驟之鹼性液及有機溶劑相對較具有抗蝕性，可使用各種清洗液。此外，如上所述於透明基板的圖樣形成時有使用鹼性的顯影液與酸性的蝕刻液之情形，對於如此之顯影液及蝕刻液亦具有抗蝕性。於此點，較對鹼性液及酸溶液的耐性相對較低的硬化性樹脂基板有利。

【0135】由依照本發明的方法製造的溶膠凝膠材料所形成之基板耐熱性優良。因此，亦可耐於有機 EL 元件的透明電極製造過程之濺鍍步驟的高溫氣氛。再者，由依照本發明的方法製造的溶膠凝膠材料所形成之基板，相較於硬化性樹脂基板，耐 UV 性、耐候性亦優良。因此，對透明電極形成之後之 UV/O_3 清洗處理亦具有耐性。因此，使用由溶膠凝膠材料形成之基板，則在於形成半導體或有機膜之製程，不會受到影響。

【0136】將以本發明的方法製造之裝置之有機 EL 元件於屋外使用時，相較於使用硬化性樹脂基板之情形可抑制因太陽光的惡化。再者，以如上所述之硬化樹脂因發光時的發熱等長期置於高溫下，則有惡化而黃變或產生氣體的可能性，使用樹脂基板的有機 EL 元件難以長期使用，但包括使用溶膠凝膠材料製作之基板的有機 EL 元件可抑制惡化。

【0137】以上，以實施例說明本發明，惟本發明的光學基板的製造方法與製造裝置、及裝置的製造方法並非限定於上述實施形態，可於專利申請範圍所記載的技術思想的範圍內適宜改變。例如，於上述實施例，使用棒塗佈機及烘箱等以手工作業製造繞射光柵基板，但亦可使用如第 4 圖所示之光學基板製造裝置製造。此外，上述實施例，係使用藉由加熱硬化之溶膠凝膠材料，亦可代之使用光硬化性溶膠凝膠材料。此時，代替塗膜的煅燒，藉由進行光照射可使塗膜(溶膠凝膠材料)硬化。

【0138】此外，將製造對象以作為「具有凹凸圖樣之基板」之光學基板為例說明，為並不限於此，可於具有各種用途之基板使用本發明之製造方法。例如，使用於微透鏡陣列、奈米稜鏡陣列、光導波路等的光學元件、透鏡等的光學零件、太陽能電池、反射防止薄膜、半導體晶片、圖樣化媒體、數據儲存，電子紙、LSI 等的製造，造紙，食品製造，免疫分析晶片、細胞培養板片等的生物領域等的用途之基板。

【產業上的可利性】

【0139】製造本發明之基板的方法及裝置，可正確且確實地將細微圖樣轉印且可以很高生產性製造基板。製造本發明之裝置的方法，由於使用藉由本發明之製造方法及製造裝置所製造的耐熱性、耐候性及抗蝕性優良的附有細微凹凸圖樣基板，故於組入該基板之元件的製造過程亦具有耐性，此外，可使該等元件長壽命化。因此，藉由本發明之裝置的製造方法，可以很高的生產性製造，耐熱性、耐候性及抗蝕性優良的有機 EL 元件或太陽能電池等的各種裝置。

【符號說明】**【0140】**

- 21 模具送出輥輪
- 22 按壓輥輪
- 23 剝離輥輪
- 24 模具捲取輥輪
- 26 支持輥輪
- 29 輸送輥輪
- 30 模具塗佈機
- 32 電極材料層
- 34 光阻劑
- 35 加熱區
- 40 基板
- 42 塗膜(溶膠凝膠材料層)
- 44 掩模
- 70 輥輪製程裝置
- 72 薄膜送出輥輪
- 74 壓輪
- 76 剝離輥輪
- 78 輸送輥輪
- 80 基板薄膜
- 80a 薄膜狀模具
- 82 模具塗佈機
- 85 UV 照射光源

- 86 基板薄膜輸送系
- 87 薄膜捲取輥輪
- 90 轉印輥輪
- 92 透明電極
- 94 有機層
- 95 電洞傳輸層
- 96 發光層
- 97 電子傳輸層
- 98 金屬電極
- 100 光學基板製造裝置
- 101 繞射光柵基板
- 102 區塊
- 104 載台裝置
- 120 塗佈部
- 122 LED 棒照明
- 125 數位相機
- 126 影像處理裝置
- 130 基板輸送部
- 140 模具輸送部
- 142、144、146 除電器
- 150 按壓部
- 160 剝離部
- 200 有機 EL 元件
- 300 檢查裝置

