

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

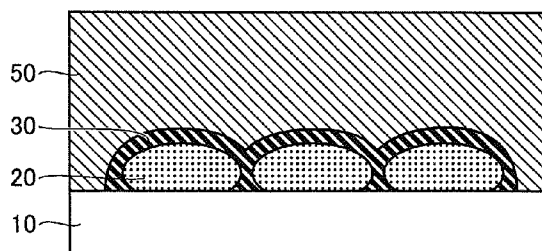
WO 2013/146268 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/44 (2010.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 33/04 (2010.01) H05B 33/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057007
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 13 日(13.03.2013)
- (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 2012-071685 2012 年 3 月 27 日(27.03.2012) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福浦 知浩(FUKUURA, Tomohiro); 〒3003294 茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: INORGANIC LAYER LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 無機層発光素子

FIG.1



(57) Abstract: Provided is an inorganic layer light-emitting element provided with: a light-emitting layer containing a light-emitting body comprising an inorganic material; and a metal particle aggregate layer comprising a particle aggregate resulting from at least 30 metal particles being two-dimensionally disposed spaced from each other, the average particle size of the metal particles being in the range of 200-1600 nm, the average height being in the range of 55-500 nm, the aspect ratio being in the range of 1-8, and the metal particles being disposed in a manner so that the average distance between adjacent metal particles is in the range of 1-150 nm. The inorganic layer light-emitting element exhibits high light-emission efficiency and has improved light extraction efficiency and light-emission amplification resulting from the metal particle aggregate layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/146268 A1



無機材料からなる発光体を含む発光層と、30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、金属系粒子はその平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、アスペクト比が1～8の範囲内にあり、隣り合う金属系粒子との平均距離が1～150nmの範囲内となるように金属系粒子を配置した金属系粒子集合体層とを備える無機層発光素子が提供される。この無機層発光素子は、金属系粒子集合体層による発光増強および光取り出し効率の改善が図られており、高い発光効率を示す。

明 細 書

発明の名称：無機層発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、金属系粒子集合体のプラズモン共鳴を利用して発光増強が図られた無機LED素子（無機発光ダイオード素子）、無機EL素子（無機エレクトロルミネッセンス素子）等の無機層発光素子に関する。

背景技術

[0002] 金属粒子をナノサイズにまで微細化すると、バルク状態では見られなかった機能を発現するようになることが従来知られており、なかでも応用が期待されているのが「局在プラズモン共鳴」である。プラズモンとは、金属ナノ構造体中の自由電子の集団的な振動によって生起する自由電子の粗密波のことである。

[0003] 近年、上記プラズモンを扱う技術分野は、「プラズモニクス」と呼ばれ大きな注目を集めているとともに活発な研究が行なわれており、かかる研究は金属ナノ粒子の局在プラズモン共鳴現象を利用した発光素子の発光効率向上を目的とするものを含む。

[0004] たとえば特開2007-139540号公報（特許文献1）には、局在プラズモン共鳴現象を利用して蛍光物質の蛍光を増強させる技術が開示されており、特開2010-238775号公報（特許文献2）には、金属微粒子コアとこれを覆う絶縁体シェルからなる局在プラズモンを誘起可能なコアシェル型微粒子を発光領域の近傍または内部に配置したエレクトロルミネッセンス（EL）素子が開示されている。またT. Fukuura and M. Kawasaki, "Long Range Enhancement of Molecular Fluorescence by Closely Packed Submicro-scale Ag Islands", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2009, 7, 653（非特許文献1）には、銀ナノ粒子による局在プラズモン共鳴に関する研究が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 7 - 1 3 9 5 4 0 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 0 - 2 3 8 7 7 5 号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：T. Fukuura and M. Kawasaki, "Long Range Enhancement of Molecular Fluorescence by Closely Packed Submicro-scale Ag Islands", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2009, 7, 653

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 現状において、プラズモン材料として金属ナノ粒子を適用した無機LED素子や無機EL素子の発光効率は、次のような理由から比較的低い値にとどまっており、その向上が強く望まれている。すなわち、従来の金属ナノ粒子による局在プラズモン共鳴を利用した発光増強においては、プラズモン共鳴による発光増強効果自体が比較的に強くないことに加えて、発光増強効果の及ぶ範囲（局在プラズモン共鳴の作用範囲）が極めて狭く、発光増強効果を発光層のごく一部でしか得ることができないため、十分な発光増強効果が得られないという問題があった。

[0008] 上記問題を解決するために、上記特許文献2に記載のように、発光層のごく近傍または内部に金属ナノ粒子を配置することも考えられるが、この場合、金属ナノ粒子と光取り出し面との間に介在する各層の界面で、生じた発光の少なくとも一部が光取り出し面とは異なる方向へ反射し、光取り出し効率が低下するという問題を招来する。また、金属ナノ粒子を光取り出し面の近傍に配置するとともに、発光層と金属ナノ粒子との距離を近づけるために、金属ナノ粒子と光取り出し面との間に介在する層（たとえばクラッド層）の厚みを小さくすることも考えられるが、当該介在層の機能を維持した上で、発光増強効果が発光層全体に及ぶ程度にまで厚みを小さくすることは困難で

ある。

[0009] そこで本発明は、新規なプラズモン材料による発光増強および光取り出し効率の改善により、高い発光効率を示す無機層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

[0010] 上記特許文献1（段落0010～0011）では、局在プラズモン共鳴による発光増強と金属ナノ粒子の粒径との関係についての理論的な説明がなされており、これによれば、粒径が約500nmの真球状の銀粒子を用いる場合、理論上、発光効率 ϕ はおよそ1となるものの、実際にはこのような銀粒子は発光増強作用をほとんど示さない。このような大型銀粒子が発光増強作用をほとんど示さないのは、銀粒子中の表面自由電子があまりにも多いために、一般的なナノ粒子（比較的小粒径のナノ粒子）で見られる双極子型の局在プラズモンが生起し難いためであると推測される。しかしながら、大型ナノ粒子が内包する極めて多数の表面自由電子を有効にプラズモンとして励起することができれば、プラズモンによる増強効果を飛躍的に向上できると考えられる。

[0011] 本発明者は、鋭意研究の結果、上記のように一般に発光増強効果が小さくなると考えられている大型の金属系粒子を特定の形状とし、その特定数以上を二次元的に離間して配置した金属系粒子集合体によれば、意外にも、極めて強いプラズモン共鳴を示すだけでなく、プラズモン共鳴の作用範囲（プラズモンによる増強効果の及ぶ範囲）を著しく伸長でき、このような金属系粒子集合体からなる層（膜）を無機層発光素子内に配置することにより、発光効率を飛躍的に向上させ得ることを見出した。

[0012] すなわち本発明は以下のとおりである。

[1] 無機材料からなる発光体を含む発光層と、

30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さ

に対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にある金属系粒子集合体層と、

を備え、

前記金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、その隣り合う金属系粒子との平均距離が1～150nmの範囲内となるように配置されている無機層発光素子。

[0013] [2] 無機材料からなる発光体を含む発光層と、

30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にある金属系粒子集合体層と、

を備え、

前記金属系粒子集合体層は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、前記平均粒径と同じ粒径、前記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて1～2μmの範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体(X)と比べて、最も長波長側にあるピークの極大波長が30～500nmの範囲で短波長側にシフトしている無機層発光素子。

[0014] [3] 無機材料からなる発光体を含む発光層と、

30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にある金属系粒子集合体層と、

を備え、

前記金属系粒子集合体層は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、前記平均粒径と同じ粒径、前記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からな

る金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体（Y）よりも、同じ金属系粒子数での比較において、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が高い無機層発光素子。

[0015] [4] 前記金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、前記アスペクト比が1を超える扁平状の粒子である [1] ～ [3] のいずれかに記載の無機層発光素子。

[0016] [5] 前記金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、銀からなる [1] ～ [4] のいずれかに記載の無機層発光素子。

[0017] [6] 前記金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、その隣り合う金属系粒子との間に関して非導電性である [1] ～ [5] のいずれかに記載の無機層発光素子。

[0018] [7] 前記金属系粒子集合体層は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるピークが $350 \sim 550 \text{ nm}$ の範囲内に極大波長を有する [1] ～ [6] のいずれかに記載の無機層発光素子。

[0019] [8] 前記金属系粒子集合体層は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が1以上である [1] ～ [7] のいずれかに記載の無機層発光素子。

[0020] [9] 前記発光層と前記金属系粒子集合体層との間に介在される絶縁層をさらに含む [1] ～ [8] のいずれかに記載の無機層発光素子。

[0021] [10] 前記絶縁層は、前記金属系粒子集合体層を構成するそれぞれの金属系粒子の表面を覆うように形成されている [9] に記載の無機層発光素子。

[0022] [11] 前記発光層の厚みが 1 nm 以上である [1] ～ [10] のいずれかに記載の無機層発光素子。

[0023] [12] 前記金属系粒子集合体層の発光層側表面から前記発光層までの距離が 10 nm 以上である [1] ～ [11] のいずれかに記載の無機層発光素子。

[0024] [13] 前記金属系粒子集合体層の発光層側表面から前記発光層までの距離が20nm以上であり、前記発光層に含有される前記発光体のフォトルミネッセンス量子収率が、前記金属系粒子集合体層を有しない参照無機層発光素子と比べて、1.5倍以上である[1]～[12]のいずれかに記載の無機層発光素子。

[0025] [14] 30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にあり、かつ金属系粒子は、その隣り合う金属系粒子との平均距離が1～150nmの範囲内となるように配置されている金属系粒子集合体層を、無機層発光素子内に配置することを特徴とする無機層発光素子の発光増強方法。

[0026] [15] 30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にあり、かつ可視光領域における吸光スペクトルにおいて、前記平均粒径と同じ粒径、前記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて1～2μmの範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体(X)と比べて、最も長波長側にあるピークの極大波長が30～500nmの範囲で短波長側にシフトしている金属系粒子集合体層を、無機層発光素子内に配置することを特徴とする無機層発光素子の発光増強方法。

[0027] [16] 30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の

範囲内にあり、かつ可視光領域における吸光スペクトルにおいて、前記平均粒径と同じ粒径、前記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体（Y）よりも、同じ金属系粒子数での比較において、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が高い金属系粒子集合体層を、無機層発光素子内に配置することを特徴とする無機層発光素子の発光増強方法。

[0028] 本発明において「無機層発光素子」とは、発光体が無機材料からなる発光層を有する発光素子を意味しており、「無機LED素子（無機発光ダイオード素子）」および「無機EL素子（無機エレクトロルミネッセンス素子）」を包含する。「無機LED素子」とは、発光層に電子と正孔を注入することによって励起子を生成し、これを発光させる無機半導体発光素子を意味し、外部電場により加速された電子によって発光層を励起状態とし、これが基底状態に戻る際に発光する「無機EL素子」とは区別される。

[0029] 発光層は、単層構造であってもよいし、たとえば量子井戸層と障壁層とを交互に積層したような複層構造であってもよい。後者の場合、発光層の厚みとは、複層構造の全体の厚みをいう。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、従来のプラズモン材料にはないプラズモン特性を有する金属系粒子集合体層を備えていることにより、発光増強と光取り出し効率の改善が図られた、発光効率の高い無機層発光素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明に係る無機層発光素子の一例を示す断面模式図である。

[図2]本発明に係る無機LED素子の一例を示す断面模式図である。

[図3]本発明に係る無機LED素子の他の一例を示す断面模式図である。

[図4]製造例1で得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層を直上から見たときのSEM画像（10000倍および50000倍スケール）である。

[図5]製造例1で得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層のA F M画像である。

[図6]製造例2で得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層を直上から見たときのS E M画像（1 0 0 0 0倍および5 0 0 0 0倍スケール）である。

[図7]製造例2で得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層のA F M画像である。

[図8]比較製造例3で得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層を直上から見たときのS E M画像（1 0 0 0 0倍スケール）である。

[図9]比較製造例3で得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層のA F M画像である。

[図10]製造例1および比較製造例1～2で得られた金属系粒子集合体層積層基板の吸光スペクトルである。

[図11]製造例2で得られた金属系粒子集合体層積層基板の吸光スペクトルである。

[図12]参照金属系粒子集合体の製造方法を示す概略フロー図である。

[図13]参照金属系粒子集合体層積層基板における参照金属系粒子集合体層を直上から見たときのS E M画像（2 0 0 0 0倍および5 0 0 0 0倍スケール）である。

