

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 10 月 7 日(07.10.2010)

PCT

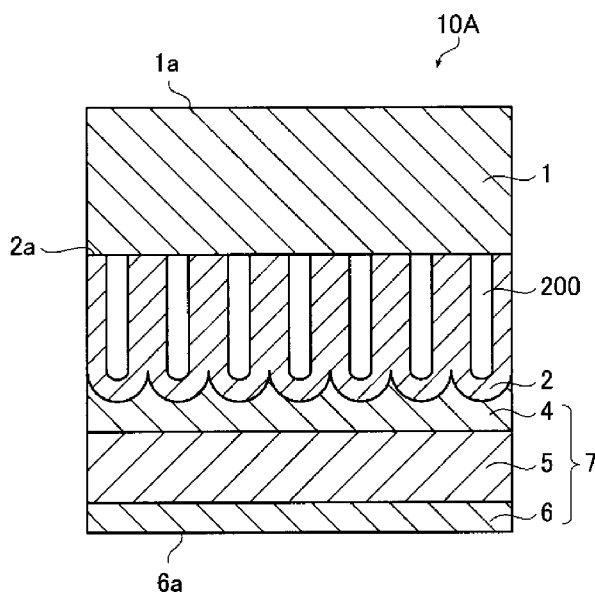
(10) 国際公開番号
WO 2010/113593 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/02 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053675
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 5 日(05.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-084464 2009 年 3 月 31 日(31.03.2009) JP
特願 2009-084690 2009 年 3 月 31 日(31.03.2009) JP
特願 2009-094753 2009 年 4 月 9 日(09.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畠中 優介 (HATANAKA Yusuke) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 堀田 吉則 (HOTTA Yoshinori) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 1 2 番 5 号 早川トナカイビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIGHT EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 発光素子

【図1】



(57) Abstract: Provided is a light emitting element wherein the brightness is satisfactorily uniform; the light extraction efficiency is excellent; and the selective region for light wavelengths in which the scattering of light occurs is large. The light emitting element is comprised of a light emitting portion and a microscopic structure, and is characterized in that the microscopic structure has a surface parallel with a light emitting surface of the light emitting element; and micropores having an average pore diameter of 5 to 1,000 nm, an average pore density of 1×10^6 to 1×10^{10} pores/mm², and an occupancy of 50% or more, or a plurality of columnar portions having an average maximum diameter of 5 to 1,000 nm, a density of 1×10^6 to 1×10^{10} pieces/mm², and an occupancy of 50% or more, are formed in the surface parallel with the light emitting surface of the light emitting element.

(57) 要約: 輝度の均一性に優れ光取り出し効率が良く、且つ、光散乱を生じさせる光波長の選択領域が広い発光素子の提供。本発明は、発光部、および、微細構造体を具備する発光素子であって、前記微細構造体が、前記発光素子の発光面と平行する面を有し、該発光素子の発光面と平行する面には、平均開孔径が5～1000nmで、平均ポア密度が1

$\times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ 個/mm²で、規則化度が50%以上となるマイクロポア、若しくは、平均最大直径が5～1000nmで、密度が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ 個/mm²で、規則化度が50%以上となる複数の柱状部が形成されていることを特長とする発光素子を提供する。

明 細 書

発明の名称：発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、ＬＥＤ素子や有機エレクトロルミネッセンス素子のような、エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子に代表される発光素子に関する。

背景技術

[0002] ＬＥＤ素子や有機ＥＬ素子のようなＥＬ素子に代表される発光素子においては、光の取り出し効率を高めるために、素子内部に回折格子を形成する手法が提案されている（例えば、特許文献１等参照）。

これは、素子内部の導波光が、回折格子により回折されて素子外部に取り出されることにより、回折格子を設けない場合と比較して、光取り出し効率が向上するものである。

[0003] しかしながら、このような回折格子を発光素子の内部に形成する場合、半導体の微細加工に用いられるフォトリソグラフィ工程等によって、発光素子の内部に微細な凹凸パターンを形成することになるが、回折格子の構成要素である微細な凹凸パターンのピッチが１μｍ程度以下になると高価な露光装置や複雑なプロセスが必要となり、製造コストが非常に高くなるという問題がある。

[0004] また、発光素子内部に、透明なマトリックス中に、マトリックスとは屈折率の異なる微粒子を分散させた光拡散層を設け、素子内部の導波光を抑制して光取り出し効率を高める手法が提案されている（例えば、特許文献２等参照）。

これは、発光部で発光した光が、マトリックス中にランダムに配置した微粒子により散乱され、素子内部の導波光が抑制されるものである。

[0005] しかしながら、マトリックス中にランダムに配列した微粒子により、発光層で基板垂直方向に発光した光も様々な方向に散乱されるため、正面輝度が著しく低下してしまうという問題が生じる。

[0006] こうした問題を改善するため、光拡散層として、凹凸を有する回折格子層を利用することで、輝度の均一性を低下させることなく、光取り出し効率を向上させる方法が提案されている（例えば、特許文献3等参照）。

しかしながら、光取り出し効率は向上するものの、デバイス面内の均一性についての改良が望まれているほか、実際に回折格子層のみで、様々な波長を散乱させるためには、波長選択領域が狭いといった問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平11-283751号公報

特許文献2：特開平6-151061号公報

特許文献3：特開2006-190573号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明は、より輝度の均一性に優れ光取り出し効率が良く、且つ、光散乱を生じさせる光波長の選択領域が広い、発光素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定の平均開孔径、平均ポア密度および規則化度を満たすマイクロポアを有する微細構造体、または、特定の平均最大直径、密度および規則化度を満たす柱状部を有する微細構造体を、回折格子部若しくは光散乱層として用いることで、より輝度の均一性に優れ光取り出し効率が良く、かつ、光散乱を生じさせる光波長の選択領域が広くなることを見出した。

更に、本発明者は上記の微細構造体に別素材を混入させることで、光散乱を生じさせる光波長の選択領域が広くなることを見出した。

本発明者は、これらの知見に基づいて、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、以下の（1）～（14）を提供する。

[0010] (1) 発光部、および、微細構造体を具備する発光素子であって、

上記微細構造体が、上記発光素子の発光面と平行する面を有し、該発光素子の発光面と平行する面には、平均開孔径が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ で、平均ポア密度が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \text{ 個/mm}^2$ で、下記式 (i) により定義される規則化度が50%以上となるマイクロポアが形成されていることを特長とする発光素子。

$$\text{規則化度 (\%)} = B / A \times 100 \quad (\text{i})$$

上記式 (i) 中、Aは、測定範囲におけるマイクロポアの全数を表す。Bは、一のマイクロポアの重心を中心とし、他のマイクロポアの縁に内接する最も半径が短い円を描いた場合に、その円の内部に上記一のマイクロポア以外のマイクロポアの重心を6個含むことになる上記一のマイクロポアの測定範囲における数を表す。

[0011] (2) 上記微細構造体が、マイクロポアを有するアルミニウム陽極酸化皮膜であることを特徴とする、上記 (1) に記載の発光素子。

[0012] (3) 発光部、および、該発光部上に隣接して設けられる微細構造体を具備する発光素子であって、

上記微細構造体が、上記発光部と上記微細構造体とが接する上記発光部の表面に対して略垂直方向に林立した複数の柱状部を有し、

上記柱状部の平均最大直径が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ で、密度が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \text{ 個/mm}^2$ で、下記式 (ii) により定義される規則化度が50%以上となる発光素子。

$$\text{規則化度 (\%)} = D / C \times 100 \quad (\text{ii})$$

上記式 (ii) 中、Cは、測定範囲における柱状部の全数を表す。Dは、一の柱状部の重心を中心とし、他の柱状部の縁に内接する最も半径が短い円を描いた場合に、その円の内部に上記一の柱状部以外の柱状部の重心を6個含むことになる上記一の柱状部の測定範囲における数を表す。

[0013] (4) 上記微細構造体の素材が、導電性透明素材である上記 (3) に記載の発光素子。

[0014] (5) 上記導電性透明素材が、酸化インジウム錫である上記(4)に記載の発光素子。

[0015] (6) 上記微細構造体の厚さが、 $0.05 \sim 150 \mu\text{m}$ である上記(1)～(5)のいずれかに記載の発光素子。

[0016] (7) 前記発光部が、電場を加えると発光する発光層が第1の電極および第2の電極により挟持されてなる、エレクトロルミネッセンス(EL)素子の発光部である、上記(1)～(6)のいずれかに記載の発光素子。

発明の効果

[0017] 以下に説明するように、本発明によれば、より輝度の均一性に優れ光取り出し効率が良く、且つ、光散乱を生じさせる光波長の選択領域が広い発光素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1] 図1は、本発明の発光素子の第1実施形態の模式図である。

[図2] 図2は、本発明の発光素子の第2実施形態の模式図である。

[図3] 図3は、マイクロポアの規則化度を算出する方法の説明図である。

[図4] 図4は、柱状部の規則化度を算出する方法の説明図である。

[図5] 図5は、アルミニウム基板および該アルミニウム基板上に形成される陽極酸化皮膜の模式的な端面図である。

[図6] 図6は、マイクロポアを有する微細構造体の好適例である、アルミニウム陽極酸化膜の部分断面図である。

[図7] 図7は、実施例1において、アルミニウム基板を溶解して除去した後のアルミニウム陽極酸化皮膜の表面写真(倍率10000倍)である。

[図8] 図8は、実施例3で製造する発光素子の製造過程を模式的に示した断面図である。

[図9] 図9は、柱状部の密度を計算するための説明図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明の発光素子について詳細に説明する。

本発明の発光素子の第1実施形態は、発光部、および、微細構造体を具備

する発光素子であって、

前記微細構造体が、前記発光素子の発光面と平行する面を有し、該発光素子の発光面と平行する面には、平均開孔径が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ で、平均ポア密度が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \text{ 個/mm}^2$ で、下記式 (i) により定義される規則化度が50%以上となるマイクロポアが形成されていることを特長とする。

$$\text{規則化度 (\%)} = B / A \times 100 \quad (\text{i})$$

前記式 (i) 中、Aは、測定範囲におけるマイクロポアの全数を表す。Bは、一のマイクロポアの重心を中心とし、他のマイクロポアの縁に内接する最も半径が短い円を描いた場合に、その円の内部に前記一のマイクロポア以外のマイクロポアの重心を6個含むことになる前記一のマイクロポアの測定範囲における数を表す。

[0020] 一方、本発明の発光素子の第2実施形態は、第1の電極、発光層および第2の電極をこの順に設けてなる発光部と、上記発光部上に隣接して設けられる微細構造体とを具備し、

上記微細構造体が、上記発光部と上記微細構造体とが接する上記発光部の表面に対して略垂直方向に林立した複数の柱状部を有し、

上記柱状部の平均最大直径が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ で、密度が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \text{ 個/mm}^2$ で、式 (ii) により定義される規則化度が50%以上となる発光素子である。

$$\text{規則化度 (\%)} = D / C \times 100 \quad (\text{ii})$$

上記式 (ii) 中、Cは、測定範囲における柱状部の全数を表す。Dは、一の柱状部の重心を中心とし、他の柱状部の縁に内接する最も半径が短い円を描いた場合に、その円の内部に上記一の柱状部以外の柱状部の重心を6個含むことになる上記一の柱状部の測定範囲における数を表す。

[0021] 図1は本発明の発光素子の第1実施形態の模式図であり、図2は本発明の発光素子の第2実施形態の模式図である。図1の発光素子10Aおよび図2の発光素子10Bは、EL素子として示されている。なお、ここで言うEL

素子とは、電場を加えることで発光する形式の発光素子を広く含み、有機ＥＬ素子、無機ＥＬ素子のような真性ＥＬ素子以外にＬＥＤ素子のような注入型のＥＬ素子も含む。

[0022] 図１、２に示されるように、本発明の第１実施形態の発光素子１０Ａおよび本発明の第２実施形態の発光素子１０Ｂでは、基板１、微細構造体２、３、および、発光部７がこの順に設けられている。図１、２における発光部７は、電場を加えると発光する発光層５が、第１の電極４、および、第２の電極６により挟持されてなる、ＥＬ素子の発光部の典型的な構造である。

[0023] 図１に示す発光素子１０Ａにおいて、微細構造体２は回折格子部または光散乱層として機能するために、発光面１ａと平行する面２ａにマイクロポア２００が形成されている。

一方、図２に示す発光素子１０Ｂにおいて、微細構造体３は、回折格子部または光散乱層として機能するために、少なくとも、発光部７と微細構造体３とが接する発光部７の表面に対して略垂直方向に林立した複数の柱状部３ａが形成されている。なお、本発明においては、微細構造体３は、柱状部３ａの保持を容易とする観点から、図２に示すように、膜状部３ｂを有していてもよい。また、複数の柱状部３ａ間に存在する空隙部２１０は、空隙のままであってもよいが、空隙充填媒質により充填されていてもよい。

[0024] 図１、２に示す発光素子１０Ａ、１０Ｂがボトムエミッション型の発光素子である場合、微細構造体２は透過型の回折格子部、または、透過型の光散乱層として機能し、発光層５から発せられた光は、微細構造体２、３および基板１を通過して外部に放出される。したがって、図中上側の基板１の表面１ａが発光面となる。

[0025] 一方、図１、２に示す発光素子１０Ａ、１０Ｂがトップエミッション型の発光素子である場合、微細構造体２、３は反射型の回折格子部、または、反射型の光散乱層として機能し、発光層５から発せられた光は、微細構造体２、３で反射されてから発光部７を通過して外部に放出される。したがって、図中下側の第２の電極６の表面６ａが発光面となる。

[0026] したがって、図 1, 2 に示す発光素子 10A, 10B は、使用する微細構造体 2, 3 の光学特性、すなわち、発光層 5 から発せられた光を透過するものであるか、または、発光層 5 から発せられた光を反射するものであるかによって、ボトムエミッション型の発光素子、または、トップエミッション型の発光素子のいずれとしても構成することができる。

[0027] 図 1, 2 に示す発光素子 10A, 10B は、基板 1 上に微細構造体 2, 3 および発光部 7 が順次積層された構造であるが、これに限定されず、基板 1、微細構造体 2, 3 および発光部 7 以外の構成要素を含むものであってもよい。このような他の構成要素の具体例としては、基板 1 と微細構造体 2, 3 との間、および／または、微細構造体 2, 3 と発光部 7 との間に随意に形成される保護層等の機能膜が挙げられる。

[0028] また、図 1, 2 に示す発光素子 10A, 10B は、基板 1 上に微細構造体 2, 3 および発光部 7 が順次積層された構造であるが、本発明の発光素子において必須の構成要素は発光部および微細構造体である。

したがって、基板なしでも発光素子としての機能を発揮できる場合、基板を有しなくてもよい。この場合、発光素子は微細構造体 2, 3 と、発光部 7 とが積層された構造となる。

この場合において、微細構造体 2, 3 が透過型の回折格子部または透過型の光散乱層として機能する場合は、発光層 5 から発せられた光は、微細構造体 2, 3 を通過して外部に放出されるため、発光部 7 と反対側の微細構造体 2, 3 の外部に露出した表面（マイクロポア 200 が形成された面 2a、または、微細構造体 3 の凹凸面）が発光素子の発光面となる。

一方、微細構造体 2, 3 が反射型の回折格子部または反射型の光散乱層として機能する場合は、発光層 5 から発せられた光は、微細構造体 2, 3 で反射されてから発光部 7 を通過して外部に放出される。したがって、図中下側の第 2 の電極 6 の表面 6a が発光面となる。

[0029] また、図 1, 2 に示す発光素子 10A, 10B は、基板 1 上に微細構造体 2, 3 および発光部 7 が順次積層された構造であるが、発光素子における基

板、微細構造体および発光部の順序はこれに限定されず、例えば、基板上に発光部および微細構造体が順次積層された構造であってもよい。このような構造の発光素子についても、使用する微細構造体の光学特性に応じて、ボトムエミッション型の発光素子、または、トップエミッション型の発光素子のいずれとしても構成することができる。

微細構造体 2、3 が透過型の回折格子部または透過型の光散乱層として機能する場合、発光層から発せられた光は、微細構造体を通過して外部に放出されるので、トップエミッション型の発光素子となる。この場合、微細構造体の外部に露出した表面（微細構造体 2 のマイクロポア 200 が形成された面 2a、または、微細構造体 3 の凹凸面）が発光素子の発光面となる。

一方、微細構造体 2、3 が反射型の回折格子部、または、反射型の光散乱層として機能する場合、発光層から発せられた光は、微細構造体で反射されてから発光部、および、基板を通過して外部に放出されるので、ボトムエミッション型の発光素子となる。この場合、基板の外部に露出した表面が発光素子の発光面となる。

[0030] 以下、本発明の発光素子の第 1 実施形態および第 2 実施形態の各構成要素について説明する。

[基板]

基板 1 に要求される物性は、発光素子 10A、10B がボトムエミッション型の発光素子であるか、または、トップエミッション型の発光素子であるかによって異なる。

ボトムエミッション型の発光素子の場合、発光層 5 から発せられた光が、微細構造体 2、3、および、基板 1 を通過して外部に放出されるため、基板 1 には、ガラス基板等、発光層 5 から発せられた光を透過する材料を用いる必要がある。なお、基板 1 の厚さは、意図した透光性を発揮することができる限り特に限定されない。

一方、トップエミッション型の発光素子の場合、基板 1 には透光性は要求されないので、任意の材料で基板 1 を構成することができる。トップエミッ

ション型の発光素子の基板 1 の具体例としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板、半導体基板等が挙げられる。基板 1 の厚さは特に限定されない。

[0031] [発光部]

図 1, 2 に示す発光部 7 は、電場を加えると発光する発光層 5 が、第 1 の電極 4、および、第 2 の電極 6 により挟持されてなる EL 素子の発光部である。上述したように、本明細書における EL 素子は、電場を加えることで発光する形式の発光素子を広く含み、有機 EL 素子、無機 EL 素子のような真性 EL 素子以外に LED 素子のような注入型の EL 素子も含む。したがって、発光層 5 は、LED 素子のような注入型の EL 素子の発光層として構成してもよく、有機 EL 素子または無機 EL 素子のような真性 EL 素子の発光層として構成してもよい。

[0032] 第 1 の電極 5 および第 2 の電極 7 のうちの一方は陽極であり、他方は陰極である。

図 1 に示す発光素子 10 がボトムエミッション型の発光素子の場合、第 1 の電極 4 および第 2 の電極 6 のうち、発光面 1 a 側に設けられる第 1 の電極 4 は、発光層 5 から発せられた光を透過する必要がある。一方、図 1 に示す発光素子 10 がトップエミッション型の発光素子の場合、第 1 の電極 5 および第 2 の電極 7 の両方が、発光層 5 から発せられた光を透過する必要がある。

これら第 1 の電極 5 および第 2 の電極 7 の厚さは、電極としての本来の機能が発現される厚さであれば特に限定されず、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。

[0033] なお、図 1, 2 に示す発光素子 10 A, 10 B は EL 素子であるが、本発明の発光素子は EL 素子に限定されず、EL 以外の発光素子であってもよい。但し、本発明の発光素子では、マイクロポア 200 を有する微細構造体 2、または、柱状部 3 a を有する微細構造体 3 が、光透過型または光反射型の回折格子部もしくは光散乱層として機能することから、直進性のない散乱光

を有する発光素子であることが好ましい。

なお、ＥＬ素子以外の発光素子として構成する場合、その発光素子に応じた発光部の構造となる。

[0034] 以下、発光素子がボトムエミッション型の有機ＥＬ素子の場合について、各部の構成をさらに詳細に説明する。

[0035] (基板)