申請專利範圍

1. 一種製造光學基板的方法，製造具有凹凸圖樣之光學基板，其特徵在於包括：
準備具有凹凸圖樣面之長條薄膜狀模具的步驟；
於基板上形成溶膠凝膠材料的塗膜的步驟；
將上述長條薄膜狀模具連續地送入按壓輥輪的下方，使上述薄膜狀模具的上述凹凸圖樣面與上述塗膜相對，邊將上述塗膜加熱煨燒，邊將上述按壓輥輪押付於薄膜狀模具的上述凹凸圖樣的相反側的面而將上述凹凸圖樣面轉印於上述塗膜的步驟；
由上述薄膜狀模具剝離塗膜的步驟；
在上述薄膜狀模具剝離塗膜之後，使轉印上述凹凸圖樣之塗膜藉由本煨燒而硬化的步驟；
將上述長條薄膜狀模具，由模具送出輥輪對上述按壓輥輪送出而移動；及
將上述剝離之上述長條薄膜狀模具以模具捲取輥輪捲取的步驟。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之製造光學基板的方法，其中準備上述長條的薄膜狀模具的步驟，包含：
將長條的薄膜狀基材從薄膜送出輥輪送出；
於上述長條的薄膜狀基材塗佈凹凸形成材料；
邊將上述薄膜狀基材輸送，邊於上述塗佈之凹凸形成材料，邊旋轉具有凹凸圖樣的轉印輥輪，邊押付將上述凹凸圖樣輥輪轉印於凹凸形成材料；

藉由使輥輪轉印上述凹凸圖樣的凹凸形成材料硬化，得到捲筒形態的上述長條的薄膜狀模具。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之製造光學基板的方法，其中在於上述轉印步驟與上述剝離步驟之間或上述剝離步驟，將上述按壓之塗膜加熱。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之製造光學基板的方法，其中上述基板為複數基板，將上述複數基板以既定時間間隔形成溶膠凝膠材料的塗膜，向上述按壓輥輪輸送，依序將上述薄膜狀模具的凹凸圖樣面以按壓輥輪押付於上述複數基板的塗膜面。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之製造光學基板的方法，其中上述薄膜狀模具的上述凹凸圖樣，係不規則的凹凸圖樣，凹凸的平均間距在 100~1500nm 的範圍，凹凸的深度分佈的平均值在 20~200nm 的範圍。
6. 一種製造光學基板的裝置，製造光學基板，
其特徵在於包括：
形成具有凹凸圖樣面之長條狀的薄膜狀模具的輥輪製程裝置；
塗膜形成部，其係於基板上形成溶膠凝膠材料之塗膜；
基板輸送部，其係將形成上述塗膜之基板輸送至既定位置；
模具輸送部，其包括送出上述長條狀的薄膜狀模具之模具送出輥輪及捲取上述長條狀的薄膜狀模具之模具捲取輥輪，由上述模具送出輥輪對上述既定位置連續地送出上述薄膜狀模具的同時，藉由將上述薄膜狀模具以上述模具捲

取輥輪捲取，將上述薄膜狀模具輸送至上述既定位置；

按壓輥輪，其係可轉動地設置於上述既定位置，將以上述模具輸送部送出至上述既定位置之上上述長條狀的上述薄膜狀模具的凹凸圖樣面的一部分，押付於藉由上述基板輸送部輸送至上述既定位置之上上述基板的塗膜；

第一加熱手段，其係將押付於上述薄膜狀模具之凹凸圖樣面之一部分之上上述基板之塗膜加熱煨燒；

剝離輥輪，其係將藉由上述按壓輥輪押付之上上述長條狀的薄膜狀模具的凹凸圖樣面的一部分，由上述基板的塗膜剝離；及

第二加熱手段，在上述薄膜狀模具的塗膜剝離之後，使轉印上述凹凸圖樣之塗膜藉由本煨燒而硬化。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之製造光學基板的裝置，其中上述第一加熱手段，係設於上述按壓輥輪內的加熱器。
8. 根據申請專利範圍第 6 項之製造光學基板的裝置，其中進一步，包括第三加熱手段，其係將上述薄膜狀模具由上述塗膜剝離時，將上述塗膜加熱。
9. 根據申請專利範圍第 6 項之製造光學基板的裝置，其中包括：支持輥輪，其係設於與上述按壓輥輪相對之位置，由基板的下方支持。
10. 根據申請專利範圍第 6 項之製造光學基板的裝置，其中上述塗膜形成部，包括：可邊保持基板邊使之移動之基板載台。
11. 根據申請專利範圍第 6 項之製造光學基板的裝置，其中上