[図14]顕微鏡の対物レンズ（1 0 0倍）を用いた吸光スペクトル測定方法を説明する図である。

[図15]顕微鏡の対物レンズ（1 0 0倍）を用いた方法により測定された製造例1で得られた金属系粒子集合体層積層基板の吸光スペクトルである。

[図16]顕微鏡の対物レンズ（1 0 0倍）を用いた方法により測定された製造例2で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の吸光スペクトルである。

[図17]顕微鏡の対物レンズ（1 0 0倍）を用いた方法により測定された比較製造例3で得られた金属系粒子集合体層積層基板の吸光スペクトルである。

[図18]無機層発光素子の発光スペクトルの測定系を示す模式図である。

[図19]実施例1～4の無機層発光素子における発光増強効果と、比較例1～4の無機層発光素子における発光増強効果とを対比するグラフである。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明の無機層発光素子は、無機材料からなる発光体を含む発光層と、30個以上の金属系粒子を互いに離間して二次元的に配置してなる、無機層発光素子内に配置される粒子集合体からなる層（膜）である金属系粒子集合体層を少なくとも含んで構成される。

[0033] 本発明において、金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、平均高さに対する平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内とされる。

[0034] <金属系粒子集合体層>

本発明の無機層発光素子の好ましい実施形態において、金属系粒子集合体層は下記のいずれかの特徴を有する。

[0035] [i] 金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子が、その隣り合う金属系粒子との平均距離が1～150nmの範囲内となるように配置されている（第1の実施形態）、

[ii] 金属系粒子集合体層は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、上記平均粒径と同じ粒径、上記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて1～2 μ mの範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体（X）と比べて、最も長波長側にあるピークの極大波長が30～500nmの範囲で短波長側にシフトしている（第2の実施形態）、

[iii] 金属系粒子集合体層は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、上記平均粒径と同じ粒径、上記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて1～2 μ mの範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体（Y）よりも、同じ金属系粒子数

での比較において、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が高い（第3の実施形態）。

[0036] 本明細書において、金属系粒子集合体の平均粒径および平均高さが参照金属系粒子集合体（X）または（Y）と「同じ」であるとは、平均粒径の差が $\pm 5 \text{ nm}$ の範囲内であり、平均高さの差が $\pm 10 \text{ nm}$ の範囲内であることをいう。

[0037] （第1の実施形態）

上記〔i〕の特徴を有する金属系粒子集合体層を備える本実施形態の無機層発光素子は、次の点において極めて有利である。

[0038] （1）本実施形態に係る金属系粒子集合体層が極めて強いプラズモン共鳴を示すため、従来のプラズモン材料を用いる場合と比較して、より強い発光増強効果を得ることができ、これにより発光効率を飛躍的に高めることができる。本実施形態に係る金属系粒子集合体層が示すプラズモン共鳴の強さは、特定波長における個々の金属系粒子が示す局在プラズモン共鳴の単なる総和ではなく、それ以上の強さである。すなわち、30個以上の所定形状の金属系粒子が上記の所定間隔で密に配置されることにより、個々の金属系粒子が相互作用して、極めて強いプラズモン共鳴が発現する。これは、金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用により発現したものと考えられる。

[0039] 一般にプラズモン材料は、吸光光度法で吸光スペクトルを測定したとき、紫外～可視領域におけるピークとしてプラズモン共鳴ピーク（以下、プラズモンピークともいう）が観測され、このプラズモンピークの極大波長における吸光度値の大小から、そのプラズモン材料のプラズモン共鳴の強さを略式に評価することができるが、本実施形態に係る金属系粒子集合体層は、これをガラス基板上に積層した状態で吸光スペクトルを測定したとき、可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長における吸光度が1以上、さらには1.5以上、なおさらには2程度となり得る。

[0040] 金属系粒子集合体層の吸光スペクトルは、吸光光度法によって、ガラス基板に積層した状態で測定される。具体的には、吸光スペクトルは、金属系粒

子集合体層が積層されたガラス基板の裏面側（金属系粒子集合体層とは反対側）であって、基板面に垂直な方向から紫外～可視光領域の入射光を照射し、金属系粒子集合体層側に透過した全方向における透過光の強度 I と、前記金属系粒子集合体膜積層基板の基板と同じ厚み、材質の基板であって、金属系粒子集合体膜が積層されていない基板の面に垂直な方向から先と同じ入射光を照射し、入射面の反対側から透過した全方向における透過光の強度 I_0 を、それぞれ積分球分光光度計を用いて測定することにより得られる。このとき、吸光スペクトルの縦軸である吸光度は、下記式：

$$\text{吸光度} = -\lg_{10} (I / I_0)$$

で表される。

[0041] （２）金属系粒子集合体層によるプラズモン共鳴の作用範囲（プラズモンによる増強効果の及ぶ範囲）が著しく伸長されているため、従来のプラズモン材料を用いる場合と比較して、より強い発光増強効果を得ることができ、このことは上記と同様、発光効率の飛躍的な向上に寄与する。すなわち、この作用範囲の大幅な伸長によって、発光層の厚みが大きい場合であっても発光層全体を同時に増強させることが可能になり、これにより無機層発光素子の発光効率を著しく向上させることができる。

[0042] このような伸長作用もまた、３０個以上の所定形状の金属系粒子を所定間隔で密に配置したことによって生じた金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用により発現したものと考えられる。本実施形態に係る金属系粒子集合体層によれば、プラズモン共鳴の作用範囲を、たとえば数百 nm 程度まで伸長することができる。

[0043] したがって本実施形態の無機層発光素子によれば、発光層から、たとえば 10 nm、さらには数十 nm（たとえば 20 nm、30 nm または 40 nm 超）、なおさらには数百 nm 離れた位置に金属系粒子集合体層を配置してもプラズモン共鳴による増強効果を得ることができる。このことは、プラズモン材料である金属系粒子集合体層を発光層よりも光取り出し面により近く、さらには金属系粒子集合体層を発光層からかなり離れた光取り出し面近傍に

配置することが可能になることを意味しており、これにより光取り出し効率を大幅に向上させることができる。前記したように、発光層のごく近傍または内部にプラズモン材料を配置した従来技術においては、プラズモン材料と光取り出し面との間に介在する各層の界面で、生じた発光の少なくとも一部が光取り出し面とは異なる方向へ反射してしまうことにより、光取り出し効率が低下していた。

[0044] このように本実施形態に係る金属系粒子集合体層は、それ単独では双極子型の局在プラズモンが可視光領域で生起し難い比較的大型の金属系粒子を用いるにもかかわらず、このような大型の金属系粒子（所定の形状を有していることが必要であるが）の特定数以上を、特定の間隔を置いて密に配置することにより、当該大型の金属系粒子が内包する極めて多数の表面自由電子をプラズモンとして励起することができ、無機層発光素子における著しく強いプラズモン共鳴およびプラズモン共鳴の作用範囲の著しい伸長の実現を可能にしたものである。

[0045] また、本実施形態の無機層発光素子は、その金属系粒子集合体層が特定の形状を有する比較的大型の金属系粒子の特定数以上を二次元的に特定の間隔で離間して配置した構造を有していることに起因して、次のような有利な効果を奏し得る。

[0046] （３）本実施形態に係る金属系粒子集合体層では、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、金属系粒子の平均粒径および平均粒子間距離に依存して、プラズモンピークの極大波長が特異なシフトを示し得るため、特定の（所望の）波長領域の発光を、特に増強させることが可能になる。具体的には、平均粒子間距離を一定にして金属系粒子の平均粒径を大きくするに従い、可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長が短波長側にシフト（ブルーシフト）する。同様に、大型の金属系粒子の平均粒径を一定にして平均粒子間距離を小さくするに従い（金属系粒子をより密に配置すると）、可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長が短波長側にシフトする。この特異な現象は、プラズモン材料に関

して一般的に認められているミー散乱理論（この理論に従えば、粒径が大きくなるとプラズモンピークの極大波長は長波長側にシフト（レッドシフト）する。）に反するものである。

[0047] 上記のような特異なブルーシフトもまた、金属系粒子集合体層が大型の金属系粒子を特定の間隔を置いて密に配置した構造を有しており、これに伴い、金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用が生じていることによるものと考えられる。本実施形態に係る金属系粒子集合体層（ガラス基板上に積層した状態）は、金属系粒子の形状や平均粒子間距離に応じて、吸光光度法によって測定される可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるプラズモンピークが、たとえば350～550 nmの波長領域に極大波長を示し得る。また、本実施形態に係る金属系粒子集合体層は、金属系粒子が十分に長い粒子間距離（たとえば1 μ m）を置いて配置される場合と比較して、典型的には30～500 nm程度（たとえば30～250 nm）のブルーシフトを生じ得る。

[0048] このようなプラズモンピークの極大波長がブルーシフトした金属系粒子集合体層、たとえば青色またはその近傍波長領域にプラズモンピークを有する金属系粒子集合体層は、発光効率の向上がとりわけ強く求められている青色またはその近傍波長領域の発光を生じる無機層発光素子の増強要素として有用である。

[0049] 次に、本実施形態に係る金属系粒子集合体層の具体的構成について説明する。

金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、ナノ粒子またはその集合体としたときに、吸光光度法による吸光スペクトル測定において、紫外～可視領域にプラズモンピークを有する材料からなる限り特に限定されず、たとえば、金、銀、銅、白金、パラジウム等の貴金属や、アルミニウム、タンタル等の金属；該貴金属または金属を含有する合金；該貴金属または金属を含む金属化合物（金属酸化物や金属塩など）を挙げることができる。これらのなかでも、金、銀、銅、白金、パラジウム等の貴金属が好ましく、安価で、吸

収が小さい（可視光波長において誘電関数の虚部が小さい）ことから銀であることがより好ましい。

[0050] 金属系粒子の平均粒径は200～1600nmの範囲内であり、上記（1）～（3）の効果を効果的に得るために、好ましくは200～1200nm、より好ましくは250～500nm、さらに好ましくは300～500nmの範囲内である。ここで特筆すべき点は、たとえば平均粒径500nmという大型の金属系粒子は、上述のように、それ単独では局在プラズモンによる増強効果がほとんど認められないということである。これに対し本実施形態に係る金属系粒子集合体層は、このような大型の金属系粒子の所定数（30個）以上を所定の間隔で密に配置することにより、著しく強いプラズモン共鳴およびプラズモン共鳴の作用範囲の著しい伸長、さらには上記（3）の効果を実現するものである。

[0051] ここでいう金属系粒子の平均粒径とは、二次元的に金属系粒子が配置された金属系粒子集合体層の直上からのSEM観察画像において、無作為に粒子を10個選択し、各粒子像内に無作為に接線径を5本引き（ただし、接線径となる直線はいずれも粒子像内部のみを通ることができ、このうち1本は粒子内部のみ通り、最も長く引ける直線であるものとする）、その平均値を各粒子の粒径としたときの、選択した10個の粒径の平均値である。接線径とは、粒子の輪郭（投影像）をこれに接する2本の平行線で挟んだときの間隔（日刊工業新聞社「粒子計測技術」，1994，第5頁）を結ぶ垂線と定義する。

[0052] 金属系粒子の平均高さは55～500nmの範囲内であり、上記（1）～（3）の効果を効果的に得るために、好ましくは55～300nm、より好ましくは70～150nmの範囲内である。金属系粒子の平均高さとは、金属系粒子集合体層（膜）のAFM観察画像において、無作為に粒子を10個選択し、これら10個の粒子の高さを測定したときの、10個の測定値の平均値である。

[0053] 金属系粒子のアスペクト比は1～8の範囲内であり、上記（1）～（3）

の効果を効果的に得るために、好ましくは2～8、より好ましくは2.5～8の範囲内である。金属系粒子のアスペクト比は、上記平均高さに対する上記平均粒径の比（平均粒径／平均高さ）で定義される。金属系粒子は真球状であってもよいが、上記理由から、アスペクト比が1を超える扁平形状を有していることが好ましい。

[0054] 金属系粒子は、効果の高いプラズモンを励起する観点から、その表面が滑らかな曲面からなることが好ましく、とりわけ表面が滑らかな曲面からなる扁平形状を有していることがより好ましいが、表面に微小な凹凸（粗さ）を幾分含んでいてもよく、このような意味において金属系粒子は不定形であってもよい。

[0055] 金属系粒子集合体層面内におけるプラズモン共鳴の強さの均一性に鑑み、金属系粒子間のサイズのバラツキはできるだけ小さいことが好ましい。ただし、粒径に多少バラツキが生じたとしても、大型粒子間の距離が大きくなることは好ましくなく、その間を小型の粒子が埋めることで大型粒子間の相互作用を発現しやすくすることが好ましい。