基板１としては、発光層５から発せられた光を散乱又は減衰させない基板であることが好ましい。その具体例としては、ジルコニア安定化イットリウム（ＹＳＺ）、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、およびポリ（クロロトリフルオロエチレン）等の有機材料が挙げられる。

例えば、基板としてガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合には、シリカなどのバリアコートを実施したものを使用することが好ましい。有機材料の場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

[0036] 基板１の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子（有機ＥＬ素子）の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、基板の形状としては、板状であることが好ましい。基板の構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、２以上の部材で形成されていてもよい。

[0037] 基板１は、無色透明であっても、有色透明であってもよいが、発光層５から発せられた光を散乱又は減衰等させることがない点で、無色透明であることが好ましい。

[0038] 基板１には、その表面又は裏面に透湿防止層（ガスバリア層）を設けるこ

とができる。

透湿防止層（ガスバリア層）の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物が好適に用いられる。透湿防止層（ガスバリア層）は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。

熱可塑性の材料製の基板を用いる場合には、更に必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

[0039] （陽極）

陽極は、通常、発光層 5 に正孔を供給する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子（有機 EL 素子）の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

上述したように、ボトムエミッション型の発光素子の場合、第 1 の電極 4 および第 2 の電極 6 のうち、発光面 1 a 側に設けられる第 1 の電極 4 は、発光層 5 から発せられた光を透過する必要があることから透明電極として形成されるが、通常は陽極が該透明電極として設けられる。

[0040] 陽極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、又はこれらの混合物が好適に挙げられる。陽極材料の具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーピングした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらと ITO との積層物などが挙げられる。この中で好ましいのは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からは ITO が好ましい。

[0041] 陽極は、例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマ CVD 法等の化学的方式などの中から、陽極を構成する材料との適性

を考慮して適宜選択した方法に従って、基板上に形成することができる。例えば、陽極の材料として、ITOを選択する場合には、陽極の形成は、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って行うことができる。

[0042] 陽極の形成位置としては特に制限はなく、発光素子（有機EL素子）の用途、目的に応じて適宜選択することができる。但し、上述したように、発光面1a側に設けられる第1の電極4を陽極として形成するのが好ましい。陽極は、発光層5における一方の表面全体を覆うように形成してもよいし、該表面の一部を覆うように形成していてもよい。

[0043] なお、陽極を形成する際のパターニングとしては、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

[0044] 陽極の厚みとしては、陽極を構成する材料により適宜選択することができる、一概に規定することはできないが、通常、10nm～50μm程度であり、50nm～20μmが好ましい。

[0045] 陽極の抵抗値としては、 $10^3\Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^2\Omega/\square$ 以下がより好ましい。陽極が透明電極の場合、無色透明であっても、有色透明であってもよい。発光面1a側に形成される第1の電極4の場合、発光層5で発せられた光の透過率が、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。

[0046] なお、透明な陽極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊（1999）に詳述があり、ここに記載される事項を本発明に適用することができる。耐熱性の低いプラスチック製の基板を用いる場合は、ITO又はIZOを使用し、150℃以下の低温で成膜した透明陽極が好ましい。

[0047] （陰極）

陰極は、通常、発光層5に電子を注入する電極としての機能を有していれ

ばよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子（有機EL素子）の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

[0048] 陰極を構成する材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられる。具体例としてはアルカリ金属（たとえば、Li、Na、K、Cs等）、アルカリ土類金属（たとえばMg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－銀合金、インジウム、およびイットルビウム等の希土類金属などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上を好適に併用することができる。

[0049] これらの中でも、陰極を構成する材料としては、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。

アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、若しくは、アルミニウムと0.01質量%～10質量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金、または、これらの混合物（例えば、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金など）をいう。

[0050] なお、陰極の材料については、特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報に詳述されており、これらの公報に記載の材料は、本発明においても適用することができる。

[0051] 陰極の抵抗値としては、 $10^3\Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^2\Omega/\square$ 以下がより好ましい。

[0052] 陰極の形成方法については、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式などの中から、前記した陰極を構成する材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って形成することができる。例

例えば、陰極の材料として、金属等を選択する場合には、その１種又は２種以上を同時又は順次にスパッタ法等に従って行うことができる。

[0053] 陰極を形成するに際してのパターニングは、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングによって行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングによって行ってもよく、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法によって行ってもよい。

[0054] 陰極形成位置は特に制限はなく、発光素子（有機ＥＬ素子）の用途、目的に応じて適宜選択することができる。

但し、上述したように、発光面１a側に設けられる第１の電極４を陽極として形成するのが好ましいことから、第２の電極６を陰極として形成することが好ましい。陰極は、発光層５における一方の表面全体を覆うように形成してもよいし、該表面の一部を覆うように形成していてもよい。

[0055] 陰極と発光層との間に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物、酸化物等による誘電体層を０．１nm～５nmの厚みで挿入してもよい。この誘電体層は、一種の電子注入層と見ることもできる。誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

[0056] 陰極の厚みは、陰極を構成する材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常１０nm～５μm程度であり、５０nm～１μmが好ましい。

また、陰極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な陰極は、陰極の材料を１nm～１０nmの厚さに薄く成膜し、更にITOやIZO等の透明な導電性材料を積層することにより形成することができる。

[0057] （発光層）

発光層５を有機ＥＬ素子の発光層とする場合、該発光層５は、活性層を含む一層以上の有機化合物層が積層された構造とすることができる。活性層とは、正孔と電子とが結合する領域を指し、該領域で正孔と電子とが結合する

ことによって発光を生じる。発光層 5 は、活性層以外の層を含んでもよく、例えば、正孔と電荷との結合効率を向上させるため、正孔輸送層および電子輸送層の少なくとも一方を含んでもよい。この場合、正孔輸送層は活性層と陽極との間に挿入され、電子輸送層は活性層と陰極との間に挿入される。活性層、正孔輸送層、および電子輸送層の材質は特に限定されず、有機 EL 素子において通常用いられる活性層材料、正孔輸送材料、あるいは電子輸送材料であれば任意の材料を用いることができる。

[0058] 発光層 5 の構成としては、陽極側から、正孔輸送層、活性層、電子輸送層の順に積層されている態様が好ましい。更に、正孔輸送層と陽極との間に正孔注入層、及び／又は活性層と電子輸送層との間に、電子輸送性中間層を有する。また、活性層と正孔輸送層との間に正孔輸送性中間層を、同様に陰極と電子輸送層との間に電子注入層を設けても良い。

尚、各層は複数の二次層に分かれていてもよい。

[0059] 発光層 5 を構成する各層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、転写法、印刷法、塗布法、インクジェット法、およびスプレー法等いずれによっても好適に形成することができる。

[0060] 活性層は、発光材料のみで構成されていても良く、ホスト材料と発光性ドーパントの混合層とした構成でも良い。発光性ドーパントは蛍光発光材料でも燐光発光材料であっても良く、2 種以上であっても良い。ホスト材料は電荷輸送材料であることが好ましい。ホスト材料は 1 種であっても 2 種以上であっても良く、例えば、電子輸送性のホスト材料とホール輸送性のホスト材料を混合した構成が挙げられる。さらに、活性層中に電荷輸送性を有さず、発光しない材料を含んでも良い。

また、活性層は 1 層であっても 2 層以上であってもよく、それぞれの層が異なる発光色で発光してもよい。

[0061] 発光性ドーパントとしては、燐光性発光材料、蛍光性発光材料等いずれもドーパントとして用いることができる。

[0062] 活性層は、色純度を向上させるためや発光波長領域を広げるために 2 種類

以上の発光性ドーパントを含有することができる。発光性ドーパントは、更にホスト化合物との間で、 $1.2\text{ eV} > \Delta I_p > 0.2\text{ eV}$ 、及び／又は $1.2\text{ eV} > \Delta E_a > 0.2\text{ eV}$ の関係を満たすドーパントであることが駆動耐久性の観点で好ましい。

[0063] 《燐光発光性ドーパント》

燐光性の発光性ドーパントとしては、一般に、遷移金属原子又はランタノイド原子を含む錯体を挙げることができる。

例えば、該遷移金属原子としては、特に限定されないが、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、金、銀、銅、及び白金が挙げられ、より好ましくは、レニウム、イリジウム、及び白金であり、更に好ましくはイリジウム、白金である。

ランタノイド原子としては、例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、およびルテシウムが挙げられる。これらのランタノイド原子の中でも、ネオジウム、ユーロピウム、及びガドリニウムが好ましい。

[0064] 錯体の配位子としては、例えば、G. Wilkinson等著, Comprehensive Coordination Chemistry, Pergamon Press社1987年発行、H. Yersin著, 「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社1987年発行、山本明夫著「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社1982年発行等に記載の配位子などが挙げられる。

[0065] 具体的な配位子としては、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、芳香族炭素環配位子（例えば、好ましくは炭素数5～30、より好ましくは炭素数6～30、さらに好ましくは炭素数6～20であり、特に好ましくは炭素数6～12であり、シクロペンタジエニルアニオン、ベンゼンアニオン、またはナフチルアニオンなど）、含窒素ヘテロ環配位子（例え

ば、好ましくは炭素数5～30、より好ましくは炭素数6～30、さらに好ましくは炭素数6～20であり、特に好ましくは炭素数6～12であり、フェニルピリジン、ベンゾキノリン、キノリノール、ビピリジル、またはフェナントロリンなど)、ジケトン配位子(例えば、アセチルアセトンなど)、カルボン酸配位子(例えば、好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、さらに好ましくは炭素数2～16であり、酢酸配位子など)、アルコラト配位子(例えば、好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数6～20であり、フェノラト配位子など)、シリルオキシ配位子(例えば、好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは炭素数3～20であり、例えば、トリメチルシリルオキシ配位子、ジメチル-tert-ブチルシリルオキシ配位子、トリフェニルシリルオキシ配位子など)、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、シアノ配位子、リン配位子(好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは炭素数3～20、特に好ましくは炭素数6～20であり、例えば、トリフェニルフォスフィン配位子など)、チオラト配位子(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数6～20、例えば、フェニルチオラト配位子など)、フォスフィンオキシド配位子(好ましくは炭素数3～30、より好ましくは炭素数8～30、さらに好ましくは炭素数18～30、例えば、トリフェニルフォスフィンオキシド配位子など)であり、より好ましくは、含窒素ヘテロ環配位子である。

[0066] 上記錯体は、化合物中に遷移金属原子を一つ有してもよいし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であってもよい。異種の金属原子を同時に含有していてもよい。

[0067] 燐光性の発光性ドーパントの具体例としては、例えば、米国特許第6303238号明細書、米国特許第6097147号明細書、国際公開第00/57676号パンフレット、国際公開第00/70655号パンフレット、国際公開第01/08230号パンフレット、国際公開第01/39234

号パンフレット、国際公開第01/41512号パンフレット、国際公開第02/02714号パンフレット、国際公開第02/15645A1、国際公開第02/44189号パンフレット、国際公開第05/19373号パンフレット、特開2001-247859号公報、特開2002-302671号公報、特開2002-117978号公報、特開2003-133074号公報、特開2002-235076号公報、特開2003-123982号公報、特開2002-170684号公報、欧州特許第1211257号明細書、特開2002-226495号公報、特開2002-234894号公報、特開2001-247859号公報、特開2001-298470号公報、特開2002-173674号公報、特開2002-203678号公報、特開2002-203679号公報、特開2004-357791号公報、特開2006-256999号公報、特開2007-19462号公報、特開2007-84635号公報、特開2007-96259号公報等の特許文献に記載の燐光発光化合物などが挙げられ、中でも、更に好ましい燐光性の発光性ドーパントとしては、I r 錯体、P t 錯体、C u 錯体、R e 錯体、W 錯体、R h 錯体、R u 錯体、P d 錯体、O s 錯体、E u 錯体、T b 錯体、G d 錯体、D y 錯体、およびC e 錯体が挙げられる。特に好ましくは、I r 錯体、P t 錯体、またはR e 錯体であり、中でも金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含むI r 錯体、P t 錯体、またはR e 錯体が好ましい。更に、発光効率、駆動耐久性、色度等の観点で、3座以上の多座配位子を含むI r 錯体、P t 錯体、またはR e 錯体が特に好ましい。

[0068] 《蛍光発光性ドーパント》

蛍光性の発光性ドーパントとしては、一般には、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ピラン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリ

ジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、縮合多環芳香族化合物（アントラセン、フェナントロリン、ピレン、ペリレン、ルブレン、またはペンタセンなど）、8-キノリノールの金属錯体、ピロメテン錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン、およびこれらの誘導体などを挙げることができる。

[0069] 活性層中の発光性ドーパントは、活性層中に一般的に活性層を形成する全化合物質量に対して、0.1質量%～50質量%含有されるが、耐久性、外部量子効率の観点から1質量%～50質量%含有されることが好ましく、2質量%～40質量%含有されることがより好ましい。

[0070] 活性層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、2nm～500nmであるのが好ましく、中でも、外部量子効率の観点で、3nm～200nmであるのがより好ましく、5nm～100nmであるのが更に好ましい。

[0071] <ホスト材料>

ホスト材料としては、正孔輸送性に優れる正孔輸送性ホスト材料（正孔輸送性ホストと記載する場合がある）及び電子輸送性に優れる電子輸送性ホスト化合物（電子輸送性ホストと記載する場合がある）を用いることができる。

[0072] 《正孔輸送性ホスト》

正孔輸送性ホストとしては、具体的には、例えば、以下の材料を挙げることができる。

ピロール、インドール、カルバゾール、アザインドール、アザカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、イミダゾール、チオフェン、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級

アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、及び、それらの誘導体等が挙げられる。

好ましくは、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、芳香族第三級アミン化合物、チオフェン誘導体であり、より好ましくは、分子内にカルバゾール基を有するものが好ましい。特に、t-ブチル置換カルバゾール基を有する化合物が好ましい。

[0073] 《電子輸送性ホスト》

活性層内の電子輸送性ホストとしては、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、電子親和力 E_a が2.5 eV以上3.5 eV以下であることが好ましく、2.6 eV以上3.4 eV以下であることがより好ましく、2.8 eV以上3.3 eV以下であることが更に好ましい。また、耐久性向上、駆動電圧低下の観点から、イオン化ポテンシャル I_p が5.7 eV以上7.5 eV以下であることが好ましく、5.8 eV以上7.0 eV以下であることがより好ましく、5.9 eV以上6.5 eV以下であることが更に好ましい。

[0074] このような電子輸送性ホストとしては、具体的には、例えば、以下の材料を挙げることができる。

ピリジン、ピリミジン、トリアジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フッ素置換芳香族化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、およびそれらの誘導体（他の環と縮合環を形成してもよい）、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等を挙げることができる。

[0075] 電子輸送性ホストとして好ましくは、金属錯体、アゾール誘導体（ベンズイミダゾール誘導体、イミダゾピリジン誘導体等）、アジン誘導体（ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体等）であり、中でも、本発明においては耐久性の点から金属錯体が好ましい。金属錯体は金属に配位する少なくとも1つの窒素原子または酸素原子または硫黄原子を有する配位子をもつ金属錯体がより好ましい。

金属錯体中の金属イオンは特に限定されないが、好ましくはベリリウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、インジウムイオン、錫イオン、白金イオン、またはパラジウムイオンであり、より好ましくはベリリウムイオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、亜鉛イオン、白金イオン、またはパラジウムイオンであり、更に好ましくはアルミニウムイオン、亜鉛イオン、またはパラジウムイオンである。

[0076] 金属錯体中に含まれる配位子としては種々の公知の配位子が有るが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、Springer-Verlag社、H. Yersin著、1987年発行、「有機金属化学—基礎と応用—」、裳華房社、山本明夫著、1982年発行等に記載の配位子が挙げられる。

[0077] 配位子として、好ましくは含窒素ヘテロ環配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数3～15であり、単座配位子であっても2座以上の配位子であっても良い。好ましくは2座以上6座以下の配位子である。また、2座以上6座以下の配位子と単座の混合配位子も好ましい。

配位子としては、例えばアジン配位子（例えば、ピリジン配位子、ビピリジル配位子、ターピリジン配位子などが挙げられる。）、ヒドロキシフェニルアゾール配位子（例えば、ヒドロキシフェニルベンズイミダゾール配位子、ヒドロキシフェニルベンズオキサゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミ

ダゾール配位子、ヒドロキシフェニルイミダゾピリジン配位子などが挙げられる。）、アルコキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリーールオキシ配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ、2, 4, 6-トリメチルフェニルオキシ、4-ビフェニルオキシなどが挙げられる。）、ヘテロアリーールオキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、およびキノリルオキシなどが挙げられる。）、アルキルチオ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリーールチオ配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、ヘテロアリーールチオ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、および2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。）、シロキシ配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数3～25、特に好ましくは炭素数6～20であり、例えば、トリフェニルシロキシ基、トリエトキシシロキシ基、およびトリイソプロピルシロキシ基などが挙げられる。）、芳香族炭化水素アニオン配位子（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～25、特に好ましくは炭素数6～20であり、例えばフェニルアニオン、ナフチルアニオン、およびアントラニルアニオンなどが挙げられる。）、芳香族ヘテロ環アニオン配位子（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数2～25、特に好ましくは炭素数2～20であり、例えばピロールアニオン、ピラゾールアニオン、ピラゾー

ルアニオン、トリアゾールアニオン、オキサゾールアニオン、ベンゾオキサゾールアニオン、チアゾールアニオン、ベンゾチアゾールアニオン、チオフエンアニオン、およびベンゾチオフエンアニオンなどが挙げられる。）、インドレニンアニオン配位子などが挙げられ、好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリールオキシ配位子、ヘテロアリールオキシ基、またはシロキシ配位子であり、更に好ましくは含窒素ヘテロ環配位子、アリールオキシ配位子、シロキシ配位子、芳香族炭化水素アニオン配位子、または芳香族ヘテロ環アニオン配位子である。

[0078] 金属錯体である電子輸送性ホストの例としては、例えば特開2002-235076号公報、特開2004-214179号公報、特開2004-221062号公報、特開2004-221065号公報、特開2004-221068号公報、特開2004-327313号公報等に記載の化合物が挙げられる。

[0079] 活性層において、ホスト材料の三重項最低励起準位（T1）が、燐光発光材料のT1より高いことが色純度、発光効率、駆動耐久性の点で好ましい。

[0080] また、ホスト化合物の含有量は、特に限定されるものではないが、発光効率、駆動電圧の観点から、活性層を形成する全化合物質量に対して15質量%以上95質量%以下であることが好ましい。

[0081] （正孔注入層、正孔輸送層）

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極又は陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。これらの層に用いる正孔注入材料、正孔輸送材料は、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

具体的には、ピロール誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルア

ミン化合物、芳香族ジメチリジン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、チオフェン誘導体、有機シラン誘導体、カーボン等を含有する層であることが好ましい。

[0082] 有機EL素子の正孔注入層あるいは正孔輸送層には、電子受容性ドーパントを含有させることができる。正孔注入層、あるいは正孔輸送層に導入する電子受容性ドーパントとしては、電子受容性で有機化合物を酸化する性質を有すれば、無機化合物でも有機化合物でも使用できる。

具体的には、無機化合物は塩化第二鉄や塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、五塩化アンチモンなどのハロゲン化金属、五酸化バナジウム、および三酸化モリブデンなどの金属酸化物などが挙げられる。