述薄膜狀模具的上述凹凸圖樣，係不規則凹凸圖樣，凹凸的平均間距在 100~1500nm 的範圍，凹凸的深度分佈的平均值在 20~200nm 的範圍。

- 12.根據申請專利範圍第 6 項之製造光學基板的裝置，其上述輥輪製程裝置，具有：輸送基板薄膜的輸送系；於輸送中之基板薄膜塗佈凹凸形成材料的塗佈機；位於塗佈機下游側轉印圖樣的轉印輥輪；及對上述基板薄膜照射光的照射光源。
- 13.根據申請專利範圍第 12 項之製造光學基板的裝置，其中上述輸送系，具有：送出上述基板薄膜的薄膜送出輥輪；將上述基板薄膜對上述轉印輥輪附勢之壓輪；促進上述基板薄膜由轉印輥輪剝離之剝離輥輪；及將轉印上述圖樣之基板薄膜捲取之薄膜捲取輥輪。
- 14.根據申請專利範圍第 13 項之製造光學基板的裝置，其中將捲取上述基板薄膜的薄膜捲取輥輪，可使用於作為送出上述薄膜狀模具的模具送出輥輪。
- 15.一種裝置的製造方法，製造具備有凹凸圖樣之光學基板之裝置，
其特徵在於包含：形成有形成凹凸圖樣之光學基板之光學基板形成步驟；
將形成有上述凹凸圖樣之光學基板清洗之清洗步驟；
於清洗之光學基板上藉由圖樣化形成第 1 電極之第 1 電極形成步驟；
將形成有第 1 電極之上述光學基板退火之退火步驟；

於第 1 電極上形成薄膜之薄膜形成步驟；

於上述薄膜上形成第 2 電極的第 2 電極形成步驟；

其中上述光學基板形成步驟包含：

準備具有凹凸圖樣面的長條薄膜狀模具的步驟；

於基板上形成溶膠凝膠材料的塗膜的步驟；

將上述長條薄膜狀模具連續地送入按壓輥輪的下方，使上述薄膜狀模具的上述凹凸圖樣面與上述塗膜相對，邊將上述塗膜加熱煨燒，邊將上述按壓輥輪對薄膜狀模具上述凹凸圖樣面的相反側的面押付而將上述凹凸圖樣面轉印於上述塗膜的步驟；