[0056] 本実施形態に係る金属系粒子集合体層において金属系粒子は、その隣り合う金属系粒子との平均距離（平均粒子間距離）が1～150 nmの範囲内となるように配置される。このように金属系粒子を密に配置することにより、著しく強いプラズモン共鳴およびプラズモン共鳴の作用範囲の著しい伸長、さらには上記（3）の効果を実現することができる。平均粒子間距離は、上記（1）～（3）の効果を効果的に得るために、好ましくは1～100 nm、より好ましくは1～50 nm、さらに好ましくは1～20 nmの範囲内である。平均粒子間距離が1 nm未満であると、粒子間でデクスター機構に基づく電子移動が生じ、局在プラズモンの失活の点で不利となる。

[0057] ここでいう平均粒子間距離とは、二次元的に金属系粒子が配置された金属系粒子集合体層の直上からのSEM観察画像において、無作為に粒子を30個選択し、選択したそれぞれの粒子について、隣り合う粒子との粒子間距離を求めたときの、これら30個の粒子の粒子間距離の平均値である。隣り合

う粒子との粒子間距離とは、すべての隣り合う粒子との距離（表面同士間の距離である）をそれぞれ測定し、これらを平均した値である。

[0058] 金属系粒子集合体層に含まれる金属系粒子の数は30個以上であり、好ましくは50個以上である。金属系粒子を30個以上含む集合体を形成することにより、金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用によって極めて強いプラズモン共鳴およびプラズモン共鳴の作用範囲の伸長が発現する。

[0059] 無機層発光素子の一般的な素子面積に照らせば、金属系粒子集合体に含まれる金属系粒子の数は、たとえば300個以上、さらには17500個以上となり得る。

[0060] 金属系粒子集合体層における金属系粒子の数密度は、7個/ μm^2 以上であることが好ましく、15個/ μm^2 以上であることがより好ましい。

[0061] 金属系粒子集合体層において、金属系粒子間は互いに絶縁されている、換言すれば、隣り合う金属系粒子との間に関して非導電性（金属系粒子集合体層として非導電性）であることが好ましい。一部もしくは全ての金属系粒子間で電子の授受が可能であると、プラズモンピークは先鋭さを失い、バルク金属の吸光スペクトルに近づき、また高いプラズモン共鳴が得られない。したがって、金属系粒子間は確実に離間されており、金属系粒子間には導電性物質が介在されないことが好ましい。

[0062] （第2の実施形態）

本実施形態の無機層発光素子は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、上記参照金属系粒子集合体（X）と比べて、最も長波長側にあるピークの極大波長が30～500nmの範囲で短波長側にシフトしている（上記〔i i〕の特徴を有する）金属系粒子集合体層を備えるものである。このような特徴を有する金属系粒子集合体層を備える本実施形態の無機層発光素子は、次の点において極めて有利である。

[0063] （1）本実施形態に係る金属系粒子集合体層では、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長が特異的な波長領域に存在するため、特定の（所望の）波長領域の発光を、特

に増強させることが可能になる。具体的には、本実施形態に係る金属系粒子集合体層は、吸光スペクトルを測定したとき、上記プラズモンピークの極大波長が、後述する参照金属系粒子集合体（X）の極大波長に比べて、30～500 nmの範囲（たとえば30～250 nmの範囲）で短波長側にシフト（ブルーシフト）しており、典型的には、上記プラズモンピークの極大波長は350～550 nmの範囲内にある。

[0064] 上記ブルーシフトは、金属系粒子集合体層が特定の形状を有する大型な金属系粒子の特定数以上を二次元的に離間して配置した構造を有しており、これに伴い、金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用が生じていることによるものと考えられる。

[0065] 上述のように、このようなプラズモンピークの極大波長がブルーシフトした金属系粒子集合体層、たとえば青色またはその近傍波長領域にプラズモンピークを有する金属系粒子集合体層は、発光効率の向上がとりわけ強く求められている青色またはその近傍波長領域の発光を生じる無機層発光素子の増強要素として有用である。

[0066] ここで、ある金属系粒子集合体と参照金属系粒子集合体（X）との間で最も長波長側にあるピークの極大波長や該極大波長における吸光度を比較する場合には、両者について、顕微鏡（N i k o n社製「OPTIPHOT-8」と分光光度計（大塚電子社製「MCPD-3000」）とを用い、測定視野を絞って吸光スペクトル測定を行なう。

[0067] 参照金属系粒子集合体（X）は、吸光スペクトル測定の対象となる金属系粒子集合体層が有する平均粒径、平均高さと同じ粒径、高さおよび同じ材質を有する金属系粒子Aを、金属系粒子間の距離がすべて1～2 μ mの範囲内となるように配置した金属系粒子集合体であって、ガラス基板に積層した状態で、上記の顕微鏡を利用した吸光スペクトル測定を行ない得る程度の大きさを有するものである。

[0068] 参照金属系粒子集合体（X）の吸光スペクトル波形は、金属系粒子Aの粒径および高さ、金属系粒子Aの材質の誘電関数、金属系粒子A周辺の媒体（

たとえば空気）の誘電関数、基板（たとえばガラス基板）の誘電関数を用いて、３Ｄ－ＦＤＴＤ法によって理論上計算することも可能である。

[0069] また、本実施形態の無機層発光素子は、その金属系粒子集合体層が特定の形状を有する比較的大型の金属系粒子の特定数以上を二次元的に離間して配置した構造を有していることに起因して、（１１）金属系粒子集合体層が極めて強いプラズモン共鳴を示し得るため、従来のプラズモン材料を用いる場合と比較して、より強い発光増強効果を得ることができ、これにより発光効率を飛躍的に高めることが可能となる（上記第１の実施形態の効果（１）と同様）、および（１１１）金属系粒子集合体層によるプラズモン共鳴の作用範囲（プラズモンによる増強効果の及ぶ範囲）が著しく伸長され得るため、従来のプラズモン材料を用いる場合と比較して、より強い発光増強効果を得ることができ、同様に発光効率を飛躍的に高めることが可能となる（上記第１の実施形態の効果（２）と同様）、などの効果を奏し得る。本実施形態に係る金属系粒子集合体層は、これをガラス基板上に積層した状態で吸光スペクトルを測定したとき、可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長における吸光度が１以上、さらには１．５以上、なおさらには２程度となり得る。

[0070] 次に、本実施形態に係る金属系粒子集合体層の具体的構成について説明する。本実施形態に係る金属系粒子集合体層の具体的構成は、第１の実施形態に係る金属系粒子集合体層の具体的構成（金属系粒子の材質、平均粒径、平均高さ、アスペクト比、平均粒子間距離、金属系粒子の数、金属系粒子集合体層の非導電性など）と基本的には同様であることができる。平均粒径、平均高さ、アスペクト比、平均粒子間距離などの用語の定義も第１の実施形態と同じである。

[0071] 金属系粒子の平均粒径は２００～１６００ｎｍの範囲内であり、上記（１）～（１１１）の効果を効果的に得るために、好ましくは２００～１２００ｎｍ、より好ましくは２５０～５００ｎｍ、さらに好ましくは３００～５００ｎｍの範囲内である。本実施形態に係る金属系粒子集合体層では、このよ

うな大型の金属系粒子の所定数（30個）以上を二次元的に配置した集合体とすることにより、著しく強いプラズモン共鳴およびプラズモン共鳴の作用範囲の著しい伸長の実現が可能となる。また、上記〔i i〕の特徴（短波長側へのプラズモンピークのシフト）を発現させるうえでも、金属系粒子は、平均粒径が200 nm以上であることが必須であり、好ましくは250 nm以上である。

[0072] 本実施形態に係る金属系粒子集合体層では、可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長は、金属系粒子の平均粒径に依存する。すなわち、金属系粒子の平均粒径が一定の値を超えると、当該プラズモンピークの極大波長は短波長側にシフト（ブルーシフト）する。

[0073] 金属系粒子の平均高さは55～500 nmの範囲内であり、上記（I）～（I I I）の効果を効果的に得るために、好ましくは55～300 nm、より好ましくは70～150 nmの範囲内である。金属系粒子のアスペクト比は1～8の範囲内であり、上記（I）～（I I I）の効果を効果的に得るために、好ましくは2～8、より好ましくは2.5～8の範囲内である。金属系粒子は真球状であってもよいが、上記理由から、アスペクト比が1を超える扁平形状を有していることが好ましい。

[0074] 金属系粒子は、効果の高いプラズモンを励起する観点から、その表面が滑らかな曲面からなることが好ましく、とりわけ表面が滑らかな曲面からなる扁平形状を有していることがより好ましいが、表面に微小な凹凸（粗さ）を幾分含んでいてもよく、このような意味において金属系粒子は不定形であってもよい。また、金属系粒子集合体層面内におけるプラズモン共鳴の強さの均一性に鑑み、金属系粒子間のサイズのバラツキはできるだけ小さいことが好ましい。ただし上述のように、粒径に多少バラツキが生じたとしても、大型粒子間の距離が大きくなることは好ましくなく、その間を小型の粒子が埋めることで大型粒子間の相互作用を発現しやすくすることが好ましい。

[0075] 本実施形態に係る金属系粒子集合体層において金属系粒子は、平均粒子間距離が1～150 nmの範囲内となるように配置されることが好ましい。よ

り好ましくは1～100 nm、さらに好ましくは1～50 nm、特に好ましくは1～20 nmの範囲内である。このように金属系粒子を密に配置することにより、金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用が効果的に生じ、上記(1)～(111)の効果が発現されやすくなる。プラズモンピークの極大波長は、金属系粒子の平均粒子間距離に依存するので、平均粒子間距離の調整により、最も長波長側にあるプラズモンピークのブルーシフトの程度や当該プラズモンピークの極大波長を制御することが可能である。平均粒子間距離が1 nm未満であると、粒子間でデクスター機構に基づく電子移動が生じ、局在プラズモンの失活の点で不利となる。

[0076] 上記〔ii〕の特徴（短波長側へのプラズモンピークのシフト）を発現させる上記以外の他の手段としては、たとえば、金属系粒子間に、空気とは誘電率の異なる誘電体物質（後述するように非導電性物質であることが好ましい）を介在させる方法を挙げることができる。

[0077] 金属系粒子集合体層に含まれる金属系粒子の数は30個以上であり、好ましくは50個以上である。金属系粒子を30個以上含む集合体を形成することにより、金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用が効果的に生じ、上記〔ii〕の特徴および上記(1)～(111)の効果の発現が可能となる。

[0078] 無機層発光素子の一般的な素子面積に照らせば、金属系粒子集合体に含まれる金属系粒子の数は、たとえば300個以上、さらには17500個以上となり得る。

[0079] 金属系粒子集合体層における金属系粒子の数密度は、7個/ μm^2 以上であることが好ましく、15個/ μm^2 以上であることがより好ましい。

[0080] 本実施形態の金属系粒子集合体層においても、第1の実施形態と同様、金属系粒子間は互いに絶縁されている、換言すれば、隣り合う金属系粒子との間に関して非導電性（金属系粒子集合体層として非導電性）であることが好ましい。

[0081] （第3の実施形態）

本実施形態の無機層発光素子は、可視光領域における吸光スペクトルにお

いて、上記参照金属系粒子集合体（Y）よりも、同じ金属系粒子数での比較において、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が高い（上記〔i i i〕の特徴を有する）金属系粒子集合体層を備えるものである。このような特徴を有する金属系粒子集合体層を備える本実施形態の無機層発光素子は、次の点において極めて有利である。

[0082] （A）本実施形態に係る金属系粒子集合体層では、プラズモンピークである可視光領域において最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が、金属系粒子が何らの粒子間相互作用もなく単に集合した集合体とみなすことができる上記参照金属系粒子集合体（Y）よりも大きく、したがって、極めて強いプラズモン共鳴を示すため、従来のプラズモン材料を用いる場合と比較して、より強い発光増強効果を得ることができ、これにより発光効率を飛躍的に高めることができる。このような強いプラズモン共鳴は、金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用により発現したものと考えられる。

[0083] 上記のように、プラズモンピークの極大波長における吸光度値の大小から、そのプラズモン材料のプラズモン共鳴の強さを略式に評価することが可能であるが、本実施形態に係る金属系粒子集合体層は、これをガラス基板上に積層した状態で吸光スペクトルを測定したとき、可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長における吸光度が1以上、さらには1.5以上、なおさらには2程度となり得る。

[0084] 上述のように、ある金属系粒子集合体と参照金属系粒子集合体（Y）との間で最も長波長側にあるピークの極大波長や該極大波長における吸光度を比較する場合には、両者について、顕微鏡（N i k o n社製「OPTIPHOT-88」と分光光度計（大塚電子社製「MCPD-3000」）とを用い、測定視野を絞って吸光スペクトル測定を行なう。