[0083] 有機化合物の場合は、置換基としてニトロ基、ハロゲン、シアノ基、トリフルオロメチル基などを有する化合物、キノン系化合物、酸無水物系化合物、フラーレンC60などを好適に用いることができる。この他にも、特開平6-212153号公報、特開平11-111463号公報、特開平11-251067号公報、特開2000-196140号公報、特開2000-286054号公報、特開2000-315580号公報、特開2001-102175号公報、特開2001-160493号公報、特開2002-252085号公報、特開2002-56985号公報、特開2003-157981号公報、特開2003-217862号公報、特開2003-229278号公報、特開2004-342614号公報、特開2005-72012号公報、特開2005-166637号公報、特開2005-209643号公報等の公報に記載の化合物を好適に用いることが出来る。

[0084] このうちヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、p-フルオラニル、p-クロラニル、p-ブロマニル、p-ベンゾキノン、2,6-ジクロロベンゾキノン、2,5-ジクロロベンゾキノン、1,2,4,5-テトラシアノベンゼン、1,4-ジシアノテトラフルオロベンゼン、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン、p-ジニト

ロベンゼン、*m*-ジニトロベンゼン、*o*-ジニトロベンゼン、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジクロロナフトキノン、1, 3-ジニトロナフタレン、1, 5-ジニトロナフタレン、9, 10-アントラキノン、1, 3, 6, 8-テトラニトロカルバゾール、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 3, 5, 6-テトラシアノピリジン、またはC60が好ましく、ヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、*p*-フルオラニル、*p*-クロラニル、*p*-ブロマニル、2, 6-ジクロロベンゾキノン、2, 5-ジクロロベンゾキノン、2, 3-ジクロロナフトキノン、1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノベンゾキノン、または2, 3, 5, 6-テトラシアノピリジンがより好ましく、テトラフルオロテトラシアノキノジメタンが特に好ましい。

[0085] これらの電子受容性ドーパントは、単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。電子受容性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、正孔輸送層材料に対して0.01質量%~50質量%であることが好ましく、0.05質量%~20質量%であることが更に好ましく、0.1質量%~10質量%であることが特に好ましい。

[0086] 正孔注入層、正孔輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々500nm以下であることが好ましい。

正孔輸送層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。また、正孔注入層の厚さとしては、0.1nm~200nmであるのが好ましく、0.5nm~100nmであるのがより好ましく、1nm~100nmであるのが更に好ましい。

正孔注入層、正孔輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0087] (電子注入層、電子輸送層)

電子注入層、電子輸送層は、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。これらの層に用いる電子注入材料、電子輸送材料は低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

具体的には、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、フタラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、トリアジン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、シロールに代表される有機シラン誘導体、等を含有する層であることが好ましい。

[0088] 有機EL素子の電子注入層あるいは電子輸送層には、電子供与性ドーパントを含有させることができる。電子注入層、あるいは電子輸送層に導入される電子供与性ドーパントとしては、電子供与性で有機化合物を還元する性質を有していればよく、Liなどのアルカリ金属、Mgなどのアルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属や還元性有機化合物などが好適に用いられる。金属としては、特に仕事関数が4.2 eV以下の金属が好適に使用でき、具体的には、Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Cs、La、Sm、Gd、およびYbなどが挙げられる。また、還元性有機化合物としては、例えば、含窒素化合物、含硫黄化合物、含リン化合物などが挙げられる。

この他にも、特開平6-212153号公報、特開2000-196140号公報、特開2003-68468号公報、特開2003-229278号公報、特開2004-342614号公報等の公報に記載の材料を用いることが出来る。

[0089] これらの電子供与性ドーパントは、単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。電子供与性ドーパントの使用量は、材料の種類によって異なるが、電子輸送層材料に対して0.1質量%~99質量%であることが好ましく、1.0質量%~80質量%であることが更に好ましく、2.0質量%~70質量%であることが特に好ましい。

[0090] 電子注入層、電子輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々500nm以下であることが好ましい。

電子輸送層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。また、電子注入層の厚さとしては、0.1nm~200nmであるのが好ましく、0.2nm~100nmであるのがより好ましく、0.5nm~50nmであるのが更に好ましい。

電子注入層、電子輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0091] (正孔ブロック層)

正孔ブロック層は、陽極側から活性層に輸送された正孔が、陰極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。活性層と陰極側で隣接する有機化合物層として、正孔ブロック層を設けることができる。

正孔ブロック層を構成する化合物の例としては、BAIq等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、BCP等のフェナントロリン誘導体、等が挙げられる。

正孔ブロック層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。

正孔ブロック層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0092] (電子ブロック層)

電子ブロック層は、陰極側から活性層に輸送された電子が、陽極側に通ることを防止する機能を有する層である。活性層と陽極側で隣接する有機化合物層として、電子ブロック層を設けることができる。電子ブロック層を構成する化合物の例としては、例えば前述の正孔輸送材料として挙げたものが適用できる。

電子ブロック層の厚さとしては、1 nm～500 nmであるのが好ましく、5 nm～200 nmであるのがより好ましく、10 nm～100 nmであるのが更に好ましい。

正孔ブロック層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0093] 発光効率を向上させるため、複数の活性層の間に電荷発生層が設けた構成としてもよい。ここで、電荷発生層とは、電界印加時に電荷（正孔及び電子）を発生する機能を有すると共に、発生した電荷を電荷発生層と隣接する層に注入させる機能を有する層である。

[0094] 電荷発生層を形成する材料は、上記の機能を有する材料であれば何でもよく、単一化合物で形成されていても、複数の化合物で形成されていてもよい。

具体的には、導電性を有するものであっても、ドーパされた有機層のように半導電性を有するものであっても、また、電気絶縁性を有するものであってもよく、特開平11-329748号公報、特開2003-272860号公報、特開2004-39617号公報に記載の材料が挙げられる。

更に具体的には、ITO、IZO（インジウム亜鉛酸化物）などの透明導電材料、C60等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等などの導電性有機物、Ca、Ag、Al、Mg：Ag合金、Al：Li合金、Mg：Li合金などの金属材料、正孔伝導性材料、電

子伝導性材料、及びそれらを混合させたものを用いてもよい。

正孔伝導性材料としては、例えば2-TNATA、NPDなどの正孔輸送有機材料にF4-TCNQ、TCNQ、FeCl₃などの電子求引性を有する酸化剤をドーピングさせたものや、P型導電性高分子、P型半導体などが挙げられ、前記電子伝導性材料は電子輸送有機材料に4.0 eV未満の仕事関数を有する金属もしくは金属化合物をドーピングしたものや、N型導電性高分子、N型半導体などが挙げられる。N型半導体としては、N型Si、N型CdS、N型ZnSなどが挙げられ、P型半導体としては、P型Si、P型CdTe、P型CuOなどが挙げられる。

また、電荷発生層として、V₂O₅などの電気絶縁性材料を用いることもできる。

[0095] 電荷発生層は、単層でも複数積層させたものでもよい。複数積層させた構造としては、透明伝導材料や金属材料などの導電性を有する材料と正孔伝導性材料、または、電子伝導性材料を積層させた構造、上記の正孔伝導性材料と電子伝導性材料を積層させた構造の層などが挙げられる。

[0096] 電荷発生層は、一般に、可視光の透過率が50%以上になるよう、膜厚・材料を選択することが好ましい。また膜厚は、特に限定されるものではないが、0.5 nm~200 nmが好ましく、1 nm~100 nmがより好ましく、3 nm~50 nmがさらに好ましく、5 nm~30 nmが特に好ましい。

電荷発生層の形成方法は、特に限定されるものではなく、前述した活性層等の有機化合物層の形成方法を用いることができる。

[0097] 電荷発生層は二層以上の活性層間に形成するが、電荷発生層の陽極側および陰極側には、隣接する層に電荷を注入する機能を有する材料を含んでいても良い。陽極側に隣接する層への電子の注入性を上げるため、例えば、BaO、SrO、Li₂O、LiCl、LiF、MgF₂、MgO、又はCaF₂などの電子注入性化合物を電荷発生層の陽極側に積層させてもよい。

以上で挙げられた内容以外にも、特開2003-45676号公報、米国

特許第6337492号明細書、米国特許第6107734号明細書、米国特許第6872472号明細書等の記載を元にして、電荷発生層の材料を選択することができる。

[0098] (駆動)

有機EL素子は、陽極と陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2ボルト～15ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。

有機EL素子の駆動方法については、特開平2-148687号公報、特開平6-301355号公報、特開平5-29080号公報、特開平7-134558号公報、特開平8-234685号公報、特開平8-241047号公報の各公報、特許第2784615号明細書、米国特許第5828429号明細書、米国特許第6023308号明細書の各明細書等に記載の駆動方法を適用することができる。

[0099] [微細構造体2]

微細構造体2は、発光素子の発光面（図1に示す発光素子10Aがボトムエミッション型の発光素子の場合は1a、図1に示す発光素子10Aがトップエミッション型の発光素子の場合は6a）と平行する面2aを有し、該発光素子の発光面と平行する面2aにはマイクロポア200が形成されている。

ここで、該面2aにおけるマイクロポア200の平均開孔径は5～1000nmであり、該面2aにおけるマイクロポア200の平均ポア密度は $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ 個/mm²である。また、マイクロポア200について、下記式(i)により定義される規則化度は50%以上である。

$$\text{規則化度 (\%)} = B / A \times 100 \quad (i)$$

式(i)中、Aは、測定範囲におけるマイクロポアの全数を表す。Bは、一のマイクロポアの重心を中心とし、他のマイクロポアの縁に内接する最も半径が短い円を描いた場合に、その円の内部に前記一のマイクロポア以外のマイクロポアの重心を6個含むことになる一のマイクロポアの測定範囲にお

ける数を表す。

[0100] ここで、図3は、マイクロポアの規則化度を算出する方法の説明図である。図2を用いて、上記式(i)をより具体的に説明する。

図3(A)に示されるマイクロポア101は、マイクロポア101の重心を中心とし、他のマイクロポアの縁に内接する最も半径が短い円103(マイクロポア102に内接している。)を描いた場合に、円103の内部にマイクロポア101以外のマイクロポアの重心を6個含んでいる。したがって、マイクロポア101は、Bに算入される。

図3(B)に示されるマイクロポア104は、マイクロポア104の重心を中心とし、他のマイクロポアの縁に内接する最も半径が短い円106(マイクロポア105に内接している。)を描いた場合に、円106の内部にマイクロポア104以外のマイクロポアの重心を5個含んでいる。したがって、マイクロポア104は、Bに算入されない。

また、図3(B)に示されるマイクロポア107は、マイクロポア107の重心を中心とし、他のマイクロポアの縁に内接する最も半径が短い円109(マイクロポア108に内接している。)を描いた場合に、円109の内部にマイクロポア107以外のマイクロポアの重心を7個含んでいる。したがって、マイクロポア107は、Bに算入されない。

[0101] 微細構造体2は、発光素子10Aの発光面(1aまたは6a)と平行する面2aに、上記の平均開孔径、平均ポア密度および規則化度を満たすマイクロポア200が形成されていることにより、発光層5から発せられた光に対する、光透過型または光反射型の回折格子部もしくは光散乱層として機能する。これにより、発光層5から発せられた光の取り出し効率が向上する。回折格子部または光散乱層として機能する微細構造体2は、規則性の高いマイクロポアが密に形成されていることから、発光面方向の輝度の均一性に優れており、発光面方向の輝度に濃淡が生じることがない。

[0102] 上記した回折格子部または光散乱層としての機能を効果的に発揮するためには、上記マイクロポア200の平均開孔径は、10~800nmであるの

が好ましく、 $15 \sim 500 \text{ nm}$ であるのがより好ましい。

同様に、上記マイクロポア200の平均ポア密度は、 $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^9$ 個/ mm^2 であるのが好ましく、 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^9$ 個/ mm^2 であるのがより好ましい。

同様に、上記マイクロポア200の規則化度は、60%以上であるのが好ましく、70%以上であるのがより好ましい。

[0103] また、微細構造体が回折格子部として機能する場合、マイクロポアの隣接中心点間距離として定義される、回折格子部の凹凸の周期が下記を満たすことが好ましい。

発光素子内部の導波光は、導波層（図1に示す発光素子10Aの場合、微細構造体2）の幅、隣接するクラッド層（図1に示す発光素子10Aの場合、第1の電極4）および導波層の屈折率、導波光波長などのパラメータによって特徴付けられることが知られている。真空中の導波光波長を λ 、導波層の屈折率を n 、 m 次の導波光の反射角度を θ_m 、回折格子部の凹凸周期を Λ 、 v を整数とすると、凹凸周期 Λ が下記数式（iii）で表わされる場合に、導波光は発光面に対して垂直方向に回折される。

$$\Lambda = v \cdot \lambda / n \cdot \sin \theta_m \quad (\text{iii})$$

[0104] そのため、上記数式（iii）で表わされる関係を満たすような周期で凹凸が形成された回折格子（本発明の場合、隣接中心点間距離が上記数式（iii）で表わされる関係を満たすようにマイクロポアが形成された微細構造体）は、従来発光素子内部を導波していた光を発光面に対して垂直方向に回折することが可能であり、回折された光は外部に放射されるようになる。特に v の値が -1 のとき、すなわち -1 次回折光が垂直方向に発生するように周期を決定するのがよい。これは -1 次回折効率が、その他の次数の回折効率に比べて大きく、光取り出し効率の増加率が最も顕著になるためである。

[0105] 微細構造体2の厚みは、 $0.05 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.10 \sim 100 \mu\text{m}$ であるのがより好ましく、 $0.20 \sim 50 \mu\text{m}$ であるのが特に好ましい。

微細構造体2の厚みが $150\mu\text{m}$ 超だと、透過型の回折格子部、または、透過型の光散乱層として機能させる場合に、光透過性自体が低下するので好ましくない。一方、微細構造体2の厚みが、 $0.05\mu\text{m}$ 未満だと、微細構造体の強度が損なわれるので好ましくない。

[0106] 微細構造体2は、上記の平均開孔径、平均ポア密度および規則化度を満たすマイクロポア200をその表面に有するものである限り特に限定されないが、陽極酸化により金属表面がその金属の酸化物の皮膜で覆われる特性を有するバルブ金属起因の素材に陽極酸化処理を施すことにより得られる陽極酸化皮膜、より具体的には、該バルブ金属製またはその合金製の基板に陽極酸化処理を施すことにより得られる陽極酸化皮膜が、上記の平均開孔径、平均ポア密度および規則化度を満たすマイクロポアをその表面に有する微細構造体を形成するうえで好ましい。該バルブ金属の具体例としては、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス、アンチモン等が挙げられる。

これらのうち、陽極酸化皮膜の表面に形成されるマイクロポアの規則性、より具体的には、該マイクロポアのポア配列の規則性に優れることから、アルミニウム基材に陽極酸化処理を施すことにより得られるアルミニウム陽極酸化皮膜が好ましい。なお、アルミニウム陽極酸化皮膜は透明な膜であることで、得られる微細構造体は透過型の回折格子部、または、透過型の光散乱層として機能する。

[0107] [微細構造体3]

微細構造体3は、発光部と微細構造体とが接する発光部の表面に対して略垂直方向に林立した複数の柱状部3aを有するものであり、上述したように、柱状部3aの保持を容易とする観点から、膜状部3bを有していてもよい。

また、微細構造体3は、その平面（柱状部3aの上面および発光部との界面）が、発光素子の発光面（図2に示す発光素子10Bがボトムエミッション型の発光素子の場合は1a、図2に示す発光素子10Bがトップエミッシ

ョン型の発光素子の場合は6 a) と実質的に平行となるように設けられる。

[0108] 本発明においては、柱状部3 aが林立する角度は、発光部と微細構造体とが接する発光部の表面に対して略垂直方向である。

ここで、略垂直方向とは、光取り出し効率の観点から90度±5度程度であるのが好ましい。

[0109] また、本発明においては、柱状部3 aは、その平均最大直径が5～1000 nmで、密度が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ 個/mm²で、下記式(i i)により定義される規則化度が50%以上となるように設けられる。

$$\text{規則化度 (\%)} = D / C \times 100 \quad (\text{i i})$$

上記式(i i)中、Cは、測定範囲における柱状部の全数を表す。Dは、一の柱状部の重心を中心とし、他の柱状部の縁に内接する最も半径が短い円を描いた場合に、その円の内部に上記一の柱状部以外の柱状部の重心を6個含むことになる上記一の柱状部の測定範囲における数を表す。

[0110] ここで、図4は、柱状部の規則化度を算出する方法の説明図である。図4を用いて、上記式(i i)をより具体的に説明する。

図4(A)に示される柱状部301は、柱状部301の重心を中心とし、他の柱状部の縁に内接する最も半径が短い円303(柱状部302に内接している。)を描いた場合に、円303の内部に柱状部301以外の柱状部の重心を6個含んでいる。したがって、柱状部301は、Dに算入される。

図4(B)に示される柱状部304は、柱状部304の重心を中心とし、他の柱状部の縁に内接する最も半径が短い円306(柱状部305に内接している。)を描いた場合に、円306の内部に柱状部304以外の柱状部の重心を5個含んでいる。したがって、柱状部304は、Dに算入されない。

また、図4(B)に示される柱状部307は、柱状部307の重心を中心とし、他の柱状部の縁に内接する最も半径が短い円309(柱状部308に内接している。)を描いた場合に、円309の内部に柱状部307以外の柱状部の重心を7個含んでいる。したがって、柱状部307は、Dに算入されない。

[0111] 微細構造体 3 は、上記の平均最大直径、密度および規則化度を満たす柱状部 3 a が形成されていることにより、発光層 5 から発せられた光に対する、光透過型または光反射型の回折格子部もしくは光散乱層として機能する。

これにより、発光層 5 から発せられた光の取り出し効率が向上する。回折格子部または光散乱層として機能する微細構造体 3 は、規則性の高い柱状部が密に形成されていることから、発光面方向の輝度の均一性に優れており、発光面方向の輝度に濃淡が生じることがない。

[0112] また、微細構造体 3 が回折格子部または光散乱層としての機能を効果的に発揮するためには、上記柱状部の平均最大直径は $10 \sim 800 \text{ nm}$ であるのが好ましく、 $15 \sim 500 \text{ nm}$ であるのがより好ましい。

同様に、上記柱状部の密度は、 $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^9 \text{ 個/mm}^2$ であるのが好ましく、 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^9 \text{ 個/mm}^2$ であるのがより好ましい。

同様に、上記柱状部の規則化度は、70%以上であるのが好ましい。

[0113] また、微細構造体 3 が回折格子部として機能する場合、柱状部の隣接中心点間距離として定義される回折格子部の凹凸の周期が、マイクロポア 200 を有する微細構造体 2 に関して、マイクロポアの隣接中心点間距離として定義される回折格子部の凹凸の周期について記載したのと同様の条件を満たすことが好ましい。

[0114] また、微細構造体 3 の厚みの好適範囲については、マイクロポア 200 を有する微細構造体 2 の厚みの好適範囲について記載したのと同様である。

[0115] 微細構造体 3 は、上述した平均直径、密度および規則化度を満たす柱状部を有するものであれば、その素材は特に限定されないが、第 1 の電極 4 と隣接する観点から、第 1 の電極 4 と同素材であることが好ましく、具体的には、アンチモンやフッ素などをドーピングした酸化錫 (ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫 (ITO)、酸化亜鉛インジウム (IZO) 等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、ニッケル等の金属；上記導電性金属酸化物と上記金属との混合物または積層物；ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロー

ル等の有機導電性材料；等が挙げられる。

これらのうち、導電性金属酸化物であるのが好ましく、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からはITOが好ましい。

[0116] 微細構造体3の製造方法は特に限定されないが、ナノオーダーでの柱状部を形成させる観点から、同じくナノオーダーで格子状に孔を配列する素材を鋳型として、形状を転写する方法が好ましい。また、鋳型としては、ナノオーダーの孔を簡便に作成できる観点から、アルミニウム基材を陽極酸化して形成されるマイクロポアを有する陽極酸化皮膜を使用するのがより好ましい。