使上述薄膜狀模具由塗膜剝離的步驟；

在上述薄膜狀模具由塗膜剝離之後，將轉印上述凹凸圖樣的塗膜本煨燒而硬化的步驟；

將上述長條薄膜狀模具，由模具送出輥輪對上述按壓輥輪送出而移動；及

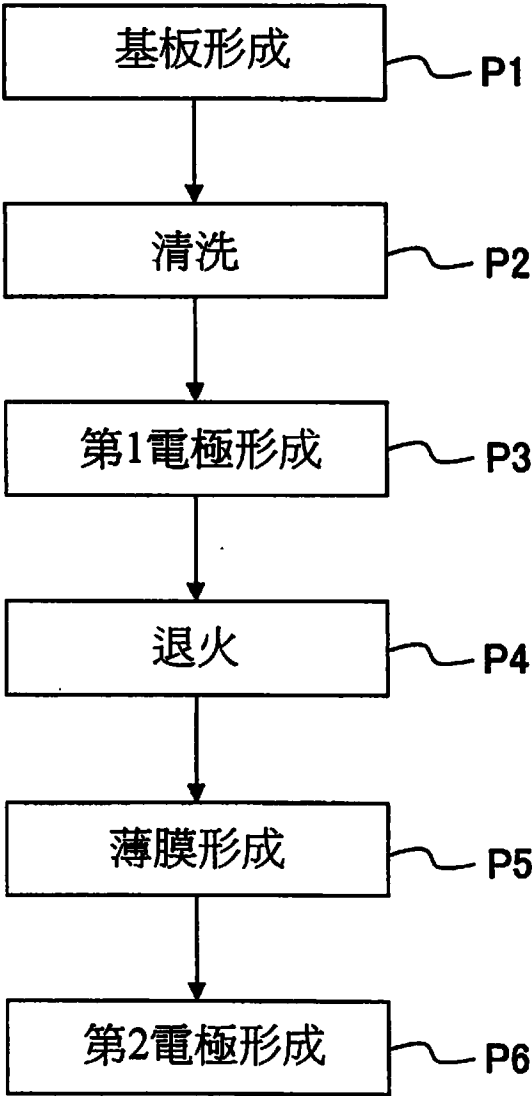
將上述剝離之上述長條薄膜狀模具以模具捲取輥輪捲取的步驟。

16.根據申請專利範圍第 15 項之裝置的製造方法，其中在於上述清洗步驟，進行超音波清洗，毛刷清洗及 UV/O₃ 清洗之至少一種。

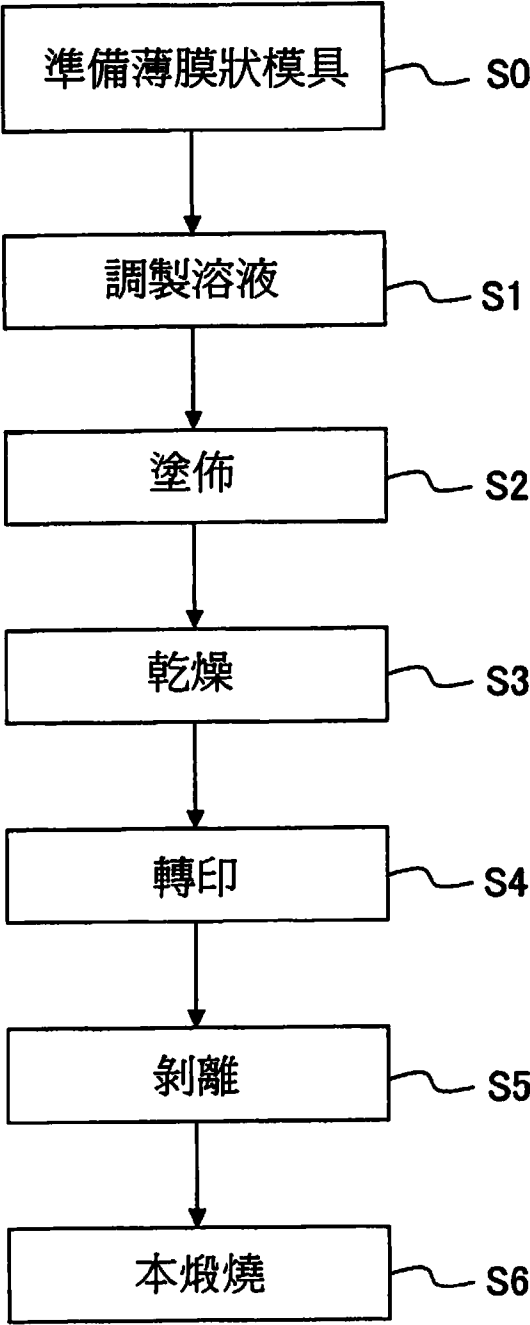
17.根據申請專利範圍第 15 項之裝置的製造方法，其中上述第 1 電極的圖樣形成，係使用酸或鹼性溶劑進行者，其包含：第 1 電極層的形成、抗蝕劑塗佈，曝光及顯影、第 1 電極層的蝕刻及抗蝕劑的剝離。

- 18.根據申請專利範圍第 15 項之裝置的製造方法，其中上述退火處理的溫度為 $160^{\circ}\text{C} \sim 360^{\circ}\text{C}$ 。
- 19.根據申請專利範圍第 15 項之裝置的製造方法，其中上述裝置係有機 EL 元件，第 1 電極係透明電極，上述薄膜包含有機層，第 2 電極為金屬電極。
- 20.根據申請專利範圍第 15 項之裝置的製造方法，上述裝置係太陽能電池，第 1 電極係透明電極，上述薄膜包含半導體層，第 2 電極為金屬電極。
- 21.根據申請專利範圍第 15 項之裝置的製造方法，其中形成於上述光學基板之上述凹凸圖樣，係用於光的繞射或散射的不規則的凹凸圖樣，凹凸的平均間距可在 $100 \sim 1500\text{nm}$ 的範圍，凹凸的深度分佈的平均值可在 $20 \sim 200\text{nm}$ 的範圍。
- 22.根據申請專利範圍第 15 項之裝置的製造方法，其中上述基板係玻璃基板，上述溶膠凝膠材料亦可包含二氧化矽前驅物。
- 23.根據申請專利範圍第 15 項之裝置的製造方法，其中在上述硬化的步驟中，以 300°C 以上本煅燒上述溶膠凝膠材料。