[0085] 参照金属系粒子集合体（Y）は、吸光スペクトル測定の対象となる金属系粒子集合体層が有する平均粒径、平均高さと同じ粒径、高さおよび同じ材質を有する金属系粒子Bを、金属系粒子間の距離がすべて1～2 μ mの範囲内となるように配置した金属系粒子集合体であって、ガラス基板上に積層した状

態で、上記の顕微鏡を利用した吸光スペクトル測定を行ない得る程度の大きさを有するものである。

[0086] 吸光スペクトル測定の対象となる金属系粒子集合体層と参照金属系粒子集合体（Y）との間で、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度を比較する際には、以下に述べるように、同じ金属系粒子数になるように換算した参照金属系粒子集合体（Y）の吸光スペクトルを求め、当該吸光スペクトルにおける最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度を比較の対象とする。具体的には、金属系粒子集合体と参照金属系粒子集合体（Y）の吸光スペクトルをそれぞれ求め、それぞれの吸光スペクトルにおける最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度を、それぞれの被覆率（金属系粒子による基板表面の被覆率）で除した値を算出し、これらを比較する。

[0087] また、本実施形態の無機層発光素子は、その金属系粒子集合体層が特定の形状を有する比較的大型の金属系粒子の特定数以上を二次元的に離間して配置した構造を有していることに起因して、（B）金属系粒子集合体層によるプラズモン共鳴の作用範囲（プラズモンによる増強効果の及ぶ範囲）が著しく伸長され得るため、従来のプラズモン材料を用いる場合と比較して、より強い発光増強効果を得ることができ、これにより発光効率を飛躍的に高めることが可能となる（上記第1の実施形態の効果（2）と同様）、および（C）金属系粒子集合体層のプラズモンピークの極大波長が特異なシフトを示し得るため、特定の（所望の）波長領域の発光を増強させることが可能になる（上記第1の実施形態の効果（3）と同様）、などの効果を奏し得る。

[0088] 本実施形態の金属系粒子集合体層（ガラス基板上に積層した状態）は、金属系粒子の形状や平均粒子間距離に応じて、吸光光度法によって測定される可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるプラズモンピークが、たとえば350～550nmの波長領域に極大波長を示し得る。また、本実施形態の金属系粒子集合体層は、金属系粒子が十分に長い粒子間距離（たとえば1μm）を置いて配置される場合と比較して、典型的には

300～500 nm程度（たとえば300～250 nm）のブルーシフトを生じ得る。

[0089] 次に、本実施形態に係る金属系粒子集合体層の具体的構成について説明する。本実施形態に係る金属系粒子集合体層の具体的構成は、第1の実施形態に係る金属系粒子集合体層の具体的構成（金属系粒子の材質、平均粒径、平均高さ、アスペクト比、平均粒子間距離、金属系粒子の数、金属系粒子集合体層の非導電性など）と基本的には同様であることができる。平均粒径、平均高さ、アスペクト比、平均粒子間距離などの用語の定義も第1の実施形態と同じである。

[0090] 金属系粒子の平均粒径は200～1600 nmの範囲内であり、上記〔i i i〕の特徴（最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長における吸光度が参照金属系粒子集合体（Y）のそれよりも高いという特徴）、さらには上記（A）～（C）の効果を効果的に得るために、好ましくは200～1200 nm、より好ましくは250～500 nm、さらに好ましくは300～500 nmの範囲内である。このように、比較的大型の金属系粒子を用いることが肝要であり、大型の金属系粒子の所定数（30個）以上を二次元的に配置した集合体とすることにより、著しく強いプラズモン共鳴、さらにはプラズモン共鳴の作用範囲の著しい伸長、短波長側へのプラズモンピークのシフトの実現が可能となる。

[0091] 金属系粒子の平均高さは55～500 nmの範囲内であり、上記〔i i i〕の特徴、さらには上記（A）～（C）の効果を効果的に得るために、好ましくは55～300 nm、より好ましくは70～150 nmの範囲内である。金属系粒子のアスペクト比は1～8の範囲内であり、上記〔i i i〕の特徴、さらには上記（A）～（C）の効果を効果的に得るために、好ましくは2～8、より好ましくは2.5～8の範囲内である。金属系粒子は真球状であってもよいが、上記理由から、アスペクト比が1を超える扁平形状を有していることが好ましい。

[0092] 金属系粒子は、効果の高いプラズモンを励起する観点から、その表面が滑

らかな曲面からなることが好ましく、とりわけ表面が滑らかな曲面からなる扁平形状を有していることがより好ましいが、表面に微小な凹凸（粗さ）を幾分含んでいてもよく、このような意味において金属系粒子は不定形であってもよい。

[0093] 上記〔i i i〕の特徴が効果的に得られることから、金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、それらのサイズおよび形状（平均粒径、平均高さ、アスペクト比）ができるだけ均一であることが好ましい。すなわち、金属系粒子のサイズおよび形状を均一にすることにより、プラズモンピークが先鋭化し、これに伴い、最も長波長側にあるプラズモンピークの吸光度が参照金属系粒子集合体（Y）のそれよりも高くなりやすくなる。金属系粒子間のサイズおよび形状のバラツキの低減は、金属系粒子集合体層面内におけるプラズモン共鳴の強さの均一性の観点からも有利である。ただし上述のように、粒径に多少バラツキが生じたとしても、大型粒子間の距離が大きくなることは好ましくなく、その間を小型の粒子が埋めることで大型粒子間の相互作用を発現しやすくすることが好ましい。

[0094] 本実施形態に係る金属系粒子集合体層において金属系粒子は、平均粒子間距離が1～150nmの範囲内となるように配置されることが好ましい。より好ましくは1～100nm、さらに好ましくは1～50nm、特に好ましくは1～20nmの範囲内である。このように金属系粒子を密に配置することにより、金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用が効果的に生じ、上記〔i i i〕の特徴、さらには上記（A）～（C）の効果を効果的に発現させることができる。平均粒子間距離が1nm未満であると、粒子間でデクスター機構に基づく電子移動が生じ、局在プラズモンの失活の点で不利となる。

[0095] 金属系粒子集合体層に含まれる金属系粒子の数は30個以上であり、好ましくは50個以上である。金属系粒子を30個以上含む集合体を形成することにより、金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用が効果的に生じ、上記〔i i i〕の特徴、さらには上記（A）～（C）の効果を効果的に発現させることができる。

- [0096] 無機層発光素子の一般的な素子面積に照らせば、金属系粒子集合体に含まれる金属系粒子の数は、たとえば300個以上、さらには17500個以上、より多くは1260000個以上となり得る。
- [0097] 金属系粒子集合体層における金属系粒子の数密度は、7個/ μm^2 以上であることが好ましく、15個/ μm^2 以上であることがより好ましい。
- [0098] 本実施形態の金属系粒子集合体層においても、第1の実施形態と同様、金属系粒子間は互いに絶縁されている、換言すれば、隣り合う金属系粒子との間に関して非導電性（金属系粒子集合体層として非導電性）であることが好ましい。
- [0099] 以上のように、上記〔i i i〕の特徴を有する本実施形態の金属系粒子集合体層は、これを構成する金属系粒子の金属種、サイズ、形状、金属系粒子間の平均距離などの制御により得ることができる。
- [0100] 本発明の無機層発光素子が備える金属系粒子集合体層は、上記〔i〕～〔i i i〕のいずれか1つの特徴を有することが好ましく、〔i〕～〔i i i〕のいずれか2つ以上の特徴を有することがより好ましく、〔i〕～〔i i i〕のすべての特徴を有することがさらに好ましい。
- [0101] <金属系粒子集合体層の製造方法>
- 上記第1～第3の実施形態に係る金属系粒子集合体層を含む本発明に係る金属系粒子集合体層は、次のような方法によって作製することができる。
- [0102] (1) 基板上において微小な種（seed）から金属系粒子を成長させていくボトムアップ法、
- (2) 所定の形状を有する金属系粒子を所定の厚みを有する両親媒性材料からなる保護層で被覆した後、LB（Langmuir Blodgett）膜法により、これを基板上にフィルム化する方法、
- (3) その他、蒸着またはスパッタリングにより作製した薄膜を後処理する方法、レジスト加工、エッチング加工、金属系粒子が分散された分散液を用いたキャスト法など。
- [0103] 上記方法（1）においては、所定温度に調整された基板上に、極めて低速

で金属系粒子を成長させる工程（以下、粒子成長工程ともいう。）を含むことが肝要である。かかる粒子成長工程を含む製造方法によれば、30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されており、該金属系粒子が、所定範囲内の形状（平均粒径200～1600nm、平均高さ55～500nmおよびアスペクト比1～8）、さらに好ましくは所定範囲内の平均粒子間距離（1～150nm）を有する金属系粒子集合体の層（薄膜）を制御良く得ることができる。

[0104] 粒子成長工程において、基板上に金属系粒子を成長させる速度は、平均高さ成長速度で1nm/分未満であることが好ましく、0.5nm/分以下であることがより好ましい。ここでいう平均高さ成長速度とは、平均堆積速度または金属系粒子の平均厚み成長速度とも呼ぶことができ、下記式：

金属系粒子の平均高さ／金属系粒子成長時間（金属系材料の供給時間）
で定義される。「金属系粒子の平均高さ」の定義は上述のとおりである。

[0105] 粒子成長工程における基板の温度は、好ましくは100～450℃の範囲内、より好ましくは200～450℃、さらに好ましくは250～350℃、特に好ましくは300℃またはその近傍（300℃±10℃程度）である。

[0106] 100～450℃の範囲内に温度調整された基板上に、1nm/分未満の平均高さ成長速度で金属系粒子を成長させる粒子成長工程を含む製造方法では、粒子成長初期において、供給された金属系材料からなる島状構造物が複数形成され、この島状構造物が、さらなる金属系材料の供給を受けて大きく成長しながら、周囲の島状構造物と合体していき、その結果、個々の金属系粒子が互いに完全に分離されていながらも、比較的平均粒径の大きい粒子が密に配置された金属系粒子集合体層が形成される。したがって、所定範囲内の形状（平均粒径、平均高さおよびアスペクト比）、さらに好ましくは所定範囲内の平均粒子間距離を有するように制御された金属系粒子からなる金属系粒子集合体層を製造することが可能となる。

[0107] また、平均高さ成長速度、基板温度および／または金属系粒子の成長時間

(金属系材料の供給時間)の調整によって、基板上に成長される金属系粒子の平均粒径、平均高さ、アスペクト比および／または平均粒子間距離を所定の範囲内で制御することも可能である。

[0108] さらに、上記粒子成長工程を含む製造方法によれば、粒子成長工程における基板温度および平均高さ成長速度以外の諸条件を比較的自由に選択できることから、所望のサイズの基板上に所望のサイズの金属系粒子集合体層を効率的に形成できるという利点もある。

[0109] 平均高さ成長速度が1 nm／分以上である場合や、基板温度が100℃未満または450℃を超える場合には、島状構造物が大きく成長する前に周囲の島状構造物と連続体を形成し、互いに完全に分離された大型の金属系粒子からなる金属系集合体を得ることができないか、または、所望の形状を有する金属系粒子からなる金属系集合体を得ることができない（たとえば平均高さや平均粒子間距離、アスペクト比が所望の範囲から外れてしまう）。

[0110] 金属系粒子を成長させる際の圧力（装置チャンバ内の圧力）は、粒子成長可能な圧力である限り特に制限されないが、通常、大気圧未満である。圧力の下限は特に制限されないが、平均高さ成長速度を上記範囲内に調整し易いことから、好ましくは6 Pa以上、より好ましくは10 Pa以上、さらに好ましくは30 Pa以上である。

[0111] 基板上に金属系粒子を成長させる具体的方法は、1 nm／分未満の平均高さ成長速度で粒子成長できる方法である限り特に制限されないが、スパッタリング法、真空蒸着等の蒸着法を挙げることができる。スパッタリング法のなかでも、比較的簡便に金属系粒子集合体層を成長させることができ、かつ、1 nm／分未満の平均高さ成長速度を維持しやすいことから、直流（DC）スパッタリング法を用いることが好ましい。スパッタリング方式は特に制限されず、イオンガンやプラズマ放電で発生したアルゴンイオンを電界で加速してターゲットに照射する直流アルゴンイオンスパッタリング法などを用いることができる。スパッタリング法における電流値、電圧値、基板・ターゲット間距離等の他の諸条件は、1 nm／分未満の平均高さ成長速度で粒