具体的には、アルミニウム基材を陽極酸化する陽極酸化処理、上記陽極酸化処理の後に、上記陽極酸化により生じたマイクロポアによる孔を貫通化する貫通化処理、および、上記貫通化処理の後に、貫通化した孔の内部に上記微細構造体を形成する素材を充填する充填処理と、上記充填処理の後に上記陽極酸化皮膜を除去する除去処理を具備する方法等が挙げられる。

[0117] [空隙部210]

図2に示す発光素子1Bにおいて、複数の柱状部3a間に存在する空隙部210は、空隙のままであってもよいが、空隙充填媒質により充填されていてもよい。

空隙充填媒質は、透明性を有し、微細構造体3と屈折率が異なるものであれば特に限定されない。例えば、微細構造体3との屈折率差が0.10以上である媒質が好ましく、具体的には、微細構造体3の素材がITO（屈折率：2.12）である場合は、酸化亜鉛（屈折率：1.98）等が挙げられる。

また、発光部7からの光を受けて蛍光発光する蛍光色素を空隙部210に充填することで、発光部7からの紫外光を吸収し可視光領域の発光量を向上させることもできる。ここで、空隙部210に充填する蛍光色素については、後述する微細構造体2への蛍光色素の混入についての記載を参考にすることができる。

[0118] 〔アルミニウム陽極酸化皮膜の作成〕

上述したように、マイクロポア 200 を有する微細構造体 2 には、アルミニウム基材を陽極酸化して形成されるマイクロポアを有する陽極酸化皮膜を使用することが好ましい。

また、微細構造体 3 を製造する際に柱状部 3 a を形成するための鋳型としては、アルミニウム基材を陽極酸化して形成されるマイクロポアを有する陽極酸化皮膜を使用することが好ましい。

以下、微細構造体 2 および微細構造体 3 の製造に好適なアルミニウム陽極酸化皮膜の作成について説明する。

[0119] <アルミニウム基材>

アルミニウム基材は特に限定されず、その具体例としては、純アルミニウム材；アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金材；低純度のアルミニウム（例えば、リサイクル材料）に高純度アルミニウムを蒸着させた基材；シリコンウエハ、石英、ガラス等の表面に蒸着、スパッタ等の方法により高純度アルミニウムを被覆させた基材；アルミニウムをラミネートした樹脂基材；等が挙げられる。

ここで、アルミニウム基材の形状は特に限定されず、ブロック形状や異型材であってもよいが、陽極酸化後に溶解または剥離する観点から、板材であるのが好ましい。以下の説明においては、アルミニウム基板を用いた場合を説明する。

[0120] アルミニウム基板に対して後述する陽極酸化処理を施す場合、陽極酸化処理を施す表面は、アルミニウムの純度が高い方が好ましい。具体的には、アルミニウム純度が、99.5 質量%以上であるのが好ましく、99.9 質量%以上であるのがより好ましく、99.99 質量%以上であるのが更に好ましい。

特に、アルミニウム純度が上記範囲であると、陽極酸化処理を施して形成されるアルミニウム陽極酸化皮膜の表面に形成されるマイクロポアのポア配列の規則性が十分となり、該アルミニウム陽極酸化皮膜をマイクロポア 20

0を有する微細構造体2として使用した場合に、より具体的には、微細構造体2を発光素子の透過型の回折格子部、または、透過型の光散乱層として使用した場合に、該発光素子の輝度の均一性が向上する観点から好ましい。また、該アルミニウム陽極酸化皮膜を柱状部3aを形成するための鋳型として製造された微細構造体3を発光素子の透過型の回折格子部、または、透過型の光散乱層として使用した場合に、該発光素子の輝度の均一性が向上する観点から好ましい。

[0121] なお、アルミニウム基板に対して後述する陽極酸化処理を施す場合、陽極酸化処理を施す表面は、あらかじめ脱脂処理および鏡面仕上げ処理が施されるのが好ましく、特に、ポア配列の規則性を向上させる観点から、熱処理が施されるのが好ましい。

[0122] <熱処理>

熱処理を施す場合は、200～350℃で30秒～2分程度施すのが好ましい。具体的には、例えば、アルミニウム基板を加熱オーブンに入れる方法等が挙げられる。

このような熱処理を施すことにより、陽極酸化皮膜の表面に形成されるマイクロポアの配列の規則性が向上する。

また、熱処理後のアルミニウム基板は、急速に冷却するのが好ましい。冷却する方法としては、例えば、水等に直接投入する方法等が挙げられる。

[0123] <脱脂処理>

脱脂処理は、酸、アルカリ、有機溶剤等を用いて、アルミニウム基板表面に付着した、ほこり、脂、樹脂等の有機成分等を溶解させて除去し、有機成分を原因とする後述の各処理における欠陥の発生を防止することを目的として行われる。

[0124] 脱脂処理としては、具体的には、例えば、各種アルコール（例えば、メタノール等）、各種ケトン（例えば、メチルエチルケトン等）、ベンジン、揮発油等の有機溶剤を常温でアルミニウム基板表面に接触させる方法（有機溶剤法）；石けん、中性洗剤等の界面活性剤を含有する液を常温から80℃ま

での温度でアルミニウム基板表面に接触させ、その後、水洗する方法（界面活性剤法）；濃度 $10 \sim 200 \text{ g/L}$ の硫酸水溶液を常温から 70°C までの温度でアルミニウム基板表面に $30 \sim 80$ 秒間接触させ、その後、水洗する方法；濃度 $5 \sim 20 \text{ g/L}$ の水酸化ナトリウム水溶液を常温でアルミニウム基板表面に 30 秒間程度接触させつつ、アルミニウム基板表面を陰極にして電流密度 $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ の直流電流を流して電解し、その後、濃度 $100 \sim 500 \text{ g/L}$ の硝酸水溶液を接触させて中和する方法；各種公知の陽極酸化処理用電解液を常温で金属基板表面に接触させつつ、アルミニウム基板表面を陰極にして電流密度 $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ の直流電流を流して、または、交流電流を流して電解する方法；濃度 $10 \sim 200 \text{ g/L}$ のアルカリ水溶液を $40 \sim 50^\circ\text{C}$ でアルミニウム基板表面に $15 \sim 60$ 秒間接触させ、その後、濃度 $100 \sim 500 \text{ g/L}$ の硝酸水溶液を接触させて中和する方法；軽油、灯油等に界面活性剤、水等を混合させた乳化液を常温から 50°C までの温度でアルミニウム基板表面に接触させ、その後、水洗する方法（乳化脱脂法）；炭酸ナトリウム、リン酸塩類、界面活性剤等の混合液を常温から 50°C までの温度でアルミニウム基板表面に $30 \sim 180$ 秒間接触させ、その後、水洗する方法（リン酸塩法）；等が挙げられる。

[0125] これらのうち、アルミニウム基板表面の脂分を除去しうる一方で、アルミニウムの溶解がほとんど起こらない観点から、有機溶剤法、界面活性剤法、乳化脱脂法、リン酸塩法が好ましい。

[0126] また、脱脂処理には、従来公知の脱脂剤を用いることができる。具体的には、例えば、市販されている各種脱脂剤を所定の方法で用いることにより行うことができる。

[0127] <鏡面仕上げ処理>

鏡面仕上げ処理は、アルミニウム基板の表面の凹凸、例えば、アルミニウム基板の圧延時に発生した圧延筋等をなくして、電着法等による封孔処理の均一性や再現性を向上させるために行われる。

鏡面仕上げ処理は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ

る。例えば、機械研磨、化学研磨、電解研磨が挙げられる。

[0128] 機械研磨としては、例えば、各種市販の研磨布で研磨する方法、市販の各種研磨剤（例えば、ダイヤモンド、アルミナ）とバフとを組み合わせた方法等が挙げられる。具体的には、研磨剤を用いる場合、使用する研磨剤を粗い粒子から細かい粒子へと経時的に変更して行う方法が好適に例示される。この場合、最終的に用いる研磨剤としては、＃１５００のものが好ましい。これにより、光沢度を５０％以上（圧延アルミニウムである場合、その圧延方向および幅方向ともに５０％以上）とすることができる。

[0129] 化学研磨としては、例えば、「アルミニウムハンドブック」、第６版、（社）日本アルミニウム協会編、２００１年、p. １６４－１６５に記載されている各種の方法等が挙げられる。

また、リン酸－硝酸法、Alupol I 法、Alupol V 法、Alcoa R5 法、 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{---CH}_3\text{COOH---Cu}$ 法、 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{---HNO}_3\text{---CH}_3\text{COOH}$ 法が好適に挙げられる。中でも、リン酸－硝酸法、 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{---CH}_3\text{COOH---Cu}$ 法、 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{---HNO}_3\text{---CH}_3\text{COOH}$ 法が好ましい。

化学研磨により、光沢度を７０％以上（圧延アルミニウムである場合、その圧延方向および幅方向ともに７０％以上）とすることができる。

[0130] 電解研磨としては、例えば、「アルミニウムハンドブック」、第６版、（社）日本アルミニウム協会編、２００１年、p. １６４－１６５に記載されている各種の方法；米国特許第２７０８６５５号明細書に記載されている方法；「実務表面技術」、vol. 33, No. 3, 1986年、p. 32－38に記載されている方法；等が好適に挙げられる。

電解研磨により、光沢度を７０％以上（圧延アルミニウムである場合、その圧延方向および幅方向ともに７０％以上）とすることができる。

[0131] これらの方法は、適宜組み合わせて用いることができる。具体的には、例えば、研磨剤を粗い粒子から細かい粒子へと経時的に変更する機械研磨を施し、その後、電解研磨を施す方法が好適に挙げられる。

[0132] 鏡面仕上げ処理により、例えば、平均表面粗さ R_a 0. 1 μm 以下、光沢度

50%以上の表面を得ることができる。平均表面粗さ R_a は、 $0.03\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。また、光沢度は70%以上であるのが好ましく、80%以上であるのがより好ましい。

なお、光沢度は、圧延方向に垂直な方向において、JIS Z8741-1997の「方法3 60度鏡面光沢」の規定に準じて求められる正反射率である。具体的には、変角光沢度計（例えば、VG-1D、日本電色工業社製）を用いて、正反射率70%以下の場合には入反射角度60度で、正反射率70%を超える場合には入反射角度20度で、測定する。

[0133] <陽極酸化処理>

陽極酸化処理は、アルミニウム基板に陽極酸化処理を施すことにより、該アルミニウム基板表面にマイクロポアを有する陽極酸化皮膜を形成する処理である。

陽極酸化処理としては、従来公知の方法を用いることができるが、上記式(i)により定義される規則化度が50%以上となるようにマイクロポアを形成するためには、後述する自己規則化法やインプリント処理を用いた方法を用いるのが好ましい。

[0134] 自己規則化法は、陽極酸化皮膜に形成されるマイクロポアが規則的に配列する性質を利用し、規則的な配列をかく乱する要因を取り除くことで、規則性を向上させる方法である。具体的には、高純度のアルミニウム基板を使用し、電解液の種類に応じた電圧で、長時間（例えば、数時間から十数時間）かけて、低速で陽極酸化皮膜を形成させる。

この方法においては、ポア径は電圧に依存するので、電圧を制御することにより、ある程度所望のポア径を得ることができる。

[0135] 自己規則化法によりマイクロポアを形成するには、少なくとも後述する陽極酸化処理(A)を施せばよいが、後述する陽極酸化処理(A)、脱膜処理(B)および再陽極酸化処理(C)をこの順に施す方法(自己規則化方法I)や、後述する陽極酸化処理(D)と酸化皮膜溶解処理(E)とをこの順に

少なくとも1回施す方法（自己規則化方法ⅠⅠ）等により形成するのが好ましい。

次に、好適態様である自己規則化方法Ⅰおよび自己規則化方法ⅠⅠの各処理について詳述する。

[0136] <自己規則化方法Ⅰ>

（陽極酸化処理（A））

陽極酸化処理（A）における電解液の平均流速は、 $0.5 \sim 20.0 \text{ m/min}$ であるのが好ましく、 $1.0 \sim 15.0 \text{ m/min}$ であるのがより好ましく、 $2.0 \sim 10.0 \text{ m/min}$ であるのが更に好ましい。上記範囲の流速で陽極酸化処理（A）を行うことにより、均一かつ高い規則性を有するマイクロポアを形成することができる。

また、電解液を上記条件で流動させる方法は、特に限定されないが、例えば、スターラーのような一般的なかくはん装置を使用する方法が用いられる。特に、かくはん速度をデジタル表示でコントロールできるようなスターラーを用いると、平均流速が制御できるため、好ましい。このようなかくはん装置としては、例えば、「マグネティックスターラーHS-50D（AS ONE製）」等が挙げられる。

[0137] 陽極酸化処理（A）は、例えば、酸濃度が $0.1 \sim 20$ 質量%、好ましくは $1 \sim 10$ 質量%の溶液中で、アルミニウム基板を陽極として通電する方法を用いることができる。

陽極酸化処理（A）に用いられる溶液としては、酸溶液であることが好ましく、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、アミドスルホン酸、グリコール酸、酒石酸、りんご酸、クエン酸等がより好ましく、中でも硫酸、リン酸、シュウ酸が特に好ましい。これらの酸は単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0138] 陽極酸化処理（A）の条件は、使用される電解液によって種々変化するもので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度 $0.1 \sim 20$ 質量%、液温 $-10 \sim 30^\circ\text{C}$ 、電流密度 $0.01 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ 、電圧 $3 \sim 300 \text{ V}$ 、

電解時間 0.5～30 時間であるのが好ましく、電解液濃度 0.5～15 質量%、液温 -5～25℃、電流密度 0.05～15 A/dm²、電圧 5～250 V、電解時間 1～25 時間であるのがより好ましく、電解液濃度 1～10 質量%、液温 0～20℃、電流密度 0.1～10 A/dm²、電圧 10～200 V、電解時間 2～20 時間であるのが更に好ましい。

[0139] 陽極酸化処理 (A) の処理時間は、0.5 分～16 時間であるのが好ましく、1 分～12 時間であるのがより好ましく、2 分～8 時間であるのが更に好ましい。

[0140] 陽極酸化処理 (A) は、一定電圧下で行う以外に、電圧を断続的または連続的に変化させる方法も用いることができる。この場合は電圧を順次低くしていくのが好ましい。これにより、陽極酸化皮膜の抵抗を下げる事が可能になり、陽極酸化皮膜に微細なマイクロポアが生成するため、特に電着処理により封孔処理する際に、均一性が向上する点で、好ましい。

[0141] このような陽極酸化処理 (A) により形成される陽極酸化皮膜の膜厚は、1～300 μm であるのが好ましく、5～150 μm であるのがより好ましく、10～100 μm であるのが更に好ましい。

[0142] また、このような陽極酸化処理 (A) により形成されるマイクロポアの平均開孔径は、5～1000 nm であるのが好ましく、10～250 nm であるのがより好ましい。以下、本明細書において、マイクロポアの開口径のことを「ポア径」という。

また、このような陽極酸化処理 (A) により形成されるマイクロポアは、1 μm² の範囲において、ポア径の分散が、平均ポア径の 3% 以内であることが好ましく、2% 以内であることがより好ましい。なお、平均ポア径およびポア径の分散はそれぞれ下記式で求めることができる。

$$\text{平均ポア径} : \mu_x = (1/n) \sum X_i$$

$$\text{ポア径の分散} : \sigma^2 = (1/n) (\sum X_i^2) - \mu_x^2$$

$$\text{分散/平均径} = \sigma / \mu_x \leq 0.03$$

ここで、 X_i は、1 μm² の範囲で測定された 1 個のポア径である。

[0143] 更に、本発明においては、このような陽極酸化処理（Ａ）により形成される陽極酸化皮膜のマイクロポアの平均ポア密度は $200\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上あるのが好ましい。

また、マイクロポアの占める面積率は、 $3\sim 50\%$ であるのが好ましい。

ここで、マイクロポアの占める面積率は、アルミニウム陽極酸化皮膜の表面の面積に対するマイクロポアの開口部の面積の合計の割合で定義される。

[0144] <脱膜処理（Ｂ）>

脱膜処理（Ｂ）は、上記陽極酸化処理（Ａ）によりアルミニウム基板表面に形成した陽極酸化皮膜を溶解させて除去する処理である。

上記陽極酸化処理（Ａ）によりアルミニウム基板表面に陽極酸化皮膜を形成した後、後述する貫通化処理工程を直ちに施してもよいが、上記陽極酸化処理（Ａ）の後、更に脱膜処理（Ｂ）および後述する再陽極酸化処理（Ｃ）をこの順で施すのが好ましい。

[0145] 陽極酸化皮膜は、アルミニウム基板に近くなるほど規則性が高くなっているので、この脱膜処理（Ｂ）により、一度陽極酸化皮膜を除去して、アルミニウム基板の表面に残存した陽極酸化皮膜の底部分を表面に露出させて、規則的な窪みを得ることができる。したがって、脱膜処理（Ｂ）では、アルミニウム基板は溶解させず、アルミナ（酸化アルミニウム）からなる陽極酸化皮膜のみを溶解させる。

[0146] アルミナ溶解液は、クロム化合物、硝酸、リン酸、ジルコニウム系化合物、チタン系化合物、リチウム塩、セリウム塩、マグネシウム塩、ケイフッ化ナトリウム、フッ化亜鉛、マンガン化合物、モリブデン化合物、マグネシウム化合物、バリウム化合物およびハロゲン単体からなる群から選ばれる少なくとも１種を含有した水溶液が好ましい。

[0147] 具体的なクロム化合物としては、例えば、酸化クロム（Ⅲ）、無水クロム（Ⅴ）酸等が挙げられる。

ジルコニウム系化合物としては、例えば、フッ化ジルコンアンモニウム、フッ化ジルコニウム、塩化ジルコニウムが挙げられる。

チタン化合物としては、例えば、酸化チタン、硫化チタンが挙げられる。

リチウム塩としては、例えば、フッ化リチウム、塩化リチウムが挙げられる。

セリウム塩としては、例えば、フッ化セリウム、塩化セリウムが挙げられる。

マグネシウム塩としては、例えば、硫化マグネシウムが挙げられる。

マンガン化合物としては、例えば、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸カルシウムが挙げられる。

モリブデン化合物としては、例えば、モリブデン酸ナトリウムが挙げられる。

マグネシウム化合物としては、例えば、フッ化マグネシウム・五水和物が挙げられる。

バリウム化合物としては、例えば、酸化バリウム、酢酸バリウム、炭酸バリウム、塩素酸バリウム、塩化バリウム、フッ化バリウム、ヨウ化バリウム、乳酸バリウム、シュウ酸バリウム、過塩素酸バリウム、セレン酸バリウム、亜セレン酸バリウム、ステアリン酸バリウム、亜硫酸バリウム、チタン酸バリウム、水酸化バリウム、硝酸バリウム、あるいはこれらの水和物等が挙げられる。上記バリウム化合物の中でも、酸化バリウム、酢酸バリウム、炭酸バリウムが好ましく、酸化バリウムが特に好ましい。

ハロゲン単体としては、例えば、塩素、フッ素、臭素が挙げられる。

[0148] 中でも、上記アルミナ溶解液が、酸を含有する水溶液であるのが好ましく、酸として、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等が挙げられ、2種以上の酸の混合物であってもよい。