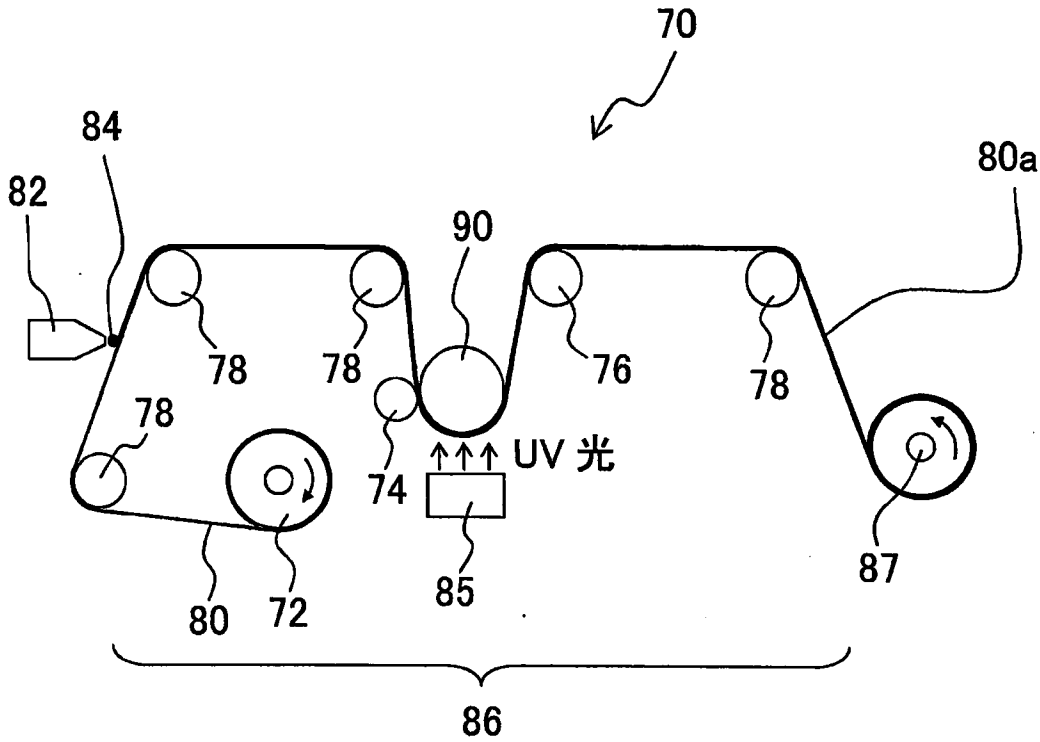
圖式



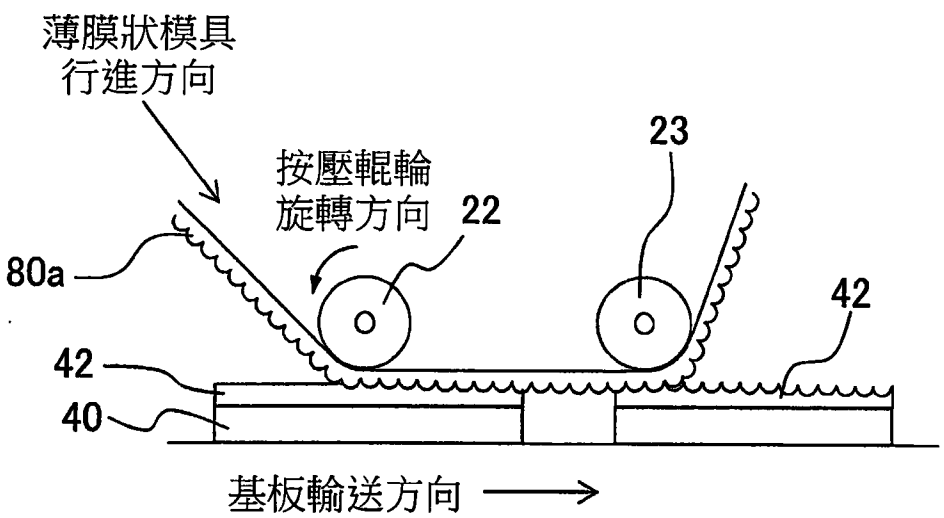
第1圖