子成長がなされるよう適宜調整される。

- [0112] なお、所定範囲内の形状（平均粒径、平均高さおよびアスペクト比）、さらに好ましくは所定範囲内の平均粒子間距離を有する金属系粒子からなる金属系粒子集合体層を制御良く得るためには、粒子成長工程において平均高さ成長速度を1 nm/分未満とすることに加えて、平均粒径成長速度を5 nm未満とすることが好ましいが、平均高さ成長速度が1 nm/分未満である場合、通常、平均粒径成長速度は5 nm未満となる。平均粒径成長速度は、より好ましくは1 nm/分以下である。平均粒径成長速度とは、下記式：

金属系粒子の平均粒径／金属系粒子成長時間（金属系材料の供給時間）
で定義される。「金属系粒子の平均粒径」の定義は上述のとおりである。

- [0113] 粒子成長工程における金属系粒子の成長時間（金属系材料の供給時間）は、少なくとも、基板上に担持された金属系粒子が所定範囲内の形状、さらに好ましくは所定範囲内の平均粒子間距離に達する時間であり、かつ、当該所定範囲内の形状、平均粒子間距離から逸脱し始める時間未満である。たとえば、上記所定範囲内の平均高さ成長速度および基板温度で粒子成長を行なっても、成長時間が極端に長すぎる場合には、金属系材料の担持量が多くなり過ぎて、互いに離間して配置された金属系粒子の集合体とはならず連続膜となったり、金属系粒子の平均粒径や平均高さが大きくなり過ぎたりする。

- [0114] したがって、金属系粒子の成長時間を適切な時間に設定する（粒子成長工程を適切な時間で停止する）必要があるが、このような時間の設定は、たとえば、あらかじめ予備実験を行なうことにより得られる、平均高さ成長速度および基板温度と、得られる金属系粒子集合体における金属系粒子の形状および平均粒子間距離との関係に基づいて行なうことができる。あるいは、基板上に成長された金属系材料からなる薄膜が導電性を示すまでの時間（すなわち、薄膜が金属系粒子集合体膜ではなく、連続膜となってしまう時間）をあらかじめ予備実験により求めておき、この時間に達するまでに粒子成長工程を停止するようにしてもよい。

- [0115] 金属系粒子を成長させる基板表面は、できるだけ平滑であることが好まし

く、とりわけ、原子レベルで平滑であることがより好ましい。基板表面が平滑であるほど、基板から受け取った熱エネルギーにより、成長中の金属系粒子が別の周囲の隣接金属系粒子と合体成長しやすくなるため、より大きなサイズの金属系粒子からなる膜が得られやすい傾向にある。

[0116] 金属系粒子を成長させる基板は、無機層発光素子の基板としてそのまま用いることが可能である。すなわち、上記した方法で作製された、金属系粒子集合体層が積層、担持された基板（金属系粒子集合体層積層基板）を無機層発光素子の構成部材として用いることができる。

[0117] <無機層発光素子の構成>

本発明の無機層発光素子は、無機材料からなる発光体を含む発光層と、上述の金属系粒子集合体層とを少なくとも備えるものである。本発明の無機層発光素子は、上述の金属系粒子集合体層を備えているために高い発光効率を示すことができる。

[0118] 図1は、本発明の無機層発光素子の一例を示す断面模式図である。図1に示される無機層発光素子は、無機材料からなる発光体を含む発光層50；および、30個以上の金属系粒子20を互いに離間して二次元的に配置してなる、無機層発光素子内に配置される粒子集合体からなる層（膜）である金属系粒子集合体層を含む。図1に示されるように本発明の無機層発光素子は、通常の発光素子と同様に、上記のような構成層を基板10上に積層したものであることができる。

[0119] 図1に示される無機層発光素子において発光層50は、発光層50を励起可能な所定波長の光を照射することによって発光する。また、光を照射する方法による発光層の励起以外にも、たとえば下記図2および図3に示される無機LED素子のように、電極（および必要に応じて形成する機能層）を発光層の上下に配置し電気駆動で発光させる、すなわち、正極、負極からのホール（正孔）注入と電子注入によって、発光層に励起子を生成させて発光させることも可能である。

[0120] 図2は、本発明に係る無機LED素子の一例を示す断面模式図であり、電

気駆動による無機LED素子の構造例を示したものである。図2に示される無機LED素子は、基板10側から光を取り出す構成の青色LEDであり（図中の矢印は光取り出し方向を示す。基板10の外側表面が光取り出し面である。）、基板10；基板10の発光層側表面に積層される、30個以上の金属系粒子20を互いに離間して二次元的に配置してなる金属系粒子集合体層；金属系粒子集合体層上に積層される絶縁層30；絶縁層30上に積層される n -Ga N からなる n 型クラッド層40； n 型クラッド層40上に積層される $InGaN/GaN$ からなる発光層50；発光層50上に積層される p -Ga N からなる p 型クラッド層60；エッチング等により形成される n 型クラッド層40の露出表面上に配置される第1電極70（負極）；および、 p 型クラッド層60に積層される第2電極80（正極）を含む。金属系粒子集合体層は基板10に直接積層（担持）されている。

[0121] また図3は、本発明に係る無機LED素子の他の一例を示す断面模式図であり、図2と同様、電気駆動による無機LED素子の構造例を示したものである。図3に示される無機LED素子は、素子の表面および裏面から光の取り出しが可能な構成の青色LEDであり（図中の矢印は光取り出し方向を示す。）、光取り出し面となる p 型クラッド層60の外側表面（発光層50とは反対側の表面）に沿って金属系粒子集合体層を配置した例である。

[0122] 金属系粒子集合体層は、図1～3の例に限定されず、無機層発光素子内のいずれの位置に配置することもできるが、発光層50よりも光取り出し面により近く配置されることが好ましく、光取り出し面近傍に配置することがより好ましい。上述のとおり本発明においては、金属系粒子集合体層によるプラズモン共鳴の作用範囲を著しく伸長できるため、高い発光増強効果を確保しつつ、このような発光層50から離れた光取り出し面近傍の位置に金属系粒子集合体層を配置することが可能である。そして、光取り出し面により近く金属系粒子集合体層を配置するほど、光取り出し効率、ひいては発光効率をより向上させることができる。金属系粒子集合体層を無機層発光素子内に配置することは、発光層がプラズモン増強を受けることによってその蛍光寿

命が短縮され、発光体が励起状態にある時間を短くすることができることから、発光体の劣化を抑制するうえでも有利である。

[0123] 図1および2に示される無機層発光素子において、金属系粒子集合体層は基板10に直接積層（担持）されており、このような金属系粒子集合体層と基板10との積層体として、上述の方法によって作製できる金属系粒子集合体層積層基板を好ましく用いることができる。図3に示される無機LED素子において金属系粒子集合体層は、たとえば、p型クラッド層60上に成膜した絶縁層30上に、上述の方法で成長させることによって積層することができる。

[0124] 基板10は、無機層発光素子の基板に従来用いられている材料などを含む、いずれの材料で構成されてもよいが、特に金属系粒子集合体層が基板10に直接積層される場合には、金属系粒子集合体層の非導電性を確保する観点から、非導電性基板を用いることが好ましい。非導電性基板としては、ガラス、サファイア、その他の各種無機絶縁材料（ SiO_2 、 ZrO_2 、マイカ等）、各種プラスチック材料を用いることができる。特に、基板10に光取り出し面を設ける場合においては、基板10は透光性を有することが好ましく、光学的に透明であることがより好ましい。

[0125] 図1～3に示されるように、本発明の無機層発光素子は、発光層50と金属系粒子集合体層との間に介在される、より具体的には、金属系粒子集合体層を構成するそれぞれの金属系粒子20の表面を覆う絶縁層30をさらに含むことが好ましい。このような絶縁層30により、上述した金属系粒子集合体層の非導電性（金属系粒子間の非導電性）を担保できるとともに、金属系粒子集合体層とこれに隣り合う他の層との間の電氣的絶縁を図ることができる。無機層発光素子では、これを構成する各層に電流が流れるが、金属系粒子集合体層に電流が流れてしまうと、プラズモン共鳴による発光増強効果が十分に得られないおそれがある。金属系粒子集合体層をキャップする絶縁層30を設けることにより、金属系粒子集合体層とこれに隣り合う他の層との間の電氣的絶縁を図ることができるため、金属系粒子集合体層を構成する金

属系粒子に電流が注入されることを防止することができる。

[0126] 絶縁層30を構成する材料としては、良好な絶縁性を有するものであれば特に制限されず、たとえば、スピノングラス（SOG；たとえば有機シロキサン材料を含有するもの）のほか、 SiO_2 や Si_3N_4 などを用いることができる。絶縁層30の厚みは、所望の絶縁性が確保される限り特に制限はないが、後述するように発光層50と金属系粒子集合体層との距離は近いほど好ましいことから、所望の絶縁性が確保される範囲で薄いほどよい。

[0127] n型クラッド層40、発光層50、p型クラッド層60、第1電極70および第2電極80は、上で例示したものに限定されず、当該分野において従来公知の材料で構成することができ、またそれらの厚みも無機層発光素子が通常有する厚みであってよい。発光層50を構成する無機材料からなる発光体および厚みは、所望する発光波長に応じて選択される。発光体の例を挙げれば、無機LED素子においては、たとえばGaAsP、GaP、InGaN、InAlGaN、ZnCdSe、GaAlAs、InGaAlPなどであり、無機EL素子においては、たとえばZnS:Mn、特開平8-134440号公報に記載の希土類添加アルカリ土類チオアルミネート蛍光体などである。n型クラッド層40、発光層50およびp型クラッド層60は有機金属気相成長（MOCVD法）により、第1電極70および第2電極80は蒸着法により形成することができる。

[0128] 発光層50の厚みは、通常1nm以上であり、多重量子井戸構造とした場合には、10nm以上、さらには100nm程度またはそれ以上の厚みとなり得るが、本発明によれば、強いプラズモン共鳴を示すとともに、プラズモン共鳴の作用範囲（プラズモンによる増強効果の及ぶ範囲）が著しく伸長された金属系粒子集合体層を備えるため、発光層50の厚みが大きい場合であっても発光層50全体を同時に増強させることが可能になり、これにより無機層発光素子の発光効率を著しく向上させることができる。

[0129] 本発明の無機層発光素子において、発光層50と金属系粒子集合体層との間の距離（金属系粒子集合体層の発光層50側表面から発光層50までの距

離)は特に制限されず、上述のように発光層50から、たとえば10nm、さらには数十nm(たとえば20nm、30nmまたは40nm超)、なおさらには数百nm離れた位置に金属系粒子集合体層を配置してもプラズモン共鳴による増強効果を得ることができる。

[0130] たとえば本発明の無機層発光素子は、発光層50と金属系粒子集合体層との間の距離が20nm以上であっても、発光層50を構成する発光体のフォトルミネッセンス量子収率(放出されたフォトン数/吸収されたフォトン数)が、金属系粒子集合体層を有しない参照無機層発光素子と比べて、1.5倍以上、さらには3倍以上となり得る。

[0131] なお、プラズモンによる発光増強効果は、その性質上、発光層50と金属系粒子集合体層との間の距離が大きくなるほど小さくなる傾向にあることから、当該距離は小さいほど好ましい。発光層50と金属系粒子集合体層との間の距離は、好ましくは100nm以下であり、より好ましくは20nm以下であり、さらに好ましくは10nm以下である。

[0132] 本発明の無機層発光素子は、バッファ層、電流拡散層などの図示されない従来の無機層発光素子が有し得る他の層をさらに含むことができる。

[0133] 金属系粒子集合体層のプラズモンピークの極大波長は、発光層50から発せられる光の発光波長と一致するかまたは近いことが好ましい。これにより、プラズモン共鳴による発光増強効果をより効果的に高めることができる。金属系粒子集合体層のプラズモンピークの極大波長は、これを構成する金属系粒子の金属種、平均粒径、平均高さ、アスペクト比および/または平均粒子間距離の調整により制御可能である。

実施例

[0134] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0135] [金属系粒子集合体層積層基板の作製]

<製造例1>

直流マグネトロンスパッタリング装置を用いて、下記の条件で、ソーダガ

ラス基板上に、銀粒子を極めてゆっくりと成長させ、基板表面の全面に金属系粒子集合体の薄膜を形成して、金属系粒子集合体層積層基板を得た。

- [0136] 使用ガス：アルゴン、
チャンバ内圧力（スパッタガス圧）：10 Pa、
基板・ターゲット間距離：100 mm、
スパッタ電力：4 W、
平均粒径成長速度（平均粒径／スパッタ時間）：0.9 nm／分、
平均高さ成長速度（＝平均堆積速度＝平均高さ／スパッタ時間）：0.25 nm／分、
基板温度：300℃、
基板サイズおよび形状：一辺が5 cmの正方形。