酸濃度としては、0.01mol/L以上であるのが好ましく、0.05mol/L以上であるのがより好ましく、0.1mol/L以上であるのが更に好ましい。上限は特にないが、一般的には10mol/L以下であるのが好ましく、5mol/L以下であるのがより好ましい。不要に高い濃度は経済的でないし、より高いとアルミニウム基板が溶解するおそれがある。

[0149] アルミナ溶解液は、 -10°C 以上であるのが好ましく、 -5°C 以上であるのがより好ましく、 0°C 以上であるのが更に好ましい。なお、沸騰したアルミナ溶解液を用いて処理すると、規則化の起点が破壊され、乱れるので、沸騰させないで用いるのが好ましい。

[0150] アルミナ溶解液は、アルミナを溶解し、アルミニウムを溶解しない。ここで、アルミナ溶解液は、アルミニウムを実質的に溶解させなければよく、わずかに溶解させるものであってもよい。

[0151] 脱膜処理（B）は、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を上述したアルミナ溶解液に接触させることにより行う。接触させる方法は、特に限定されず、例えば、浸せき法、スプレー法が挙げられる。中でも、浸せき法が好ましい。

[0152] 浸せき法は、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を上述したアルミナ溶解液に浸せきさせる処理である。浸せき処理の際にかくはんを行うと、ムラのない処理が行われるため、好ましい。

浸せき処理の時間は、 10 分以上であるのが好ましく、 1 時間以上であるのがより好ましく、 3 時間以上、 5 時間以上であるのが更に好ましい。

[0153] <再陽極酸化処理（C）>

上記脱膜処理（B）により陽極酸化皮膜を除去して、アルミニウム基板の表面に規則的な窪みを形成した後、再び陽極酸化処理を施すことで、マイクロポアの規則化度がより高い陽極酸化皮膜を形成することができる。

再陽極酸化処理（C）は、従来公知の方法を用いることができるが、上述した陽極酸化処理（A）と同一の条件で行われるのが好ましい。

また、直流電圧を一定としつつ、断続的に電流のオンおよびオフを繰り返す方法、直流電圧を断続的に変化させつつ、電流のオンおよびオフを繰り返す方法も好適に用いることができる。これらの方法によれば、陽極酸化皮膜に微細なマイクロポアが生成するため、ポア径の均一性が向上する点で、好ましい。

[0154] また、再陽極酸化処理（C）を低温で行うと、マイクロポアの配列が規則

的になり、また、ポア径が均一になる。

一方、再陽極酸化処理（C）を比較的高温で行うことにより、マイクロポアの配列を乱し、また、ポア径のばらつきを所定の範囲にすることができる。また、処理時間によっても、ポア径のばらつきを制御することができる。

[0155] このような再陽極酸化処理（C）により形成される陽極酸化皮膜の膜厚は、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $100 \sim 250 \mu\text{m}$ であるのが更に好ましい。

[0156] また、このような再陽極酸化処理（C）により形成されるマイクロポアの平均ポア径は $5 \sim 1000 \text{ nm}$ であるのが好ましく、 $10 \sim 250 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

平均ポア密度は $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \text{ 個}/\text{mm}^2$ であるのが好ましく、 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^9 \text{ 個}/\text{mm}^2$ であるのがより好ましい。

[0157] <自己規則化方法 I I>

（第 1 の工程：陽極酸化処理（D））

陽極酸化処理（D）は、従来公知の電解液を用いることができるが、直流定電圧条件下にて、通電時の皮膜形成速度 A と、非通電時の皮膜溶解速度 B とした時、以下一般式（i v）で表されるパラメータ R が、 $160 \leq R \leq 200$ 、好ましくは $170 \leq R \leq 190$ 、特に好ましくは $175 \leq R \leq 185$ を満たす電解液を用いて処理を施すことで、マイクロポアの規則配列性を大幅に向上することができる。

[0158] $R = A [\text{nm}/\text{s}] \div (B [\text{nm}/\text{s}] \times \text{加電圧} [\text{V}]) \quad \cdots \quad (\text{i v})$

[0159] 陽極酸化処理（D）における電解液の平均流速は、上述した陽極酸化処理（A）と同様、 $0.5 \sim 20.0 \text{ m}/\text{min}$ であるのが好ましく、 $1.0 \sim 15.0 \text{ m}/\text{min}$ であるのがより好ましく、 $2.0 \sim 10.0 \text{ m}/\text{min}$ であるのが更に好ましい。上記範囲の流速で陽極酸化処理（D）を行うことにより、均一かつ高い規則性を有するマイクロポアを形成することができる。

また、電解液を上記条件で流動させる方法は、上述した陽極酸化処理（A）と同様、特に限定されないが、例えば、スターラーのような一般的なかくはん装置を使用する方法が用いられる。特に、かくはん速度をデジタル表示でコントロールできるようなスターラーを用いると、平均流速が制御できるため、好ましい。そのようなかくはん装置としては、例えば、「マグネティックスターラーHS-50D（AS ONE製）」等が挙げられる。

また、陽極酸化処理液の粘度としては、25℃、1気圧下における粘度が0.0001～100.0Pa・sが好ましく、0.0005～80.0Pa・sが更に好ましい。上記範囲の粘度を有する電解液で陽極酸化処理（D）を行うことにより、均一かつ高い規則性を有するマイクロポアを形成することができる。

[0160] 陽極酸化処理（D）で用いる電解液には、酸性、アルカリ性いずれも使用することができるが、マイクロポアの真円性を高める観点から酸性の電解液が好適に用いられる。

具体的には、上述した陽極酸化処理（A）と同様、塩酸、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、グリコール酸、酒石酸、りんご酸、クエン酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、アミドスルホン酸、グリコール酸、酒石酸、りんご酸、クエン酸等がより好ましく、中でも硫酸、リン酸、シュウ酸が特に好ましい。これらの酸は単独でまたは2種以上を組み合わせ、上記一般式（i v）の計算式より所望のパラメータに調整して用いることができる。

[0161] 陽極酸化処理（D）の条件は、使用される電解液によって種々変化するもので一概に決定され得ないが、上述した陽極酸化処理（A）と同様、一般的には電解液濃度0.1～20質量%、液温-10～30℃、電流密度0.01～20A/dm²、電圧3～500V、電解時間0.5～30時間であるのが好ましく、電解液濃度0.5～15質量%、液温-5～25℃、電流密度0.05～15A/dm²、電圧5～250V、電解時間1～25時間であるのがより好ましく、電解液濃度1～10質量%、液温0～20℃、電流密度0

． 1 ～ 1 0 A / d m²、電圧 1 0 ～ 2 0 0 V、電解時間 2 ～ 2 0 時間であるのが更に好ましい。

[0162] 本発明においては、このような陽極酸化処理（D）により形成される陽極酸化皮膜の膜厚は、0. 1 ～ 3 0 0 μ mであるのが好ましく、0. 5 ～ 1 5 0 μ mであるのがより好ましく、1 ～ 1 0 0 μ mであるのが更に好ましい。

[0163] また、本発明においては、このような陽極酸化処理（D）により形成される陽極酸化皮膜のマイクロポアの平均ポア密度は 2 0 0 個 / μ m²以上であるのが好ましい。

また、マイクロポアの占める面積率は、3 ～ 5 0 %であるのが好ましい。

[0164] この陽極酸化処理（D）により、図 5（A）に示されるように、アルミニウム基板 1 2 の表面に、マイクロポア 1 6 a を有する陽極酸化皮膜 1 4 a が形成される。なお、陽極酸化皮膜 1 4 a のアルミニウム基板 1 2 側には、バリア層 1 8 a が存在している。

[0165] （第 2 の工程：酸化皮膜溶解処理（E））

酸化皮膜溶解処理（E）は、上記陽極酸化処理（D）により形成された陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアのポア径を拡大させる処理（孔径拡大処理）である。

[0166] 酸化皮膜溶解処理（E）は、上記陽極酸化処理（D）後のアルミニウム基板を酸水溶液またはアルカリ水溶液に接触させることにより行う。接触させる方法は、特に限定されず、例えば、浸せき法、スプレー法が挙げられる。中でも、浸せき法が好ましい。

[0167] 酸化皮膜溶解処理（E）において、酸水溶液を用いる場合は、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等の無機酸またはこれらの混合物の水溶液を用いることが好ましい。中でも、クロム酸を含有しない水溶液が安全性に優れる点で好ましい。酸水溶液の濃度は 1 ～ 1 0 質量%であるのが好ましい。酸水溶液の温度は、2 5 ～ 6 0 °Cであるのが好ましい。

一方、酸化皮膜溶解処理（E）において、アルカリ水溶液を用いる場合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムからなる群から

選ばれる少なくとも一つのアルカリの水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液の濃度は0.1～5質量%であるのが好ましい。アルカリ水溶液の温度は、20～35℃であるのが好ましい。

具体的には、例えば、50 g/L、40℃のリン酸水溶液、0.5 g/L、30℃の水酸化ナトリウム水溶液または0.5 g/L、30℃の水酸化カリウム水溶液が好適に用いられる。

酸水溶液またはアルカリ水溶液への浸せき時間は、8～120分であるのが好ましく、10～90分であるのがより好ましく、15～60分であるのが更に好ましい。

[0168] また、酸化皮膜溶解処理（E）において、ポア径の拡大量は陽極酸化処理（D）の条件により異なるが、処理前後の拡大比が1.05倍～100倍が好ましく、1.1倍～75倍がより好ましく、1.2倍～50倍が特に好ましい。

[0169] この酸化皮膜溶解処理（B）により、図5（B）に示されるように、図5（A）に示される陽極酸化皮膜14aの表面およびマイクロポア16aの内部（バリア層18aおよび多孔質層）が溶解し、アルミニウム基板12上に、マイクロポア16bを有する陽極酸化皮膜14bを有するアルミニウム部材が得られる。なお、図5（A）と同様、陽極酸化皮膜14bのアルミニウム基板12側には、バリア層18bが存在している。

[0170] （第3の工程：陽極酸化処理（D））

自己規則化方法I Iにおいては、上記酸化皮膜溶解処理（E）の後に、再度上記陽極酸化処理（D）を施すのが好ましい。

[0171] 再度の陽極酸化処理（D）により、図5（C）に示されるように、図5（B）に示されるアルミニウム基板12の酸化反応が進行し、アルミニウム基板12上に、マイクロポア16bよりも深くなったマイクロポア16cを有する陽極酸化皮膜14cを有するアルミニウム部材が得られる。なお、図5（A）と同様、陽極酸化皮膜14cのアルミニウム基板12側には、バリア層18cが存在している。

[0172] (第4の工程：酸化皮膜溶解処理(E))

また、自己規則化方法I Iにおいては、上記陽極酸化処理(D)、上記酸化皮膜溶解処理(E)および上記陽極酸化処理(D)をこの順に施した後に、更に上記酸化皮膜溶解処理(E)を施すのが好ましい。

[0173] この処理により、マイクロポアの中に処理液が入るため、第3の工程で施した陽極酸化処理(D)で形成された陽極酸化皮膜を全て溶解し、第3の工程で施した陽極酸化処理(D)で形成されたマイクロポアのポア径を広げることができる。

即ち、再度の酸化皮膜溶解処理(E)により、図5(D)に示されるように、図5(C)に示される陽極酸化皮膜14cの変曲点より表面側のマイクロポア16cの内部が溶解し、アルミニウム基板12上に、直管状のマイクロポア16dを有する陽極酸化皮膜14dを有するアルミニウム部材が得られる。なお、図5(A)と同様、陽極酸化皮膜14dのアルミニウム基板12側には、バリア層18dが存在している。

[0174] ここで、マイクロポアのポア径の拡大量は、第3の工程で施した陽極酸化処理(D)の処理条件により異なるが、処理前後の拡大比が1.05倍~100倍が好ましく、1.1倍~75倍がより好ましく、1.2倍~50倍が特に好ましい。

[0175] 自己規則化方法I Iは、上述した陽極酸化処理(D)と酸化皮膜溶解処理(E)のサイクルを1回以上行うものである。繰り返しの回数が多いほど、上述したポアの配列の規則性が高くなる。

また、直前の陽極酸化処理(D)で形成された陽極酸化皮膜を酸化皮膜溶解処理(E)で全て溶解することにより、皮膜表面から見たマイクロポアの真円性が飛躍的に向上するため、上記サイクルを2回以上繰り返して行うのが好ましく、3回以上繰り返して行うのがより好ましく、4回以上繰り返して行うのが更に好ましい。

また、上記サイクルを2回以上繰り返して行う場合、各回の酸化皮膜溶解処理および陽極酸化処理の条件は、それぞれ同じであっても、異なっていて

もよく、また、最後の処理を陽極酸化処理で終えてもよい。

[0176] <インプリント処理を用いた方法>

インプリント処理を用いた方法では、アルミニウム基板の表面にマイクロポアを有する陽極酸化皮膜を形成させる陽極酸化処理の前に、陽極酸化処理のマイクロポアの生成の起点となる複数の窪みを該アルミニウム基板の表面に所定の間隔および配列で形成させておく。このような窪みを形成させることにより、マイクロポアの配列およびポア径の真円度を所望の範囲に制御することが容易となる。

[0177] 窪みを形成させる方法は、特に限定されず、例えば、インプリント（転写）法を含む物理的方法、粒子線法、ブロックコポリマー法、レジストパターン・露光・エッチング法が挙げられる。なお、インプリント処理では、窪みの形成に、自己規則化方法（I）における、陽極酸化処理（A）および脱膜処理（B）をこの順に実施することにより窪みを形成する手順や、電気化学的粗面化処理によりくぼみを形成する手順のような電気化学的な方法は用いない。

陽極酸化処理のマイクロポアの生成の起点となる複数の窪みを所定の間隔および配列で形成させておくことにより陽極酸化により形成されるマイクロポアの起点を任意の所望の配列とすることができるようになり、陽極酸化により形成されるマイクロポアの真円性を高くすることができる。

[0178] <物理的方法>

例えば、インプリント法（突起を有する基板またはロールをアルミニウム基板に圧接し、凹部を形成する、転写法、プレスパターンニング法）を用いる方法が挙げられる。具体的には、複数の突起を表面に有する基板をアルミニウム基板表面に押し付けて窪みを形成させる方法が挙げられる。例えば、特開平10-121292号公報に記載されている方法を用いることができる。

また、アルミニウム基板表面にポリスチレン球を稠密状態で配列させ、その上からSiO₂を蒸着した後、ポリスチレン球を除去し、蒸着されたSiO₂

をマスクとしてアルミニウム基板をエッチングして窪みを形成させる方法も挙げられる。

[0179] <粒子線法>

粒子線法は、アルミニウム基板の表面に粒子線を照射して窪みを形成させる方法である。粒子線法は、窪みの位置を自由に制御することができるという利点を有する。

粒子線としては、例えば、荷電粒子ビーム、集束イオンビーム（FIB: Focused Ion Beam）、電子ビームが挙げられる。

粒子線法としては、例えば、特開2001-105400号公報に記載されている方法を用いることもできる。

[0180] <ブロックコポリマー法>

ブロックコポリマー法は、アルミニウム基板の表面にブロックコポリマー層を形成させ、熱アニールによりブロックコポリマー層に海島構造を形成させた後、島部分を除去して窪みを形成させる方法である。

ブロックコポリマー法としては、例えば、特開2003-129288号公報に記載されている方法を用いることができる。

[0181] <レジストパターン・露光・エッチング法>

レジストパターン・露光・エッチング法は、フォトリソグラフィあるいは電子ビームリソグラフィによりアルミニウム板表面のレジストに露光および現像を施し、レジストパターンを形成した後これをエッチングする。レジストを設け、エッチングしてアルミニウム基板の表面まで貫通した窪みを形成させる方法である。

[0182] 上述した種々の窪みを形成させる方法の中でも、物理的方法、FIB法、レジストパターン・露光・エッチング法が望ましい。

[0183] インプリント処理において、アルミニウム基板の表面に複数の窪みを所定の間隔および配列で形成する場合、特に0.1 μm 前後の間隔で微細な窪みを形成する場合、上記アルミニウム板表面に微細な窪みを人工的に規則正しく形成するのに、電子ビームリソグラフィやX線リソグラフィなどを用いた

高解像度の微細加工技術を毎回適用することは経済的でないため、複数の突起を表面に備えた基板を陽極酸化するアルミニウム基板表面に押し付けるインプリント（転写）法が好ましい。

具体的には、突起を有する基板またはロールをアルミニウム基板表面に密着させ、油圧プレスなどを用いて圧力を印加することにより実施できる。基板に設ける突起の配列（パターン）は、陽極酸化処理によって形成する陽極酸化皮膜のマイクロポアの配列に対応させるものとし、正六角形状の周期的な配列は言うに及ばず、周期的配列の一部を欠いたような任意のパターンとすることもできる。また、突起を形成する基板は鏡面の表面を有するとともに、押し付ける圧力により突起が破壊したり、突起の配置が変形することのない強度と硬度を有するものが望ましい。このためには、アルミニウムやタンタルのような金属基板も含め、微細加工が容易で汎用的なシリコン基板等を用いることができるが、強度の高いダイヤモンドやシリコンカーバイドで構成されている基板は、繰り返し使用回数を多くすることができるので、より望ましい。これによって、突起を有する基板またはロールを1個作製しておけば、これを繰り返し使用することにより、効率的に多数のアルミニウム板に規則的な窪み配列を形成することができる。

[0184] 上記のインプリント法を用いた場合の圧力としては、基板の種類にもよるが、0.001～100トン/cm²が好ましく、0.01～75トン/cm²がより好ましく、0.1～50トン/cm²が特に好ましい。

また、プレス時の温度としては、0～300℃が好ましく、5～200℃がより好ましく、10～100℃が特に好ましく、プレスの時間としては、2秒～30分が好ましく、5秒～15分がより好ましく、10秒～5分が特に好ましい。

また、プレス後の表面形状を固定化する観点から、アルミニウム基板の表面を冷却する方法も後処理として付け加えることができる。

[0185] インプリント処理を用いた方法では、上記のようにアルミニウム基板の表面に窪みを形成した後、アルミニウム基板表面に陽極酸化処理を施す。

このとき、陽極酸化処理は、従来公知の方法を用いることができ、一定電圧で処理する方法や、直流電圧を一定としつつ、断続的に電流のオンおよびオフを繰り返す方法、直流電圧を断続的に変化させつつ、電流のオンおよびオフを繰り返す方法も好適に用いることができる。

[0186] また、陽極酸化処理を低温で行うと、マイクロポアの配列が規則的になり、また、ポア径が均一になる。

一方、陽極酸化処理を比較的高温で行うことにより、マイクロポアの配列を乱し、また、ポア径のばらつきを所定の範囲にすることができる。また、処理時間によっても、ポア径のばらつきを制御することができる。

[0187] 本発明においては、このような陽極酸化処理により形成される陽極酸化皮膜の膜厚は、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $100 \sim 250 \mu\text{m}$ であるのが更に好ましい。

[0188] また、本発明においては、このような陽極酸化処理により形成される陽極酸化皮膜のマイクロポアの平均ポア径は $5 \sim 1000 \text{ nm}$ であるのが好ましく、 $10 \sim 250 \text{ nm}$ であるのがより好ましい。

平均ポア密度は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ 個/ mm^2 であるのが好ましく、 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^9$ 個/ mm^2 であるのがより好ましい。

[0189] [定電流処理]

上述した陽極酸化処理工程の後に定電流処理を施すのが好ましい。これにより、規則化配列性を落とすことなく、酸化アルミニウムの膜厚を厚くし、マイクロポアの軸方向長さを長くすることが可能となる。