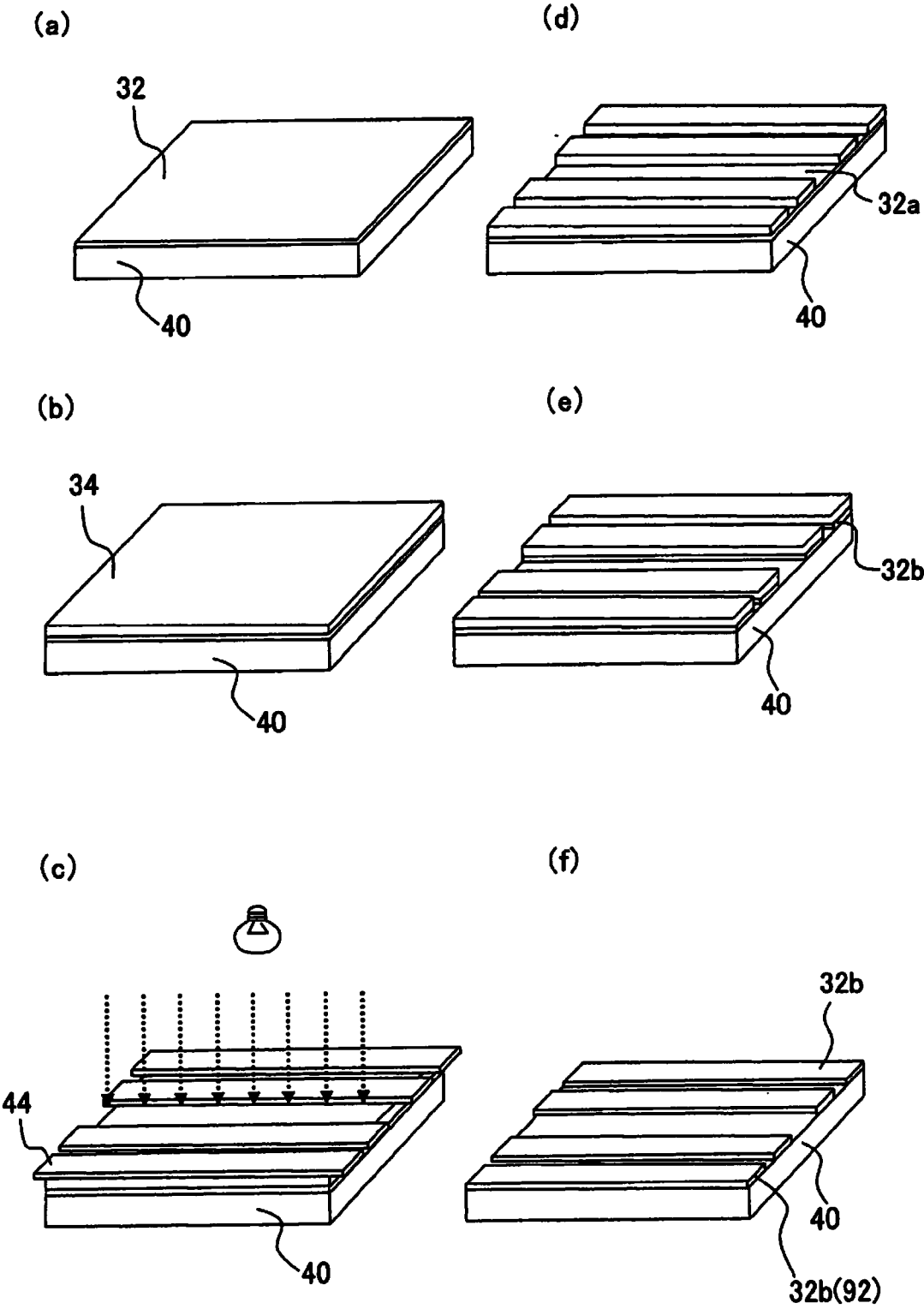
第2圖



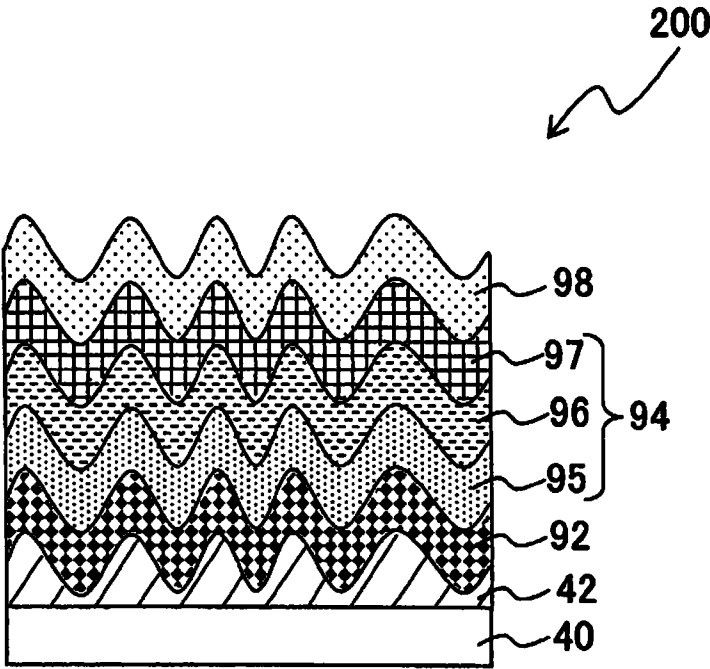
第3圖



第4圖



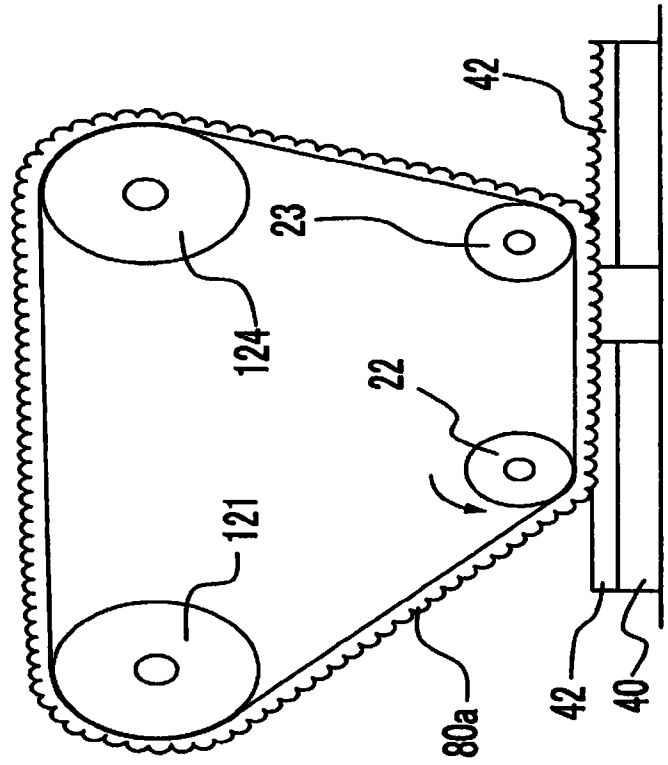