- [0137] 図4は、得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層を直上から見たときのSEM画像である。図4（a）は10000倍スケールの拡大像であり、図4（b）は50000倍スケールの拡大像である。また図5は、得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層を示すAFM画像である。AFM像撮影にはキーエンス社製「VN-8010」を用いた（以下同様）。図5に示される画像のサイズは5 μm×5 μmである。

- [0138] 図4に示されるSEM画像より、本製造例の金属系粒子集合体層を構成する銀粒子の上記定義に基づく平均粒径は335 nm、平均粒子間距離は16.7 nmと求められた。また図5に示されるAFM画像より、平均高さは96.2 nmと求められた。これらより銀粒子のアスペクト比（平均粒径／平均高さ）は3.48と算出され、また、取得した画像からも銀粒子は扁平形状を有していることがわかる。さらにSEM画像より、本製造例の金属系粒子集合体層は、約 6.25×10^{10} 個（約25個／μm²）の銀粒子を有することがわかる。

- [0139] また、得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層の表面にテスター〔マルチメーター（ヒューレット・パッカード社製「E2

378A」]を接続して導電性を確認したところ、導電性を有しないことが確認された。

[0140] <製造例2>

銀ナノ粒子水分散物（三菱製紙株式会社製、銀ナノ粒子濃度：25重量%）を、銀ナノ粒子濃度が2重量%となるように純水で希釈した。次いで、この銀ナノ粒子水分散物に対して1体積%の界面活性剤を添加して良く攪拌した後、得られた銀ナノ粒子水分散物に対して80体積%のアセトンを添加し、常温で十分攪拌して、銀ナノ粒子塗工液を調製した。

[0141] 次に、一辺が5cmの正方形で表面をアセトン拭きした1mm厚のソーダガラス基板上に上記銀ナノ粒子塗工液を1000rpmでスピコートした後、そのまま大気中で1分間放置し、その後550℃の電気炉内で40秒間焼成した。次いで、形成された銀ナノ粒子層上に再度、上記銀ナノ粒子塗工液を1000rpmでスピコートした後、そのまま大気中で1分間放置し、その後550℃の電気炉内で40秒間焼成して、金属系粒子集合体層積層基板を得た。

[0142] 図6は、得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層を直上から見たときのSEM画像である。図6(a)は10000倍スケールの拡大像であり、図6(b)は50000倍スケールの拡大像である。また図7は、得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層を示すAFM画像である。図7に示される画像のサイズは5 μ m $\times$ 5 μ mである。

[0143] 図6に示されるSEM画像より、本製造例の金属系粒子集合体層を構成する銀粒子の上記定義に基づく平均粒径は293nm、平均粒子間距離は107.8nmと求められた。また図7に示されるAFM画像より、平均高さは93.0nmと求められた。これらより銀粒子のアスペクト比（平均粒径／平均高さ）は3.15と算出され、また、取得した画像からも銀粒子は扁平形状を有していることがわかる。さらにSEM画像より、本製造例の金属系粒子集合体層は、約 3.13×10^{10} 個（約12.5個／ μ m²）の銀粒子を有

することがわかる。

[0144] また、得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層の表面にテスター〔マルチメーター（ヒューレット・パッカード社製「E 2 3 7 8 A」）〕を接続して導電性を確認したところ、導電性を有しないことが確認された。

[0145] <比較製造例 1 および 2>

直流マグネトロンスパッタリング法における堆積時間を変更することにより、比較製造例 1 および 2 の金属系粒子集合体層積層基板を得た。比較製造例 1 の金属系粒子集合体層積層基板は、金属系粒子の平均高さが約 10 nm であること以外は製造例 1 と略同じ粒子形状、アスペクト比および平均粒子間距離を有し、比較製造例 2 の金属系粒子集合体層積層基板は、金属系粒子の平均高さが約 30 nm であること以外は製造例 1 と略同じ粒子形状、アスペクト比および平均粒子間距離を有するものであった。

[0146] <比較製造例 3>

銀ナノ粒子水分散物（三菱製紙株式会社製、銀ナノ粒子濃度：25 重量％）を、銀ナノ粒子濃度が 6 重量％となるように純水で希釈した。次いで、この銀ナノ粒子水分散物に対して 1 体積％の界面活性剤を添加して良く攪拌した後、得られた銀ナノ粒子水分散物に対して 80 体積％のアセトンを添加し、常温で十分攪拌して、銀ナノ粒子塗工液を調製した。

[0147] 次に、一辺が 5 cm の正方形で表面をアセトン拭きした 1 mm 厚のソーダガラス基板上に上記銀ナノ粒子塗工液を 1500 rpm でスピコートした後、そのまま大気中で 1 分間放置し、その後 550℃ の電気炉内で 5 分間焼成して、金属系粒子集合体層積層基板を得た。

[0148] 図 8 は、本比較製造例 3 で得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層を直上から見たときの SEM 画像であり、10000 倍スケールの拡大像である。また図 9 は、本比較製造例 3 で得られた金属系粒子集合体層積層基板における金属系粒子集合体層を示す AFM 画像である。図 9 に示される画像のサイズは 5 μ m $\times$ 5 μ m である。

[0149] 図8に示されるSEM画像より、本比較製造例3の金属系粒子集合体層を構成する銀粒子の上記定義に基づく平均粒径は278nm、平均粒子間距離は195.5nmと求められた。また図9に示されるAFM画像より、平均高さは99.5nmと求められた。これらより銀粒子のアスペクト比（平均粒径／平均高さ）は2.79と算出され、また、取得した画像からも銀粒子は扁平形状を有していることがわかる。さらにSEM画像より、本比較製造例3の金属系粒子集合体層は、約 2.18×10^{10} 個（約8.72個／ μm^2 ）の銀粒子を有することがわかる。

[0150] 〔金属系粒子集合体層積層基板の吸光スペクトル測定〕

図10は、製造例1および比較製造例1～2で得られた金属系粒子集合体層積層基板の吸光光度法により測定された吸光スペクトルである。非特許文献（K. Lance Kelly, et al., "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment", The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107, 668）に示されているように、製造例1のような扁平形状の銀粒子は、平均粒径が200nmのとき約550nm付近に、平均粒径が300nmのときは650nm付近にプラズモンピークを持つことが一般的である（いずれも銀粒子単独の場合である）。

[0151] 一方、製造例1の金属系粒子集合体層積層基板は、これを構成する銀粒子の平均粒径が約300nm（335nm）であるにもかかわらず、図10に示されるように、可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長は約450nm付近と、短波長側にシフトしていることがわかる。この現象は、製造例1のように、銀粒子が、上記所定の形状を有する大型の粒子であり、かつ上記所定の平均粒子間距離で極めて密に配置されている場合に発現し得る。このような現象は、粒子間が近接することにより、それぞれの粒子中に生起したプラズモンによる相互作用の存在によってしか合理的に解釈することは困難である。

[0152] また、プラズモンピークの極大波長は金属系粒子の平均粒径にも依存する

。たとえば、比較製造例 1 および 2 では、平均粒径が小さいために製造例 1 と比較してかなり長波長側にプラズモンピークを有しており、その極大波長は、それぞれ約 510 nm、約 470 nm である。

[0153] また製造例 1 では、可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長における吸光度が約 1.9 と、比較製造例 1 および 2 に比べて極めて高く、これより製造例 1 の金属系粒子集合体層は、極めて強いプラズモン共鳴を示すことがわかる。

[0154] 図 11 に、製造例 2 で得られた金属系粒子集合体層積層基板の吸光光度法により測定された吸光スペクトルを示した。可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長は 488 nm であった。

[0155] なお、図 10 および図 11 に示される吸光スペクトルは、金属系粒子集合体層積層基板の裏面（金属系粒子集合体層とは反対側）側であって、基板面に垂直な方向から紫外～可視光領域の入射光を照射し、金属系粒子集合体層側に透過した全方向における透過光の強度 I と、前記金属系粒子集合体膜積層基板の基板と同じ厚み、材質の基板であって、金属系粒子集合体膜が積層されていない基板の面に垂直な方向から先と同じ入射光を照射し、入射面の反対側から透過した全方向における透過光の強度 I_0 を、それぞれ積分球分光光度計を用いて測定することによって得られたものである。縦軸の吸光度は、下記式：

$$\text{吸光度} = -\log_{10} (I / I_0)$$

で表される。

[0156] [参照金属系粒子集合体の作製および吸光スペクトル測定]

図 12 に示される方法に従って、参照金属系粒子集合体が積層された基板を作製した。まず、縦 5 cm、横 5 cm のソーダガラス基板 100 のおよそ全面にレジスト（日本ゼオン株式会社製 ZEP 520A）をスピコートした（図 12（a））。レジスト 400 の厚みは約 120 nm とした。次に、電子ビームリソグラフィーによってレジスト 400 に円形開口 401 を形成した（図 12（b））。円形開口 401 の直径は約 350 nm とした。ま

た、隣り合う円形開口401の中心間距離は約1500nmとした。

[0157] ついで、円形開口401を有するレジスト400に、真空蒸着法により銀膜201を蒸着した(図12(c))。銀膜201の膜厚は約100nmとした。最後に、銀膜201を有する基板をNMP(東京化成工業製 N-メチルー2-ピロリドン)に浸漬し、超音波装置内で1分間常温静置することによりレジスト400およびレジスト400上に成膜された銀膜201を剥離して、円形開口401内の銀膜201(銀粒子)のみがソーダガラス基板100上に残存、積層された参照金属系粒子集合体層積層基板を得た(図12(d))。

[0158] 図13は、得られた参照金属系粒子集合体層積層基板における参照金属系粒子集合体層を直上から見たときのSEM画像である。図13(a)は20000倍スケールの拡大像であり、図13(b)は50000倍スケールの拡大像である。図13に示されるSEM画像より、参照金属系粒子集合体層を構成する銀粒子の上記定義に基づく平均粒径は333nm、平均粒子間距離は1264nmと求められた。また別途取得したAFM画像より、平均高さは105.9nmと求められた。またSEM画像より、参照金属系粒子集合体は、約62500個の銀粒子を有することがわかった。

[0159] 上述した顕微鏡の対物レンズ(100倍)を用いた測定法により、製造例1の金属系粒子集合体層積層基板の吸光スペクトル測定を行なった。具体的には、図14を参照して、金属系粒子集合体膜積層基板500の基板501側(金属系粒子集合体層502とは反対側)であって、基板面に垂直な方向から可視光領域の入射光を照射した。そして、金属系粒子集合体層502側に透過し、かつ100倍の対物レンズ600に到達した透過光を対物レンズ600で集光し、この集光光を分光光度計700によって検出して吸光スペクトルを得た。

[0160] 分光光度計700には大塚電子社製の紫外可視分光光度計「MCPD-3000」を、対物レンズ600にはNikon社製の「BD Plan 100/0.80 ELWD」を用いた。結果を図15に示す。可視光領域に

において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長は、図10の吸光スペクトルと同様、約450nmであった。一方、同じく顕微鏡の対物レンズを用いた測定法により参照金属系粒子集合体層積層基板の吸光スペクトル測定を行なったところ、可視光領域において最も長波長側にあるピークの極大波長は、654nmであった。製造例1の金属系粒子集合体層積層基板は、参照金属系粒子集合体層積層基板と比べて、可視光領域において最も長波長側にあるピークの極大波長が約200nmブルーシフトしている。

[0161] 製造例1の金属系粒子集合体層積層基板は、可視光領域において最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が1.744であり（図15）、参照金属系粒子集合体層積層基板は0.033であった。製造例1の金属系粒子集合体層積層基板と参照金属系粒子集合体層積層基板との間で最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度を比較するにあたって同じ金属系粒子数での比較となるようにするために、吸光スペクトルから得られる吸光度を、金属系粒子数に相当するパラメータである、金属系粒子による基板表面の被覆率で除して、吸光度／被覆率を算出した。製造例1の金属系粒子集合体層積層基板の吸光度／被覆率は2.04であり（被覆率85.3%）、参照金属系粒子集合体層積層基板の吸光度／被覆率は0.84であった（被覆率3.9%）。

[0162] 図16および図17は、顕微鏡の対物レンズ（100倍）を用いた測定法による製造例2、比較製造例3の金属系粒子集合体層積層基板の吸光スペクトルである。比較製造例3で得られた金属系粒子集合体層積層基板は、可視光領域において最も長波長側にあるピークの極大波長が611nmであった。この極大波長は、比較製造例3の金属系粒子集合体膜積層基板に対応する参照金属系粒子集合体膜積層基板の極大波長とほぼ同じであり、したがって比較製造例3の金属系粒子集合体膜はほとんどブルーシフトを示さない。図17の吸光スペクトルから得られる可視光領域において最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度は0.444であり、金属系粒子による基板表面の被覆率が53.2%であることから、吸光度／被覆率は0.83と