[0190] 一定電圧下での陽極酸化処理後の一定電流下での陽極酸化処理では、電解時間は5分～30時間が好ましく、30分～5時間がより好ましい。定電流とは、好ましくは定電流設定にし、変動幅は好ましくは $\pm 10 \sim 1 \text{ A/m}^2$ に制御する。

[0191] 定電流処理、陽極酸化処理での電解液、電解液濃度、温度条件は同じでもよいが、異なってもよい。

一定電圧下での陽極酸化処理後の一定電流下での陽極酸化処理では、電流

密度は $0 \sim 10000 \text{ A/m}^2$ が好ましく、 $0 \sim 1000 \text{ A/m}^2$ が更に好ましく、 $0 \sim 400 \text{ A/m}^2$ が最も好ましい。

[0192] <アルミニウム除去処理>

図5 (D) に示すように、陽極酸化処理によって得られる陽極酸化皮膜14dは、アルミニウム基板12に表面に形成された状態となっている。陽極酸化処理によって得られた陽極酸化皮膜14dを、マイクロポア200を有する微細構造体2として使用するためには、該陽極酸化皮膜14dからアルミニウム基板12を除去する必要がある。

[0193] 陽極酸化皮膜14dからアルミニウム基板12を除去する方法としては、陽極酸化皮膜14dからアルミニウム基板12を溶解して除去する方法がある。

アルミニウム基板の溶解には、陽極酸化皮膜（アルミナ）は溶解しにくく、アルミニウムを溶解しやすい処理液を用いる。

即ち、アルミニウム溶解速度 $1 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上、好ましくは $3 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上、より好ましくは $5 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上、および、陽極酸化皮膜（アルミナ）溶解速度 $0.1 \text{ nm}/\text{分}$ 以下、好ましくは $0.05 \text{ nm}/\text{分}$ 以下、より好ましくは $0.01 \text{ nm}/\text{分}$ 以下の条件を有する処理液を用いる。

具体的には、アルミニウムよりもイオン化傾向の低い金属化合物を少なくとも1種含み、かつ、pHが4以下8以上、好ましくは3以下9以上、より好ましくは2以下10以上の処理液を使用する。

[0194] このような処理液としては、酸またはアルカリ水溶液をベースとし、例えば、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、カドミウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、水銀、銀、パラジウム、白金、金の化合物（例えば、塩化白金酸）、これらのフッ化物、これらの塩化物等を配合したものであるのが好ましい。

中でも、酸水溶液ベースが好ましく、塩化物をブレンドするのが好ましい。

特に、塩酸水溶液に塩化水銀をブレンドした処理液（塩酸／塩化水銀）、

塩酸水溶液に塩化銅をブレンドした処理液（塩酸／塩化銅）が、処理ラチチュードの観点から好ましい。

なお、このような処理液の組成は特に限定されず、例えば、臭素／メタノール混合物、臭素／エタノール混合物、王水等を用いることができる。

[0195] また、このような処理液の酸またはアルカリ濃度は、 $0.01 \sim 10 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

[0196] 更に、このような処理液を用いた処理温度は、 $-10^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ が好ましく、 $0^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ が好ましい。

[0197] アルミニウム基板の溶解は、上記陽極酸化処理実施後のアルミニウム基板を上述した処理液に接触させることにより行う。接触させる方法は、特に限定されず、例えば、浸せき法、スプレー法が挙げられる。中でも、浸せき法が好ましい。このときの接触時間としては、 $10 \text{ 秒} \sim 5 \text{ 時間}$ が好ましく、 $1 \text{ 分} \sim 3 \text{ 時間}$ がより好ましい。

[0198] 以上の手順によって、マイクロポア200を有する微細構造体2として好適なアルミニウム陽極酸化皮膜を得ることができる。図6は、アルミニウム陽極酸化皮膜の簡略図である。図6に示すアルミニウム陽極酸化皮膜14には、断面形状が略直管形状で、ハニカム状に配列するマイクロポア16が形成されている。

[0199] 図6に示す状態において、陽極酸化皮膜14の膜厚は、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $100 \sim 250 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

また、図6に示す状態において、マイクロポア16の平均ポア径は $5 \sim 1000 \text{ nm}$ であるのが好ましく、 $10 \sim 250 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

また、図6に示す状態において、マイクロポア16の平均ポア密度は $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \text{ 個/mm}^2$ であるのが好ましく、 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^9 \text{ 個/mm}^2$ であるのがより好ましい。

[0200] また、本発明においては、マイクロポア200を有する微細構造体2に別素材を混入させることで、散乱する光波長領域を微調整することも可能であ

る。

[0201] 上記別素材を混入する方法は、特に限定されないが、微細構造体 2 がアルミニウム陽極酸化皮膜である場合、陽極酸化処理の処理液に添加剤を加えた状態で陽極酸化処理を行うことによって、該添加剤をアルミニウム陽極酸化皮膜に取り込む方法が、処理の簡便性から好ましい。

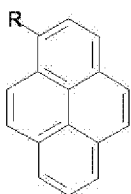
[0202] 具体的には、陽極酸化処理を酸またはアルカリで行うことで、その酸／アルカリ起因アニオン（一般的に酸根と称される）、を取り込み、その種類／量から散乱性を調整する方法が好ましい。種類は電解液種、量は水溶液濃度で調整できる。

[0203] また、上記酸根以外にも、特開 2008-129311 号公報に記載されているような、金属化合物を電解液に添加し、金属イオンをアルミニウム陽極酸化皮膜中に含有させる方法も適用することができる。

[0204] また、微細構造体 2 中に、発光部 7 からの光を受けて蛍光発光する蛍光色素を混入することで、発光部 7 からの紫外光を吸収し可視光領域の発光量を向上させることもできる。

微細構造体 2 に混入する蛍光色素としては、1 種類の蛍光色素を用いても良く、また、赤色発光する蛍光色素、緑色発光する蛍光色素および青色発光する蛍光色素等、複数種類の蛍光色素を分散させて用いても良い。なお、微細構造体 2 に混入する蛍光色素の具体例としては、例えば、下記構造式で表されるピレン誘導体が好適に挙げられる。

[0205] [化1]



[0206] 上記構造式中、R は、水素原子またはケイ素基、ハロゲン基、置換基を有してもよい 1～30 の直鎖状、分枝状もしくは環状構造の炭化水素基等の官能基を表す。

[0207] また、蛍光色素としては、上記以外にも、紫外光を吸収し可視光領域に蛍

光を発する、AMCA、Alexa Fluor、Marina Blue、Cascade Blue、Cascade Yellow、Pacific Blue、Hoechst、DAPI、Indo-1、mChlB、EBFP、等も好適に用いられるが、これらに限定されない。

[0208] 可視光領域の発光量を向上の目的から、微細構造体2に混入する1種類、または複数種類の蛍光色素の蛍光発光波長領域はブロードであるものが好ましく、ブロードであるためには蛍光色素がエキシマーであることが好ましい。波長領域としては、300～800nmにあるものが好ましく、400～700nmにあるものがより好ましく、450nm～600nmにあるものが特に好ましい。

[0209] 微細構造体2に蛍光色素を混入する方法は特に限定されないが、微細構造体2がアルミニウム陽極酸化皮膜である場合、陽極酸化処理の処理液に蛍光色素を加えた状態で陽極酸化処理を行うことによって、蛍光色素をアルミニウム陽極酸化皮膜に取り込む方法が微細構造体に蛍光色素を混入する量を制御できる観点から好ましい。

また、微細構造体2のマイクロポア200内に蛍光色素の溶液を浸透させて乾燥し、ポア隔壁に吸着あるいは充填させる方法も、微細構造体に蛍光色素を混入する量を制御できる観点から。なお、両者のうち、微細構造体に蛍光色素を混入する量をより精密に制御できる点から後者がより好ましい。

[0210] 次に、上記の手順で得られたアルミニウム陽極酸化皮膜を鋳型として、柱状部3aを有する微細構造体3を製造する手順について述べる。

上述したように、上記の手順で得られたアルミニウム陽極酸化皮膜を鋳型として、柱状部3aを有する微細構造体3を製造するには、陽極酸化処理によって得られたアルミニウム陽極酸化皮膜に対して、陽極酸化により生じたマイクロポアによる孔を貫通化する貫通化処理を実施し、該貫通化処理の後に、貫通化した孔の内部に微細構造体3を形成する素材を充填する充填処理を実施し、該充填処理の後に該陽極酸化皮膜を除去する除去処理を実施する。

ここで、陽極酸化処理によって得られたアルミニウム陽極酸化皮膜のマイクロポアの平均ポア径が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ であり、平均ポア密度は $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \text{ 個/mm}^2$ であり、上記式 (i) により定義される規則化度が50%以上であることにより、該アルミニウム陽極酸化皮膜を鋳型として製造される微細構造体の柱状部が、平均最大直径： $5 \sim 1000 \text{ nm}$ 、密度： $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \text{ 個/mm}^2$ 、上記式 (ii) により定義される規則化度：50%以上となる。

[0211] 〔貫通化処理〕

上記貫通化処理は、上記の手順で得られたアルミニウム陽極酸化皮膜のマイクロポアによる孔を貫通化する処理である。

上記貫通化処理としては、具体的には、上記したアルミニウム除去処理により、図5 (D) における陽極酸化皮膜14dからアルミニウム基板12を溶解して除去した後に、陽極酸化皮膜の底部 (図5 (D) においては符号18dで表される部分) を除去する方法；上記陽極酸化処理の後に、アルミニウム基板およびアルミニウム基板近傍の陽極酸化皮膜を切断する方法；等が挙げられる。

次に、好適態様である前者の方法について詳述する。

[0212] <陽極酸化皮膜の底部の除去>

上記したアルミニウム除去処理により、アルミニウム基板を溶解して除去した後の陽極酸化皮膜の底部の除去は、酸水溶液またはアルカリ水溶液に浸せきさせることにより行う。底部の陽極酸化皮膜が除去されることにより、マイクロポアによる孔が貫通する。

[0213] 陽極酸化皮膜の底部の除去は、予めpH緩衝液に浸漬させてマイクロポアによる孔の開口側から孔内にpH緩衝液を充填した後に、開口部の逆面、即ち、陽極酸化皮膜の底部に酸水溶液またはアルカリ水溶液に接触させる方法により行うのが好ましい。

[0214] 酸水溶液を用いる場合は、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等の無機酸またはこれらの混合物の水溶液を用いることが好ましい。酸水溶液の濃度は $1 \sim 10$

質量%であるのが好ましい。酸水溶液の温度は、 $25 \sim 40^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましい。

一方、アルカリ水溶液を用いる場合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムからなる群から選ばれる少なくとも一つのアルカリの水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液の濃度は $0.1 \sim 5$ 質量%であるのが好ましい。アルカリ水溶液の温度は、 $20 \sim 35^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましい。

[0215] 具体的には、例えば、 50 g/L 、 40°C のリン酸水溶液や、 0.5 g/L 、 30°C の水酸化ナトリウム水溶液または 0.5 g/L 、 30°C の水酸化カリウム水溶液が好適に用いられる。

[0216] 酸水溶液またはアルカリ水溶液への浸せき時間は、 $8 \sim 120$ 分であるのが好ましく、 $10 \sim 90$ 分であるのがより好ましく、 $15 \sim 60$ 分であるのが更に好ましい。

また、予めpH緩衝液に浸漬させる場合は、上述した酸／アルカリに適宜対応した緩衝液を使用する。

[0217] この貫通化処理により、図5（D）に示されるアルミニウム基板12およびバリア層18dがなくなった状態の構造物が得られる。

[0218] 一方、後者のアルミニウム基板およびアルミニウム基板近傍の陽極酸化皮膜を切断する方法としては、アルミニウム基板（図5（D）においては符号12で表される部分）および陽極酸化皮膜の底部（図5（D）においては符号18dで表される部分）を、レーザー等による切削処理や種々の研磨処理等を用いて物理的に除去する方法が好適に例示される。

[0219] 〔充填処理〕

上記充填処理は、上記貫通化処理により貫通化した孔の内部に、柱状体3aを有する微細構造体3を形成する素材を充填する処理である。

ここで、柱状体3aを有する微細構造体3を形成する素材は、上述したとおりである。

また、微細構造体3を形成する素材を充填する方法は特に限定されず、素

材に応じて適宜公知の方法を選択することができるが、素材として好適なITOを充填する場合は、スパッタリング、蒸着、ゾルゲル法により充填する方法が好ましい。

[0220] 〔表面平滑処理〕

上述した充填処理の後に表面平滑処理を施すのが好ましい。これにより、微細構造体3に隣接して設けられる第1の電極の形成が容易となる。

ここで、表面平滑処理には機械的研磨処理を用いてもよい。この場合、CMP処理と機械的研磨処理を併用してもよいし、機械的研磨処理のみを実施してもよい。表面平滑処理として機械的研磨処理を施す場合、例えば、表面平滑処理する対象を平坦性の高い金属板、セラミック板等の試料台にワックスまたは接着剤で貼り付けた状態で、回転台に貼り付けたサンドペーパーや研磨剤を塗布した研磨布を用いて荷重を加えて研磨する方法が好適に用いられる。

機械的研磨処理に用いる試料台としては、その耐久性から、例えば、セラミック製治具（ケメット・ジャパン株式会社製）を用いることができる。

また、表面平滑処理する対象を試料台に貼り付ける材料としては、接合／剥離の容易性からワックスが好ましく、例えば、アルコワックス（日化精工株式会社製）、アクアワックス（日化精工株式会社製）を用いることができる。

また、研磨剤としては、研磨対象がアルミナであることからダイヤモンド砥粒を有するものが好ましく、例えば、DP-懸濁液P-6 μm ・3 μm ・1 μm ・1/4 μm （ストルアス製）を所望により用いることができる。

[0221] 本発明においては、微細構造体3を形成する素材が充填された陽極酸化皮膜を例えばプレート等に固定した後、まず、固定した面の反対側の面を研磨するのが好ましい。

次に、研磨された面をプレートに固定し、他方の面を研磨する。

この研磨方法により、それぞれの研磨面の研磨量を20:1～1:20とすることで、従来反りが大きくて研磨が困難であった薄膜脆性材料の反りを

少なく抑えて研磨することが可能となった。

それぞれ片面の研磨面の研磨量の合計は、 $100\mu\text{m}$ 以内が好ましく、 $60\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、特には $5\sim60\mu\text{m}$ が好ましい。この範囲であると両面の研磨量のバランスが良く、材料の反り、反りによる破損が少ない。

研磨量の割合は、両面のそれぞれで、 $20:1\sim1:20$ であり、 $8:1\sim1:8$ の範囲がより好ましい。この範囲であると両面の研磨量のバランスが良く、材料の反り、反りによる破損が少ない。

研磨は両面を交互に繰り返し研磨することが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以内の研磨量ごとに繰り返し研磨することがより好ましい。

[0222] 研磨に使える手段としては、例えば、ラッピング、ポリッシング、ケミカルメカニカルポリッシング（CMP）、バフ研磨、ショットブラスト、ブラシグレイン等が挙げられる。

これらのうち、乾式または湿式の機械研磨が好ましく、ラッピング法であるのが特に好ましい。

ここで、ラッピングとは、ラッピングマシンを用い、研磨材である砥粒を供給し、これを水で流しながら、薄膜脆性材料の片面ずつ両面を研磨する方法である。

研磨剤のサイズは、研磨量の $1/2$ 以下が好ましく、研磨量の $1/4$ 以下がより好ましい。また、研磨剤は研磨精度と速度の点から粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のダイヤモンド砥粒が好ましい。

仕上げの研磨は、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のダイヤモンド、アルミナ、SiC、SiO₂等が好ましい。

[0223] [加熱処理]

本発明においては、上記表面平滑処理を施す場合、表面平滑処理中または表面平滑処理後に加熱し、微細構造体を形成する素材が充填された陽極酸化皮膜のひずみを除去する処理を施してもよい。

加熱処理は、好ましくは $20\sim1500^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $400\sim12$

00℃、さらに好ましくは500～1000℃の範囲で、数秒～十数時間、好ましくは数分～数時間処理することで行なうことができる。部材の実質上の融点以下が好ましく、実質上の軟化点以上が好ましい。

ただし、ここで言う実質上の意味は、一般にサイズがナノオーダーの細線になると融点や軟化点が低下する現象が知られており、必ずしも汎用データブックに記載されている固体物性値とは一致せず、固有の値を示す事があり、実質的に液状になる温度を融点、機械的強度が軟化する温度を軟化点と見なす。

熱処理時の金属の表面酸化を抑制するために、熱処理を低温で行うことや、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中または、真空中で熱処理を行うことも有効である。

真空中で熱処理をおこなう場合には、真空度としては、10～4 Pa以下が好ましく、10～5 Pa以下がさらに好ましく、10～6 Pa以下が特に好ましい。

10～1 Pa程度の真空は、ロータリーポンプで手軽に得ることができる。10～5 Pa程度の真空度は、金属製のチャンバと銅ガスケットを用い、ターボ分子ポンプ（TMP）で排気することにより達成できる。

不活性ガス中で熱処理を行なう場合には、不活性ガスとしては、特に限定されるものではないが、例えば、He（ヘリウム）、Ne（ネオン）、Ar（アルゴン）、Kr（クリプトン）、Xe（キセノン）、Rn（ラドン）、N₂（窒素）等を挙げることができる。中でも入手性、価格から窒素、Ar、Heが好ましい。

不活性ガスを用いる場合、好ましい圧力は、大気圧から10～1 Paが好ましい。大気圧～1 Paが特に好ましい。

[0224] 〔除去処理〕

上記除去処理は、上記充填処理の後に上記陽極酸化皮膜を除去する処理であり、溶解により除去する溶解処理であってもよく、剥離により除去する剥離処理であってもよい。

[0225] <溶解処理>

溶解処理は、陽極酸化皮膜を溶解する処理である。溶解処理に用いる溶液としては、微細構造体を形成する素材は溶解せずに、陽極酸化皮膜のみを除去できる水溶液が好ましい。陽極酸化皮膜はpH 6.5～7.5の中性水溶液には溶解せず、pH 4～6.5の弱酸やpH 7.5～10の弱アルカリにはゆっくりと溶解する。一般に強酸、強アルカリでは溶解する。

陽極酸化皮膜を溶解する液体は酸性またはアルカリ性水溶液が好ましく、酸性の場合にはpH 1～6が好ましく、pH 2～5がより好ましい。アルカリ性水溶液の場合にはpH 8～13が好ましく、pH 12～13がより好ましい。この範囲で適宜、温度と処理時間を設定することで均一な溶解を行なうことができる。好ましい温度範囲は5～60℃であり15～45℃の範囲がより好ましい。

好ましい処理時間の範囲は10分～60時間であり30分～12時間の範囲がより好ましい。

[0226] <剥離処理>

柱状部の長さが短い場合には、剥離法によって陽極酸化皮膜のみを剥がし、ピラー構造の微細構造体を得ることができる。

柱状部の平均最大直径と柱状部の長さ比であるアスペクト比が1～5のものは、市販の接着テープで容易に剥離できる。検体の一つのサイズは1～10mmの角型または円形であるのが好ましく、加工の容易性から角型が特に好ましい。サイズは2～5mmであることが取り扱い性の点でより好ましい。

例えば、2枚の平板に挟み樹脂を加圧充填後、光硬化させた後、剥離してもよい。

加圧充填する樹脂組成物の粘度は20mPa・s以下が好ましい。

[0227] (応用)