第5圖



第6圖

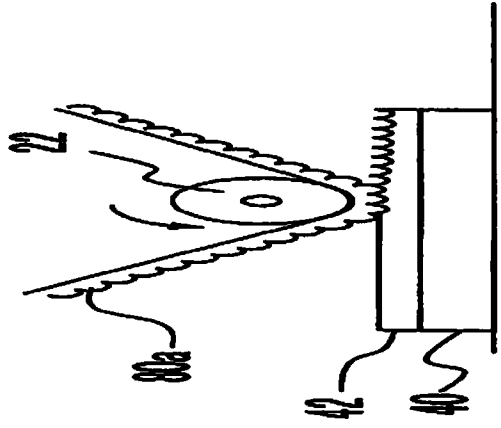
•
•

←— 薄膜模具行進方向



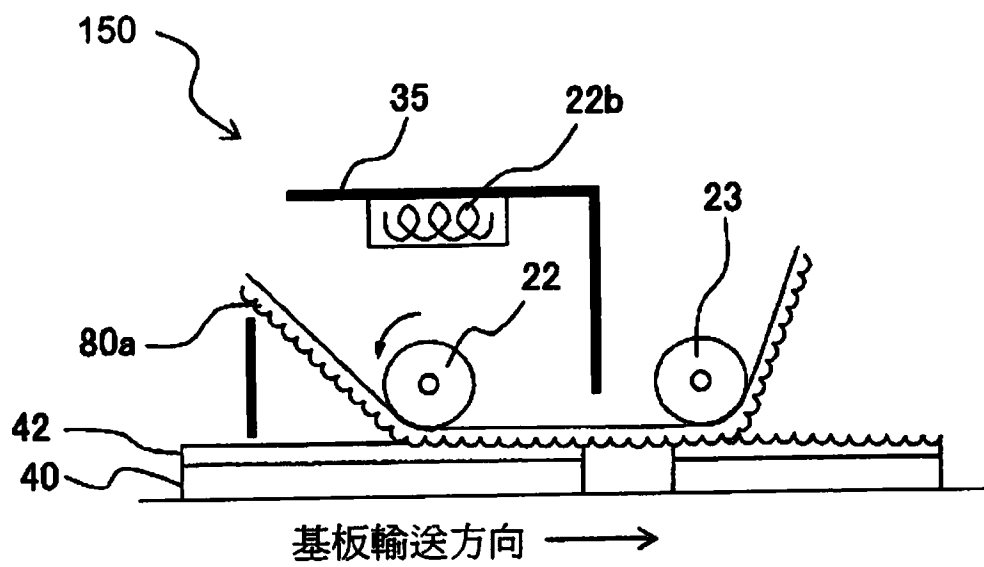
基板輸送方向 →

第9圖

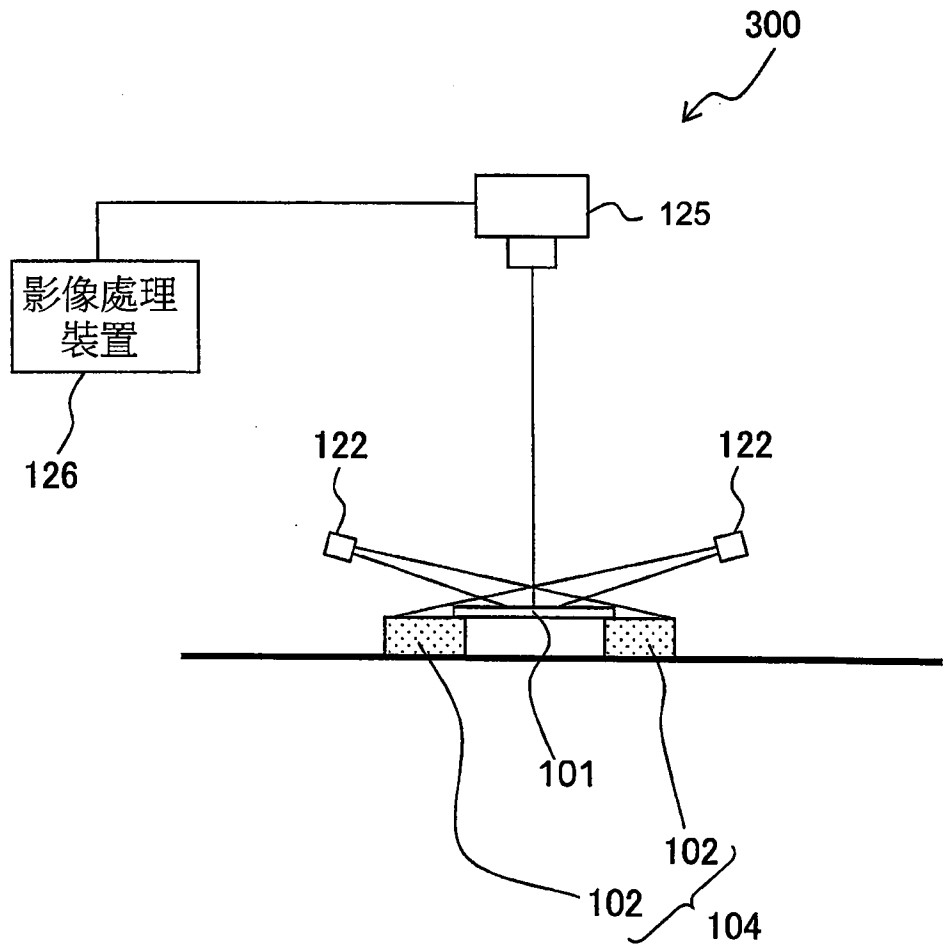


基板輸送方向 →

第8圖



第10圖



第11圖