算出される。この吸光度／被覆率は、参照金属系粒子集合体層積層基板より小さい。

[0163] 製造例2の金属系粒子集合体は、比較製造例3の金属系粒子集合体に比べて、金属系粒子の平均粒径が大きいため、製造例2の金属系粒子集合体のプラズモンピークは、比較製造例3に比べて、より長波長側に現れることがミースカッタ理論から合理的に推測される。しかし実際には、製造例2の金属系粒子集合体のプラズモンピークは、比較製造例3に比べて、100nm以上も短波長側に現れた。このことから、製造例2の金属系粒子集合体は、プラズモンピークの極大波長がその参照金属系粒子集合体に比べて、30～500nmの範囲で短波長側にシフトしていることが合理的に示唆される。

[0164] 〔無機層発光素子の作製および発光増強の評価〕

＜実施例1＞

製造例1とほぼ同じ条件で銀粒子を成長させることにより、0.5mm厚のソーダガラス基板上に製造例1と同様の金属系粒子集合体層を形成した。この金属系粒子集合体層は、金属系粒子の平均高さが57.3nmであること以外は製造例1と同じ粒子形状および平均粒子間距離を有するものであった。金属系粒子集合体層を形成した後、直ちにSOG溶液を金属系粒子集合体層上にスピコートして、平均厚み10nmの絶縁層を設けた。SOG溶液には、有機系SOG材料である東京応化工業株式会社製の「OCD-T-75500T」（製品名）をエタノールで希釈したものを用いた。絶縁層の「平均厚み」とは、表面凹凸を有する金属系粒子集合体層上に形成された絶縁層の平均厚みを意味しており、SOG溶液をソーダガラス基板上に直接スピコートしたときの厚みとして測定した（以下の実施例、比較例についても同様）。平均厚みが比較的小さい値のときは金属系粒子集合体層の谷部分にのみ絶縁層が形成され、金属系粒子集合体層の最表面全体を被覆できないことがある。

[0165] 次に、上記の絶縁層を有する金属系粒子集合体層の最表面に、シンロイヒ株式会社から販売されている蛍光塗料「ルミライトナノR-Y202」の水

分散液、純水およびイソプロピルアルコールを体積比 2 : 2 : 1 の割合で混合した無機発光層用溶液を 1 5 0 0 r p m でスピコートし、無機発光層を形成して、無機層発光素子を得た。

[0166] <実施例 2>

絶縁層の平均厚みを 3 0 n m としたこと以外は実施例 1 と同様にして、無機層発光素子を作製した。

[0167] <実施例 3>

絶縁層の平均厚みを 8 0 n m としたこと以外は実施例 1 と同様にして、無機層発光素子を作製した。

[0168] <実施例 4>

絶縁層の平均厚みを 1 5 0 n m としたこと以外は実施例 1 と同様にして、無機層発光素子を作製した。

[0169] <比較例 1>

比較製造例 3 と同条件で銀粒子を成長させることにより、0. 5 m m 厚のソーダガラス基板上に比較製造例 3 に記載の金属系粒子集合体層を形成した。その後直ちに、実施例 1 で用いたものと同じ S O G 溶液を金属系粒子集合体層上にスピコートして、平均厚み 1 0 n m の絶縁層を設けた。その後、実施例 1 と同様にして、上記の絶縁層を有する金属系粒子集合体層の最表面に無機発光層を形成して、無機層発光素子を得た。

[0170] <比較例 2>

絶縁層の平均厚みを 3 0 n m としたこと以外は比較例 1 と同様にして、無機層発光素子を作製した。

[0171] <比較例 3>

絶縁層の平均厚みを 8 0 n m としたこと以外は比較例 1 と同様にして、無機層発光素子を作製した。

[0172] <比較例 4>

絶縁層の平均厚みを 1 5 0 n m としたこと以外は比較例 1 と同様にして、無機層発光素子を作製した。

[0173] <対照例>

0.5 mm厚のソーダガラス基板上に直接、実施例1で用いたのと同じ無機発光層用溶液を1500 rpmでスピコートし、無機発光層を形成して、無機層発光素子を得た。

[0174] 実施例1～4、比較例1～4および対照例でそれぞれ作製した無機層発光素子について、次のようにして発光増強の程度を評価した。すなわち、無機層発光素子の発光スペクトルの測定系を示す図18および無機層発光素子の断面模式図である図1を参照して、無機層発光素子1の無機発光層50側に、無機発光層50の表面に対して垂直な方向から励起光3を照射することにより無機発光素子1を発光させた。励起光3を発する励起光源4にはUV-LED（サウスウォーカー社製のUV-LED 375-14 S、励起光波長375 nm）を用い、励起光源4からの発光をレンズ5で集光して励起光3とし、これを照射した。励起光3の光軸に対して40°の方向に放射される無機発光素子1からの発光6をレンズ7で集光し、励起光3の波長の光をカットする波長カットフィルタ8（シグマ光機株式会社製のSCF-50S-44 Y）を通して、分光測定器9（大塚電子株式会社製のMCPD-3000）により検出した。

[0175] 検出された発光のスペクトルについて、発光波長領域におけるピーク値を求めた。実施例1～4および比較例1～4の無機発光素子について測定した発光スペクトルから求めたピーク値を、対照例の無機発光素子について測定した発光スペクトルから求めたピーク値で除した値を「発光増強倍率」とし、これを縦軸とするグラフを図19に示した。

符号の説明

[0176] 1 無機発光素子、3 励起光、4 励起光源、5, 7 レンズ、6 無機発光素子からの発光、8 波長カットフィルタ、9 分光測定器、10 基板、20 金属系粒子、30 絶縁層、40 n型クラッド層、50 発光層、60 p型クラッド層、70 第1電極、80 第2電極、100 ソーダガラス基板、201 銀膜、400 レジスト、401 円形開口

、 5 0 0 金属系粒子集合体層積層基板、 5 0 1 基板、 5 0 2 金属系粒子集合体層、 6 0 0 対物レンズ、 7 0 0 分光光度計。

請求の範囲

[請求項1]

無機材料からなる発光体を含む発光層と、

30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にある金属系粒子集合体層と、
を備え、

前記金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、その隣り合う金属系粒子との平均距離が1～150nmの範囲内となるように配置されている無機層発光素子。

[請求項2]

無機材料からなる発光体を含む発光層と、

30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にある金属系粒子集合体層と、
を備え、

前記金属系粒子集合体層は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、前記平均粒径と同じ粒径、前記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて1～2μmの範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体と比べて、最も長波長側にあるピークの極大波長が30～500nmの範囲で短波長側にシフトしている無機層発光素子。

[請求項3]

無機材料からなる発光体を含む発光層と、

30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範

囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にある金属系粒子集合体層と、
を備え、

前記金属系粒子集合体層は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、前記平均粒径と同じ粒径、前記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて1～2 μ mの範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体よりも、同じ金属系粒子数での比較において、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が高い無機層発光素子。

[請求項4] 前記金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、前記アスペクト比が1を超える扁平状の粒子である請求項1～3のいずれかに記載の無機層発光素子。

[請求項5] 前記金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、銀からなる請求項1～3のいずれかに記載の無機層発光素子。

[請求項6] 前記金属系粒子集合体層を構成する金属系粒子は、その隣り合う金属系粒子との間に関して非導電性である請求項1～3のいずれかに記載の無機層発光素子。

[請求項7] 前記金属系粒子集合体層は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるピークが350～550 nmの範囲内に極大波長を有する請求項1～3のいずれかに記載の無機層発光素子。

[請求項8] 前記金属系粒子集合体層は、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が1以上である請求項1～3のいずれかに記載の無機層発光素子。

[請求項9] 前記発光層と前記金属系粒子集合体層との間に介在される絶縁層をさらに含む請求項1～3のいずれかに記載の無機層発光素子。

[請求項10] 前記絶縁層は、前記金属系粒子集合体層を構成するそれぞれの金属系粒子の表面を覆うように形成されている請求項9に記載の無機層発光素子。

- [請求項11] 前記発光層の厚みが1 nm以上である請求項1～3のいずれかに記載の無機層発光素子。
- [請求項12] 前記金属系粒子集合体層の発光層側表面から前記発光層までの距離が10 nm以上である請求項1～3のいずれかに記載の無機層発光素子。
- [請求項13] 前記金属系粒子集合体層の発光層側表面から前記発光層までの距離が20 nm以上であり、前記発光層に含有される前記発光体のフォトルミネッセンス量子収率が、前記金属系粒子集合体層を有しない参照無機層発光素子と比べて、1.5倍以上である請求項1～3のいずれかに記載の無機層発光素子。
- [請求項14] 30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600 nmの範囲内、平均高さが55～500 nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にあり、かつ金属系粒子は、その隣り合う金属系粒子との平均距離が1～150 nmの範囲内となるように配置されている金属系粒子集合体層を、無機層発光素子内に配置することを特徴とする無機層発光素子の発光増強方法。
- [請求項15] 30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600 nmの範囲内、平均高さが55～500 nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にあり、かつ可視光領域における吸光スペクトルにおいて、前記平均粒径と同じ粒径、前記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて1～2 μmの範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体と比べて、最も長波長側にあるピークの極大波長が30～500 nmの範囲で短波長側にシフトしている金属系粒子集合体層を、無機層発光素子内

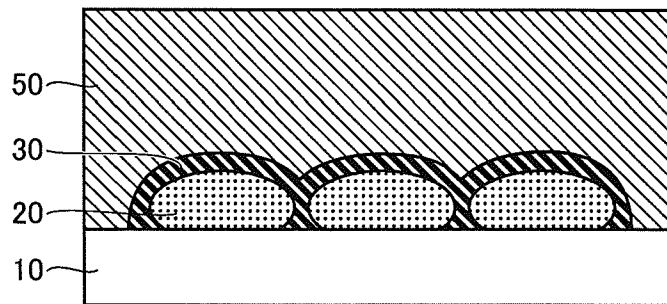
に配置することを特徴とする無機層発光素子の発光増強方法。

[請求項16]

30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体からなる層であって、前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にあり、かつ可視光領域における吸光スペクトルにおいて、前記平均粒径と同じ粒径、前記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて1～2μmの範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体よりも、同じ金属系粒子数での比較において、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が高い金属系粒子集合体層を、無機層発光素子内に配置することを特徴とする無機層発光素子の発光増強方法。

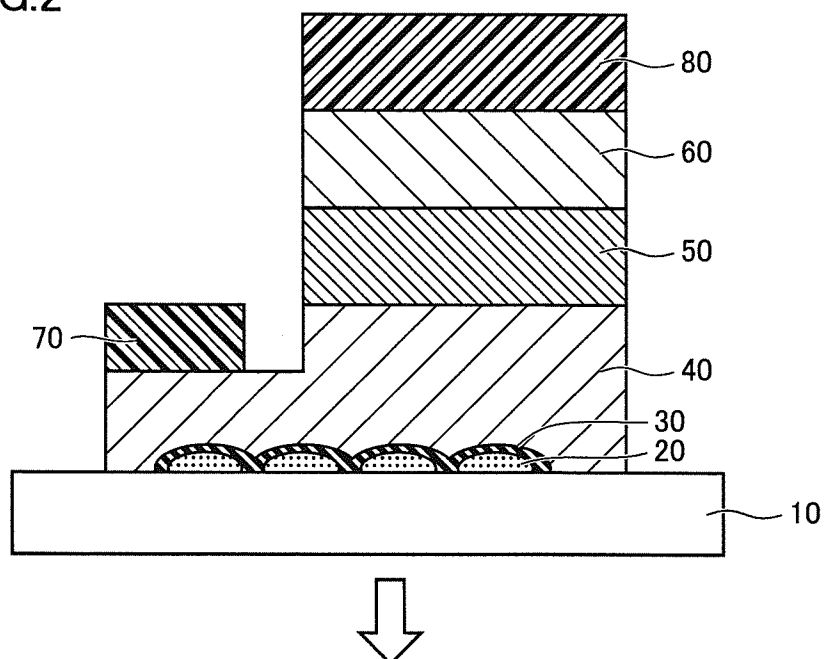
[図1]