本発明の発光素子10A、10Bは、携帯電話ディスプレイ、パーソナルデジタルアシスタント(PDA)、コンピュータディスプレイ、自動車の情

報ディスプレイ、TVモニターといった各種表示装置に使用することができる。また、表示装置以外にも一般照明を含む幅広い分野に使用できる。

[0228] 本発明の発光素子10A, 10Bをフルカラータイプの表示装置として使用する場合、例えば「月刊ディスプレイ」、2000年9月号、33～37ページに記載されているように、色の3原色（青色（B）、緑色（G）、赤色（R））に対応する光をそれぞれ発光する発光素子を基板上に配置する3色発光法、白色発光用の発光素子による白色発光をカラーフィルターを通して3原色に分ける白色法、青色発光用の発光素子による青色発光を蛍光色素層を通して赤色（R）及び緑色（G）に変換する色変換法、などが知られている。

[0229] また、異なる発光色の本発明の発光素子10A, 10Bを複数組み合わせることで用いることにより、所望の発光色の平面型光源を得ることができる。例えば、青色および黄色の発光素子を組み合わせた白色発光光源、青色、緑色、赤色の発光素子を組み合わせた白色発光光源、等である。

[0230] 本発明の発光素子10A, 10BをEL素子として使用する場合、共振器構造を有してもよい。例えば、透明基板上に、屈折率の異なる複数の積層膜よりなる多層膜ミラー、透明または半透明電極、発光層および金属電極を重ね合わせて有する。発光層で生じた光は多層膜ミラーと金属電極を反射板としてその間で反射を繰り返し共振する。

別の好ましい態様では、透明基板上に、透明または半透明電極と金属電極がそれぞれ反射板として機能して、発光層で生じた光はその間で反射を繰り返し共振する。

共振構造を形成するためには、2つの反射板の有効屈折率、反射板間の各層の屈折率と厚みから決定される光路長を所望の共振波長の得るのに最適な値となるよう調整される。

第一の態様の場合の計算式は特開平9-180883号明細書に記載されている。第2の態様の場合の計算式は特開2004-127795号明細書に記載されている。

[0231] 本発明の発光素子 10A, 10B を表示装置に使用する場合、発光素子全体を保護絶縁膜によって保護してもよい。例えば、発光素子が EL 素子である場合、保護絶縁膜は、該 EL 素子上に TFT を作製する際に、EL 素子へ与えるダメージを低減する機能と、EL 素子と TFT とを電氣的に絶縁する機能を有する。また、保護絶縁膜は、水分や酸素等の素子劣化を促進するものが発光素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであることが更に好ましい。

[0232] その具体例としては、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、SiN_x、SiN_xO_y等の金属窒化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも 1 種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率 1 % 以上の吸水性物質、吸水率 0.1 % 以下の防湿性物質等が挙げられる。

[0233] 保護絶縁膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマ CVD 法、レーザー CVD 法、熱 CVD 法、ガスソース CVD 法、コーティング法、印刷法、転写法を適用できる。

[0234] 尚、発光素子が EL 素子である場合、該 EL 素子の上部電極と駆動 TFT のソースまたはドレイン電極とは、電氣的に接続する必要がある為に、保護絶縁膜にはコンタクトホールを作製する必要がある。コンタクトホールを作製する方法としては、エッチング液によるウェットエッチング法、プラズマを用いたドライエッチング法、レーザーによるエッチング法等がある。

実施例

[0235] (実施例 1)

本実施例では、図 1 に示す構造のボトムエミッション型の有機 EL 素子 10A を作成した。

(0) ガラス基板

基板 1 として、ガラス基板 (SHOTT Nippon 製 TEMPAX Float、屈折率 1.48) を用意した。その表面には以下に示す工程で作成したアルミニウム陽極酸化皮膜をマイクロポア 200 を有する微細構造体 2 として設けた。

[0236] (1) 金属基板の前処理工程 (電解研磨処理)

高純度アルミニウム基板 (住友軽金属社製、純度 99.99 質量%、厚さ 0.4 mm) を、10 cm 四方の面積で陽極酸化処理できるようカットした後、以下組成の電解研磨液を用いて、電圧 25 V、液温度 65°C、液流速 3.0 m/min の条件で電解研磨処理を施した。

陰極はカーボン電極とし、電源は、GP0110-30R (高砂製作所社製) を用いた。また、電解液の流速は渦式フローモニター FLM22-10 PCW (AS ONE 製) を用いて計測した。

[0237] <電解研磨液組成>

- ・ 85 質量%リン酸 (和光純薬社製試薬) 660 mL
- ・ 純水 160 mL
- ・ 硫酸 150 mL
- ・ エチレングリコール 30 mL

[0238] (2) 陽極酸化皮膜形成工程 (陽極酸化処理)

上記で得られた電解研磨処理後の金属基板に、0.50 mol/L (4.5 質量%) シュウ酸の電解液で、電圧 40 V、液温度 15°C、液流速 3.0 m/min の条件で 1 時間陽極酸化処理を施した。更に陽極酸化処理後のサンプルに、0.5 mol/L (4.9 質量%) リン酸の混合水溶液を用いて 40°C の条件で 25 分間浸漬して脱膜処理を施した。

これらの処理をこの順に4回繰り返した後、0.50mol/Lシュウ酸の電解液で、電圧40V、液温度15℃、液流速3.0m/minの条件で4時間再陽極酸化処理を施し、更に、0.5mol/Lリン酸の混合水溶液を用いて40℃の条件で25分間浸漬させて脱膜処理を施すことにより、アルミニウム基板表面に、マイクロポアが直管状で且つハニカム状に配列された陽極酸化皮膜を形成させた。

[0239] なお、陽極酸化処理および再陽極酸化処理ともに、陰極はステンレス電極とし、電源は、GPO110-30R（高砂製作所社製）を用いた。また、冷却装置としては、NeoCool BD36（ヤマト科学社製）を用い、かくはん加温装置として、ペアスターラー PS-100（EYELA社製）を用いた。電解液の流速は渦式フローモニターFLM22-10PCW（ASONE製）を用いて計測した。

[0240] （3）アルミニウム基板除去工程

上記で得られたアルミニウム陽極酸化皮膜を、マイクロポア200を有する微細構造体2として用いるために、アルミニウム基板の除去処理を行った。具体的には、20質量%塩化水銀水溶液を用いて、20℃、3時間浸漬させ、アルミニウム基板を溶解して除去した。図7は、アルミニウム（Al）基板を溶解して除去した後の表面写真（倍率10000倍）である。

[0241] （4）アルミニウム陽極酸化皮膜の物性評価

上記（3）の手順で得られたアルミニウム陽極酸化皮膜の表面写真（倍率20000倍）をFE-SEMにより撮影し、1μm×1μmの視野に存在するマイクロポアについて、平均径およびポア径の分散を下記式により求め、分散/平均径を求めた。

$$\text{平均径} : \mu_x = (1/n) \sum X_i$$

$$\text{分散} : \sigma^2 = (1/n) (\sum X_i^2) - \mu_x^2$$

$$\text{分散/平均径} = \sigma / \mu_x$$

ここでX_iは、1μm²の範囲で測定された1個のマイクロポアのポア径である。

また、F E - S E Mによる表面写真（倍率20000倍）の $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の視野で任意のマイクロポア300個を用いて、下記式により平均ポア密度を計算した。ここで、下記式中、 P_p は周期を表す。

$$\text{平均ポア密度 (個}/\mu\text{m}^2) = (1/2 \text{ 個}) / \{P_p (\mu\text{m}) \times P_p (\mu\text{m}) \times \sqrt{3} \times (1/2)\}$$

結果を以下に示す。

平均径：60 nm

分散：2.8 nm

分散／平均径：0.047

平均ポア密度： 1.1×10^8 個/mm²

更に、F E - S E Mによる表面写真（倍率20000倍）の $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の視野で任意のマイクロポア300個を用いて、下記式（i）で定義される規則化度を求めた。結果、規則化度は90%であった。

$$\text{規則化度 (\%)} = B / A \times 100 \quad (i)$$

上記式（i）中、Aは、測定範囲におけるマイクロポアの全数を表す。Bは、一のマイクロポアの重心を中心とし、他のマイクロポアの縁に内接する最も半径が短い円を描いた場合に、その円の内部に前記一のマイクロポア以外のマイクロポアの重心を6個含むことになる前記一のマイクロポアの測定範囲における数を表す。

[0242] （5）電極層／発光層形成工程

ガラス基板1に上記の手順で得られた微細構造体2を載せた後、0.01 MPaの圧力を加えた状態で、500℃で12時間真空乾燥することにより、ガラス基板1上に微細構造体2を固定させた。

次に、微細構造体2上に、ITO膜をスパッタ法により100 nmの膜厚で成膜して、第1の電極4として、陽極を形成した。さらに、 α -NPDを真空蒸着法にて50 nm堆積して正孔輸送層を形成した後、Alq₃を真空蒸着法により80 nm堆積して活性層を形成することにより、陽極側から、正孔輸送層、活性層の順に積層された発光層5を形成した。なお、活性層とし

て形成したA l q₃層は電子輸送層としても機能する。

最後に、マグネシウム－銀合金を蒸着速度比10：1で真空蒸着法にて200nmの膜厚で共蒸着して、第2の電極6として陰極を形成した。こうして、発光部7を作製することにより、ボトムエミッション型の有機EL素子である発光素子10Aが得られた。なお、微細構造体2は、有機EL素子において、透過型の回折格子部として機能する。

[0243] (実施例2)

上記微細構造体2に、下記の蛍光色素混入工程を施した以外は、実施例1と同様の手順を実施することにより、実施例2の有機EL素子を作製した。

[0244] 蛍光色素混入工程

上記(1)～(3)の手順で得られた微細構造体2のマイクロポア200内に、ピレン化合物である1, 3-bis(1-pyrene)propane、の30wt%MEK溶液を浸漬し、120℃で60秒乾燥することによって、マイクロポア内隔壁に上記ピレン化合物が吸着あるいは充填された微細構造体、すなわち、上記ピレン化合物が混入された微細構造体を得た。

[0245] (実施例3)

本実施例では、図2に示す構造のボトムエミッション型の有機EL素子10Bを作成した。

(1) ガラス基板

基板として、ガラス基板1(SHOTT Nippon製TEMPAX Float、屈折率1.48)を用意した。

次いで、ガラス基板の表面に、以下に示す工程で微細構造体を設けた(図8参照)。

[0246] (2) 微細構造体

(a) アルミニウム基板の電解研磨処理

高純度アルミニウム基板(住友軽金属社製、純度99.99質量%、厚さ0.4mm)を、10cm四方の面積で陽極酸化処理できるようカットした

後、以下組成の電解研磨液を用いて、電圧 10 V、液温度 65°C、液流速 3.0 m/min の条件で電解研磨処理を施した。

陰極はカーボン電極とし、電源は、GPO250-30R（高砂製作所社製）を用いた。また、電解液の流速は渦式フローモニター FLM22-10PCW（AS ONE 製）を用いて計測した。

[0247] <電解研磨液組成>

- ・ 85 質量%リン酸（和光純薬社製試薬） 1320 mL
- ・ 純水 80 mL
- ・ 硫酸 600 mL

[0248] (b) 脱脂処理

上記電解研磨処理後のアルミニウム基板を、1.75 mol/L 水酸化ナトリウムおよび 0.16 mol/L 硝酸ナトリウムの混合液に 60°C の条件で 30～90 秒浸漬させ、脱脂処理を施した。

[0249] (c) 陽極酸化処理工程

上記脱脂処理後のアルミニウム基板に、0.10 mol/L（1.0 質量%）リン酸の電解液で、電圧 195 V、液温度 30°C、液流速 3.0 m/min の条件で 4 時間陽極酸化処理を施した。更に陽極酸化処理後のサンプルに、0.52 mol/L（5.1 質量%）リン酸水溶液を用いて 40°C の条件で 42.5 分間浸漬して脱膜処理を施した。

これらの処理をこの順に 4 回繰り返した後、0.50 mol/L リン酸の電解液で、電圧 195 V、液温度 3°C、液流速 3.0 m/min の条件で 10 分間再陽極酸化処理を施すことにより、アルミニウム基板表面に、マイクロポアが直管状でかつハニカム状に配列された陽極酸化皮膜を形成させた。

[0250] なお、陽極酸化処理および再陽極酸化処理ともに、陰極はステンレス電極とし、電源は、GPO110-30R（高砂製作所社製）を用いた。また、冷却装置としては、NeoCool BD36（ヤマト科学社製）を用い、かくはん加温装置として、ペアスターラー PS-100（EYELA 社製）を用いた。電解液の流速は渦式フローモニター FLM22-10PCW（AS

ONE製)を用いて計測した。

[0251] (d) 貫通化処理工程

上記陽極酸化処理工程の後に、20質量%塩化水銀水溶液(昇汞)に20℃、3時間浸漬させることによりアルミニウム基板を溶解し、更に、5質量%リン酸に30℃、30分間浸漬させることにより陽極酸化皮膜の底部を除去し、マイクロポア貫通孔を有する陽極酸化皮膜からなる構造体を作製した。

[0252] 貫通化処理工程の後の構造体8を上記ガラス基板の表面上へ設置し、0.01MPaの圧力をかけたまま500℃で12時間真空乾燥することに吸着させた(図8(B)参照)。

[0253] (e) 充填工程

上記ガラス基板上に設置された貫通化処理工程後の構造体のマイクロポアの内部に、下記条件でスパッタリングを行い、6時間処理することで、ITOを充填して微細構造体3を形成した(図8(C)参照)。

スパッタガス: Ar + O₂

スパッタガス圧: 0.5Pa

スパッタガス流量: 300SCCM

スパッタガス中の酸素濃度: 1vol%

漏洩磁束密度: 0.1T

投入スパッタパワー密度: 0.5W/cm²

[0254] (f) 除去工程

上記充填工程の後のサンプルを、0.1mol/Lの水酸化カリウム水溶液に40℃の条件で60分間浸漬させて陽極酸化皮膜を全て溶かすことにより、ガラス基板1上に微細構造体3が設けられた構造物を得た(図8(D)参照)。

[0255] (g) 空隙充填媒質の導入

次いで、ZnO薄膜塗布材料(高純度化学研究所製Zn-O5)をITO層/ガラス基板層間に浸透させて、微細構造体3の空隙部210に空隙充填媒質9を充填した(図8(E)参照)。

[0256] 上記で得られた微細構造体はガラス基板とITO膜に挟まれており、直接には観察できないため、予め、ハニカム状に配列された陽極酸化皮膜の表面写真（倍率20000倍）をFE-SEMにより撮影し、凹凸の形状を推定している。本方法により、以下の形状であることを確認した。

- ・微細構造体（柱状部を含む）の厚さ：4 μm
- ・柱状部の高さ：1 μm
- ・柱状部の平均最大直径：150 nm
- ・柱状部の周期（中心間距離）：500 nm
- ・柱状部の規則化度：72%
- ・柱状部の密度：4.6 $\times 10^6$ 個/ mm^2

[0257] ここで、上記柱状部の周期は、上記柱状部の中心間距離（ピッチ）をいい、50点測定した平均値である。

また、上記柱状部の規則化度は、上記式（ii）により定義される規則化度を測定した値である。

また、上記柱状部の密度は、図9に示すように、上記式（ii）により定義される規則化度が100%となるように配列する柱状部の単位格子51中に1/2個の柱状部52があるとして、下記式により算出した。

$$\text{密度（個}/\mu\text{m}^2\text{）} = \left(1/2\text{ 個}\right) / \left\{P_p\left(\mu\text{m}\right) \times P_p\left(\mu\text{m}\right) \times \sqrt{3} \times \left(1/2\right)\right\}$$

ここで、上記式中、 P_p は周期を表す。

[0258] （3）電極および発光層の形成

ガラス基板上に設けられた微細構造体の表面に、スパッタリング法を用いて、膜厚100 nmのITOを陽極として形成（成膜）した。

次いで、真空蒸着法を用いて、 α -NPDを50 nm堆積させた正孔輸送層を形成した。

次いで、真空蒸着法を用いて、Alq₃を80 nm堆積させた活性層を形成した。

最後に、真空蒸着法を用いて、マグネシウム－銀合金を蒸着速度比10：

1で200nmの膜厚で共蒸着させて陰極を形成し、図2に示すボトムエミッション型の有機EL素子10Bを作製した（図8（F）参照）。

[0259]（比較例1）

基板1上に微細構造体2を設けない点を除いて、実施例1と同様の手順を実施することにより、基板1上に直接発光部7が形成された比較例1の有機EL素子を作製した。

[0260] 実施例1～3、および、比較例1の有機EL素子に、8Vの直流電圧をそれぞれ印加して、輝度並びに発光面方向の輝度分布を比較した。実施例1～3の有機EL素子は、比較例1の有機EL素子と比較して、それぞれ1.40倍、1.52倍、1.40倍の輝度が得られた。

また、比較例1の有機EL素子は発光面方向の輝度の標準偏差が5.0ルクスであったのに対して、実施例1～3の有機EL素子ではそれぞれ1.5ルクス、1.6ルクス、1.5ルクスとなりより均一な輝度を得ることができた。

符号の説明

- [0261]
- 1 基板
 - 1a、6a 発光面
 - 2 微細構造体
 - 2a 平面
 - 3 微細構造体
 - 3a 柱状部
 - 3b 膜状部
 - 4 第1の電極
 - 5 発光層
 - 6 第2の電極
 - 7 発光部
 - 8 アルミナ（鋳型）
 - 9 空隙充填媒質

10A, 10B EL素子

12 アルミニウム基板

14、14a、14b、14c、14d 陽極酸化皮膜

16、16a、16b、16c、16d マイクロポア

18a、18b、18c、18d バリア層

51 単位格子

52 柱状部

101、102、104、105、107、108 マイクロポア

103、106、109 円

200 マイクロポア

210 空隙部

301、302、304、305、307、308 柱状部

303、306、309 円

請求の範囲

[請求項1]

発光部、および、微細構造体を具備する発光素子であって、

前記微細構造体が、前記発光素子の発光面と平行する面を有し、該発光素子の発光面と平行する面には、平均開孔径が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ で、平均ポア密度が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ 個/ mm^2 で、下記式 (i) により定義される規則化度が50%以上となるマイクロポアが形成されていることを特長とする発光素子。

$$\text{規則化度 (\%)} = B / A \times 100 \quad (\text{i})$$

前記式 (i) 中、Aは、測定範囲におけるマイクロポアの全数を表す。Bは、一のマイクロポアの重心を中心とし、他のマイクロポアの縁に内接する最も半径が短い円を描いた場合に、その円の内部に前記一のマイクロポア以外のマイクロポアの重心を6個含むことになる前記一のマイクロポアの測定範囲における数を表す。

[請求項2]

前記微細構造体が、マイクロポアを有するアルミニウム陽極酸化皮膜であることを特徴とする、請求項1に記載の発光素子。

[請求項3]

発光部、および、該発光部上に隣接して設けられる微細構造体を具備する発光素子であって、

前記微細構造体が、前記発光部と前記微細構造体とが接する上記発光部の表面に対して略垂直方向に林立した複数の柱状部を有し、

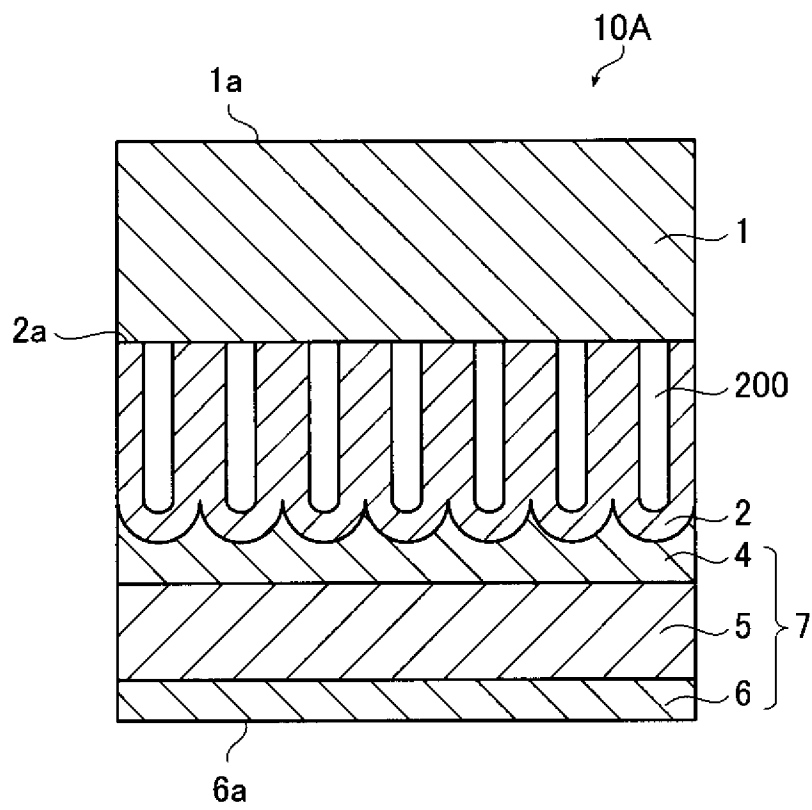
前記柱状部の平均最大直径が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ で、密度が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ 個/ mm^2 で、下記式 (ii) により定義される規則化度が50%以上となる発光素子。

$$\text{規則化度 (\%)} = D / C \times 100 \quad (\text{ii})$$

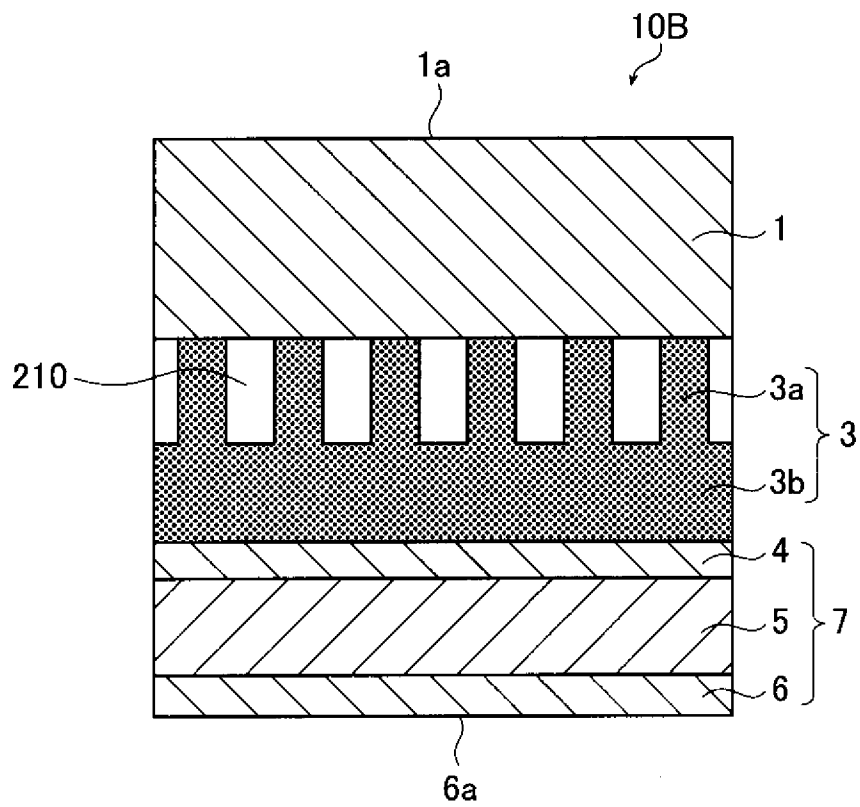
前記式 (ii) 中、Cは、測定範囲における柱状部の全数を表す。Dは、一の柱状部の重心を中心とし、他の柱状部の縁に内接する最も半径が短い円を描いた場合に、その円の内部に前記一の柱状部以外の柱状部の重心を6個含むことになる前記一の柱状部の測定範囲における数を表す。

- [請求項4] 前記微細構造体の素材が、導電性透明素材である請求項3に記載の発光素子。
- [請求項5] 前記導電性透明素材が、酸化インジウム錫である請求項4に記載の発光素子。
- [請求項6] 前記微細構造体の厚さが $0.05\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。
- [請求項7] 前記発光部が、電場を加えると発光する発光層が第1の電極および第2の電極により挟持されてなる、エレクトロルミネッセンス（EL）素子の発光部である、請求項1～6のいずれかに記載の発光素子。

[図1]

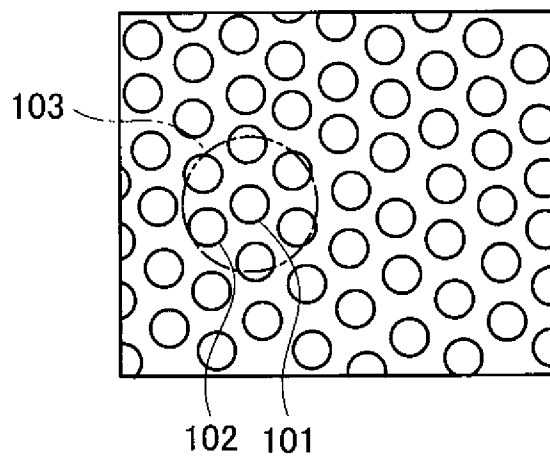


[図2]

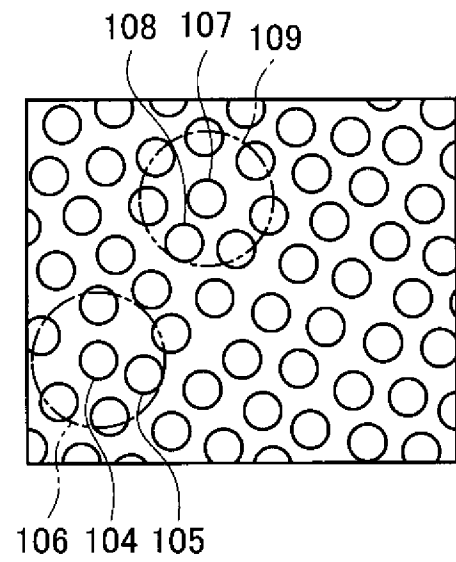


[図3]

(A)

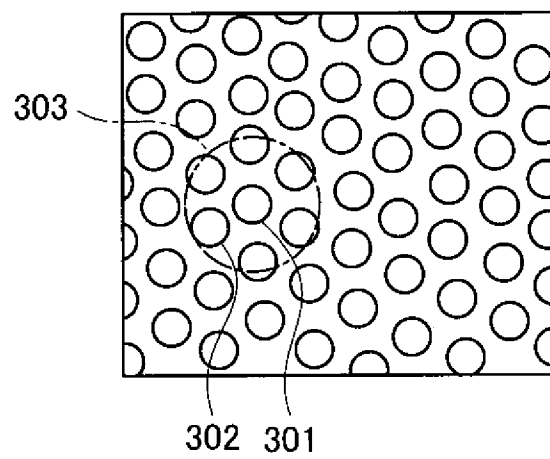


(B)

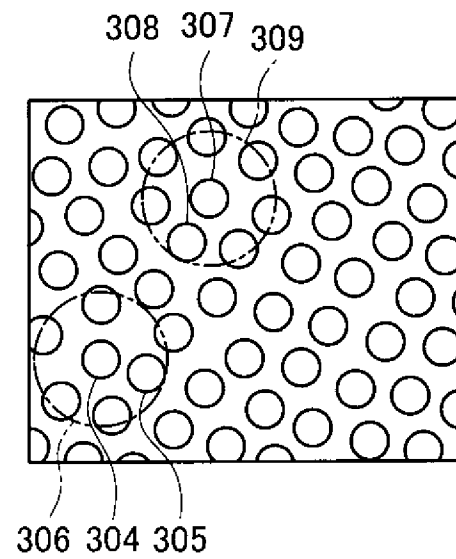


[図4]

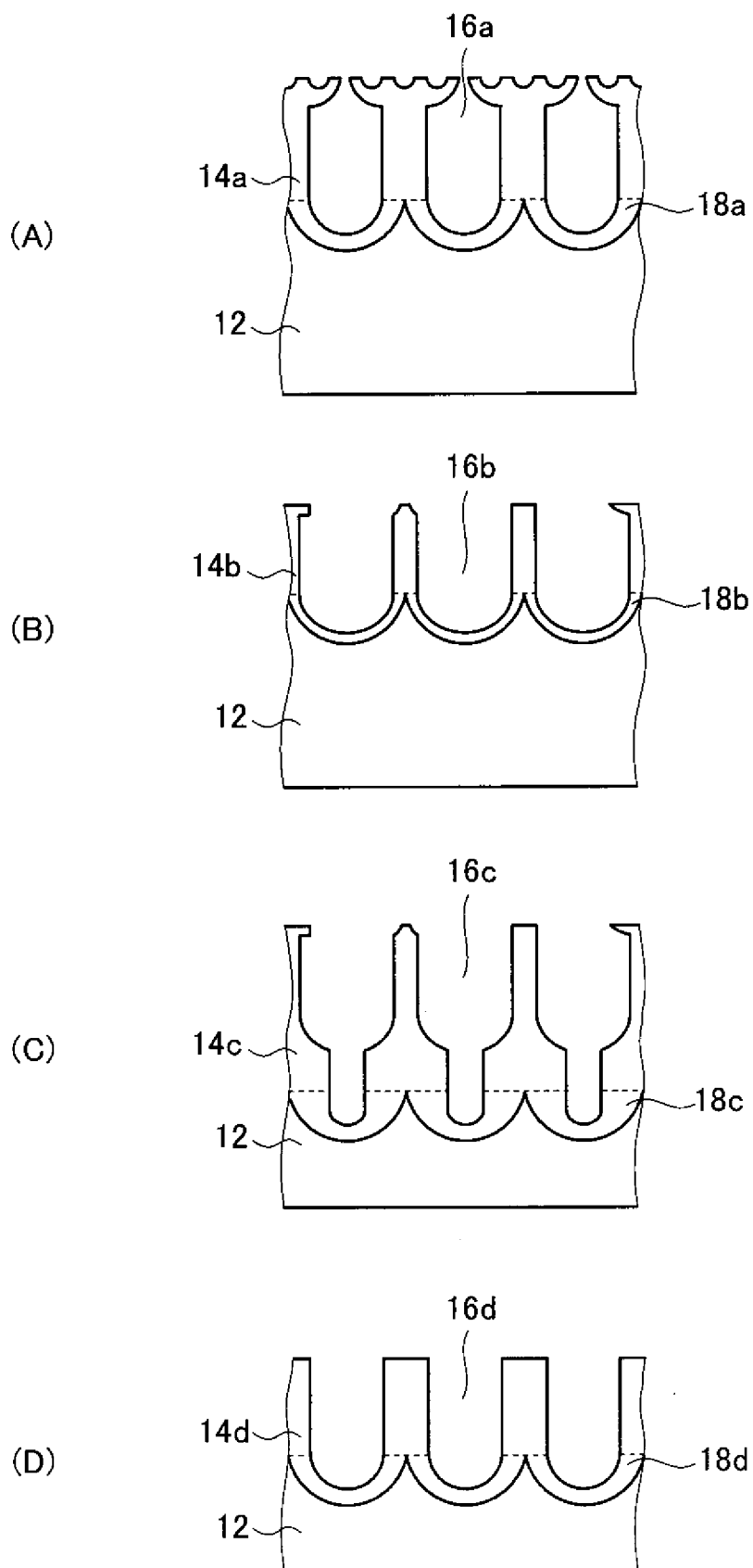
(A)



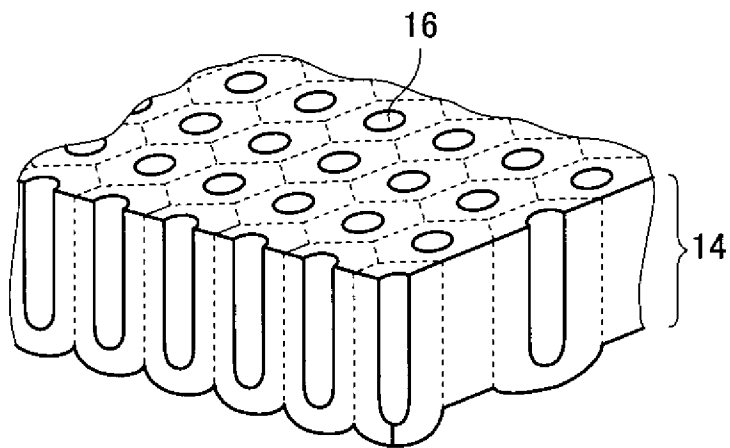
(B)



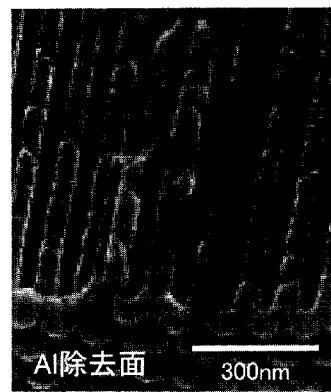
[図5]



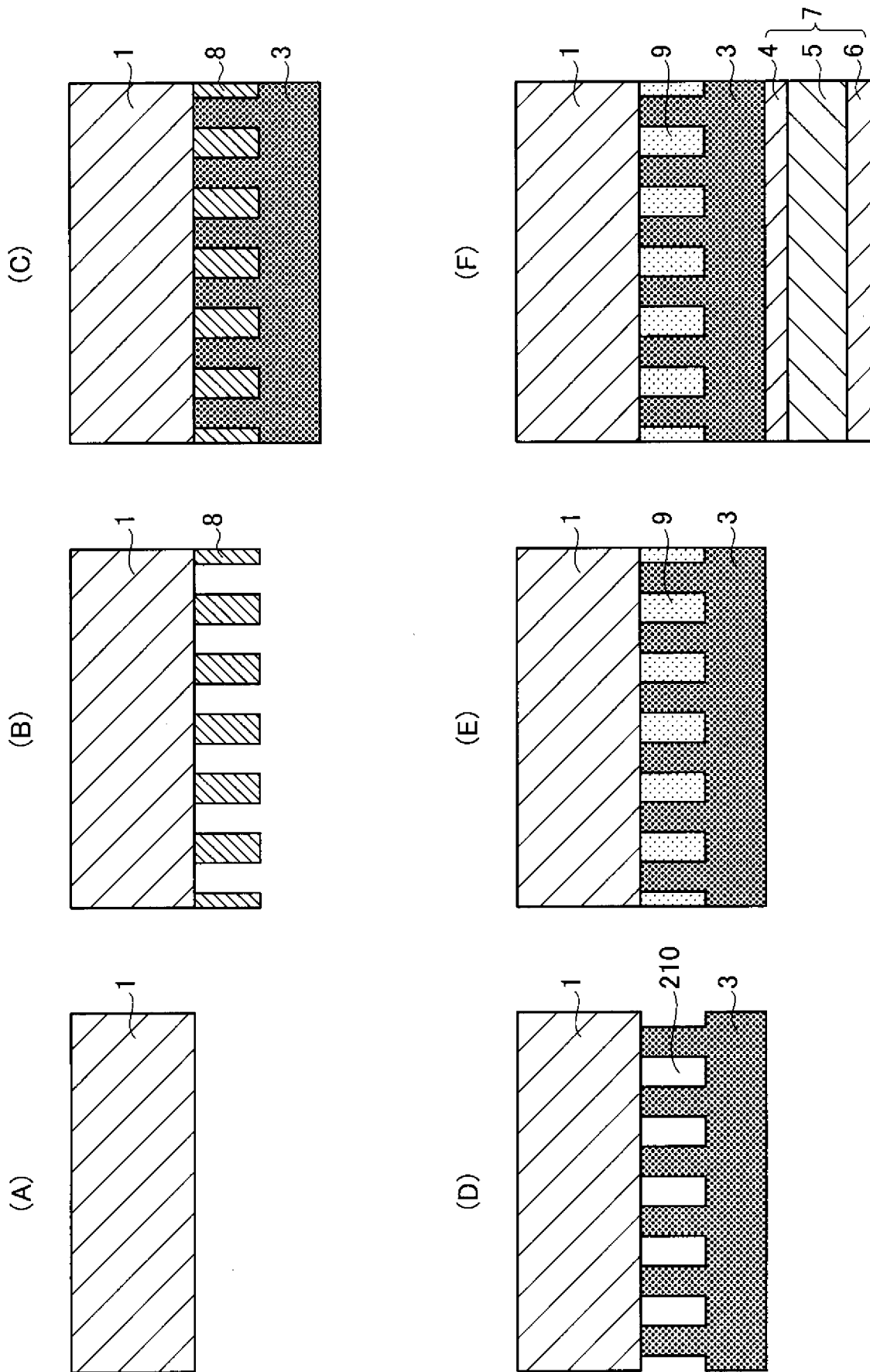
[図6]



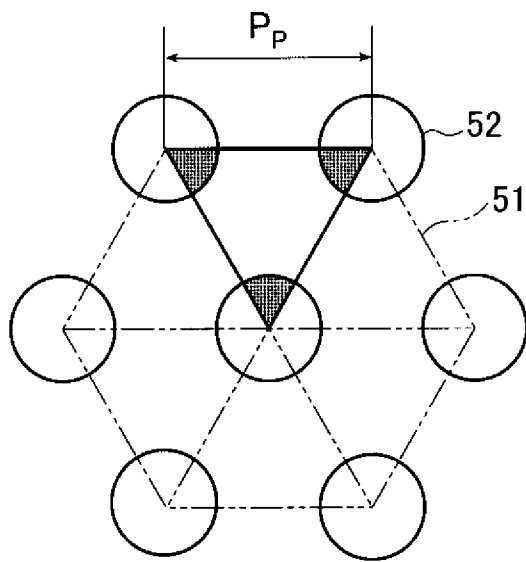
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/02(2006.01) i, H01L51/50(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/02, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-250315 A (Fujifilm Corp.), 27 September 2007 (27.09.2007), claim 3; paragraphs [0004], [0010], [0018], [0051] to [0054], [0057] (Family: none)	1-2 3-7
Y	JP 2009-37810 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 February 2009 (19.02.2009), claim 3; paragraphs [0005], [0015]; fig. 1 to 3 (Family: none)	3-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 June, 2010 (01.06.10)Date of mailing of the international search report
08 June, 2010 (08.06.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053675

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-63470 A (C.R.F. Societa Consortile per Azioni), 26 February 2004 (26.02.2004), fig. 1 to 5 & EP 1385041 A1 & EP 1785766 A1 & DE 60313255 D & DE 60326019 D & AT 360229 T	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/02 (2006.01)i, H01L51/50 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/02, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-250315 A (富士フイルム株式会社) 2007.09.27, 【請求項3】、【0004】、【0010】、【0018】、【0051】	1-2
Y	— 【0054】、【0057】 (ファミリーなし)	3-7
Y	JP 2009-37810 A (住友化学株式会社) 2009.02.19, 【請求項3】、【0005】、【0015】、【図1】—【図3】 (ファミリーなし)	3-7

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

東松 修太郎

2 0

3 2 0 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-63470 A (チ・エレ・エッフェ・ソシエタ・コンソルティエー レ・ペル・アチオニ) 2004.02.26, 【図1】－【図5】 & EP 1385041 A1 & EP 1785766 A1 & DE 60313255 D & DE 60326019 D & AT 360229 T	1-7