FIG.1



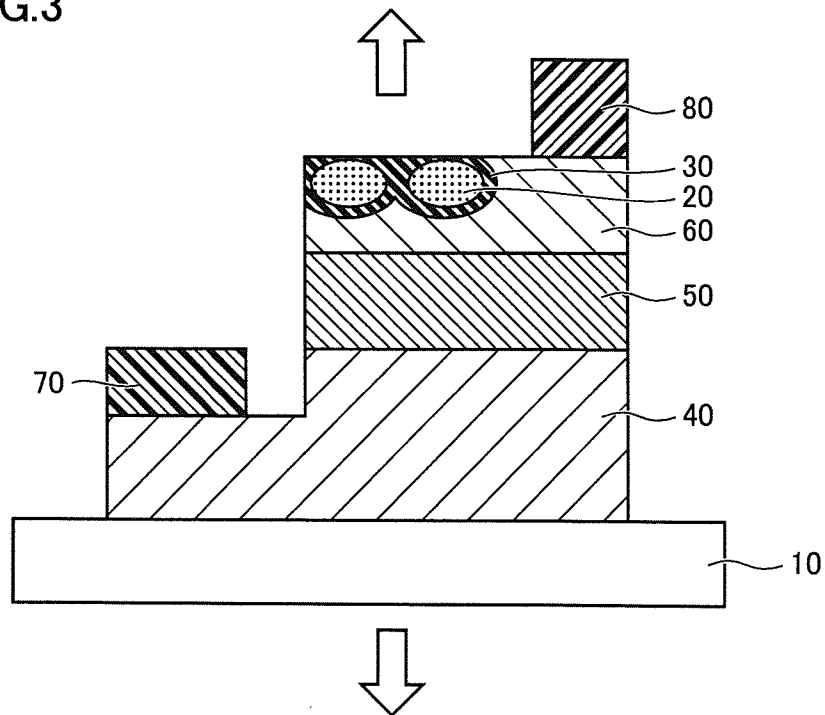
[図2]

FIG.2



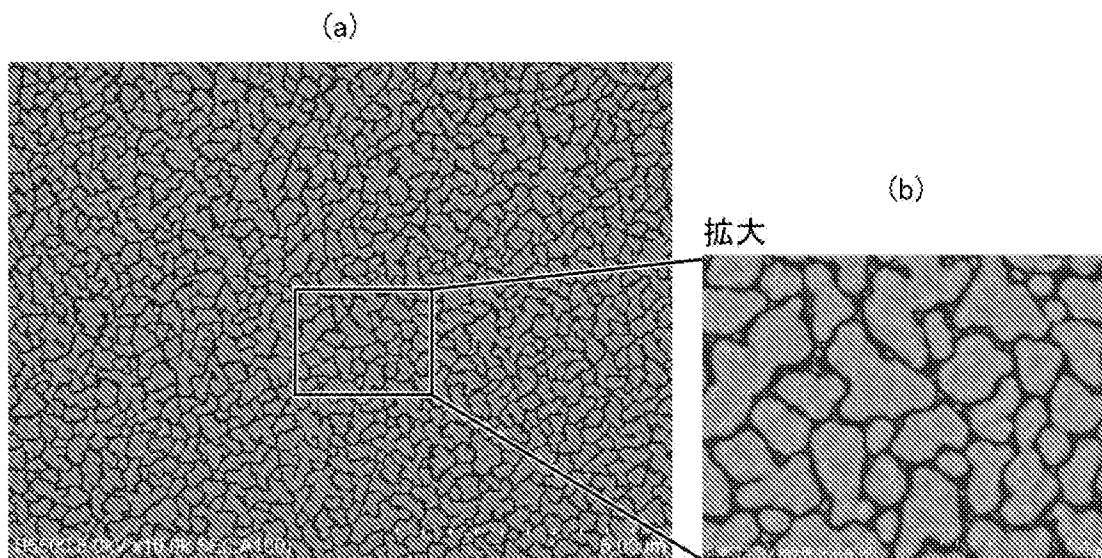
[図3]

FIG.3



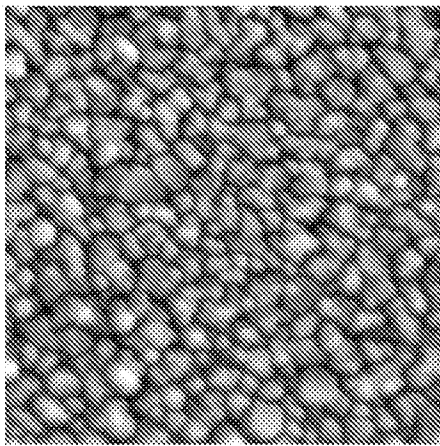
[図4]

FIG.4



[図5]

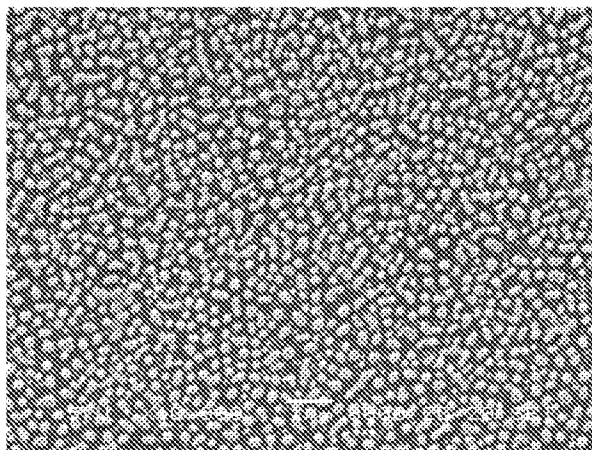
FIG.5



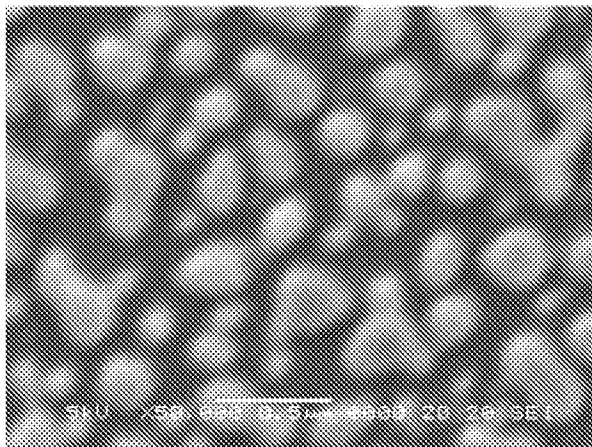
[図6]

FIG.6

(a)

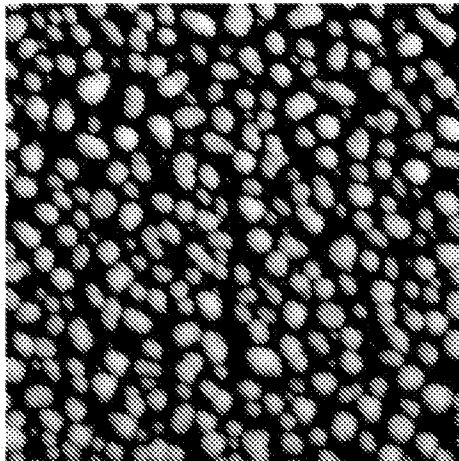


(b)



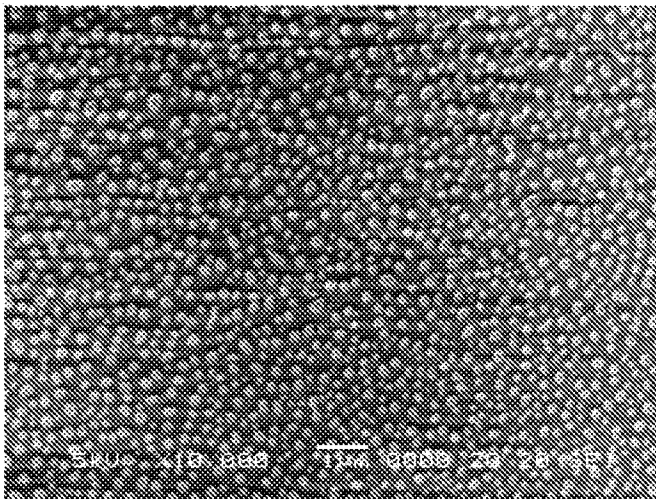
[図7]

FIG.7



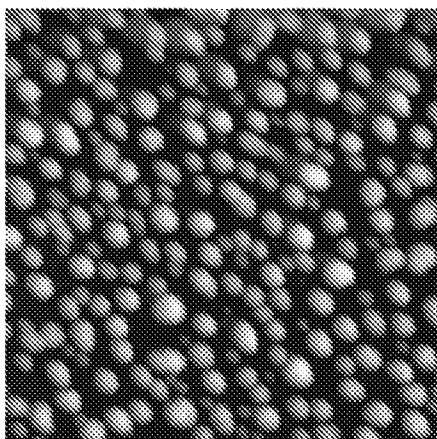
[図8]

FIG.8



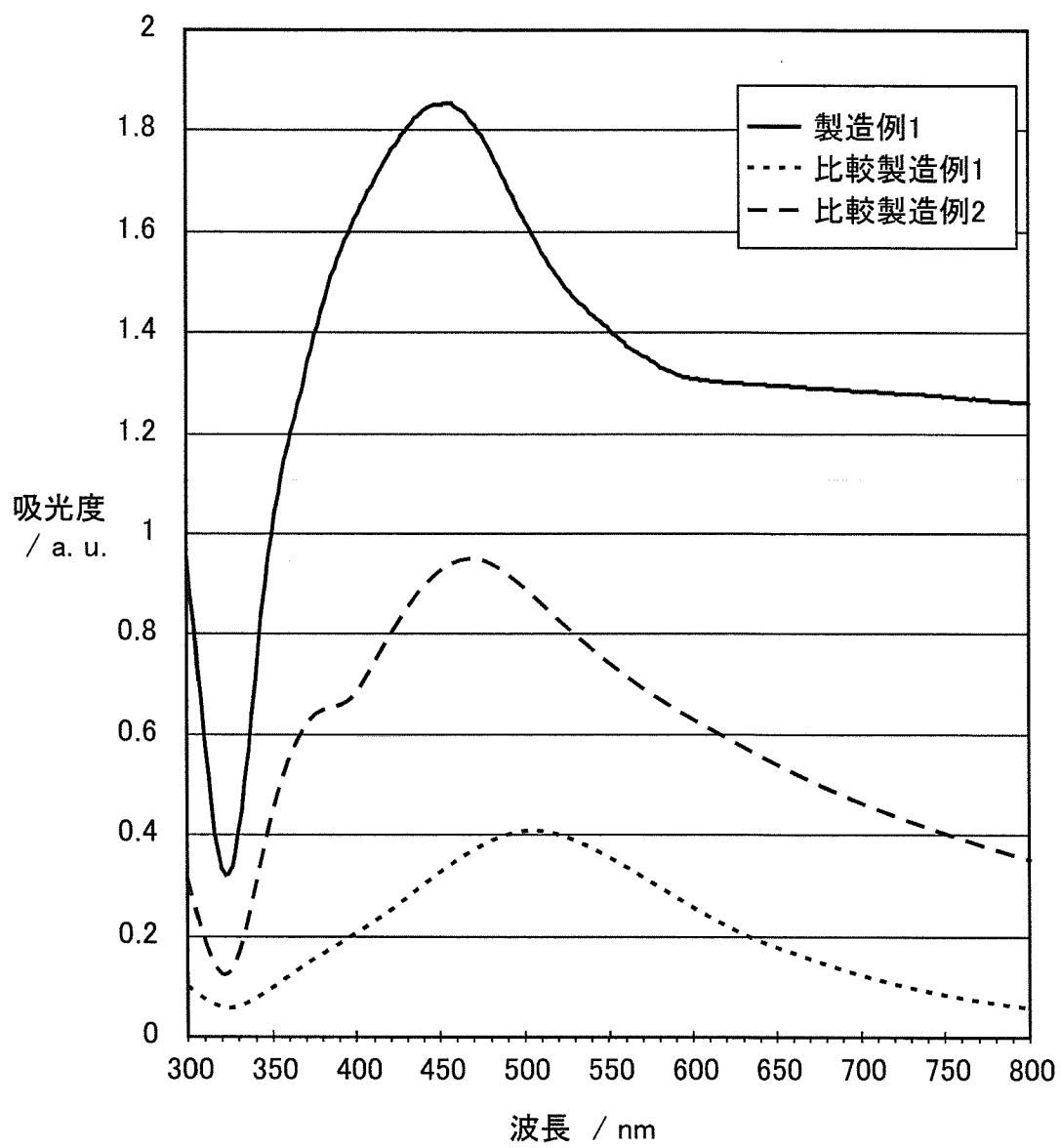
[図9]

FIG.9



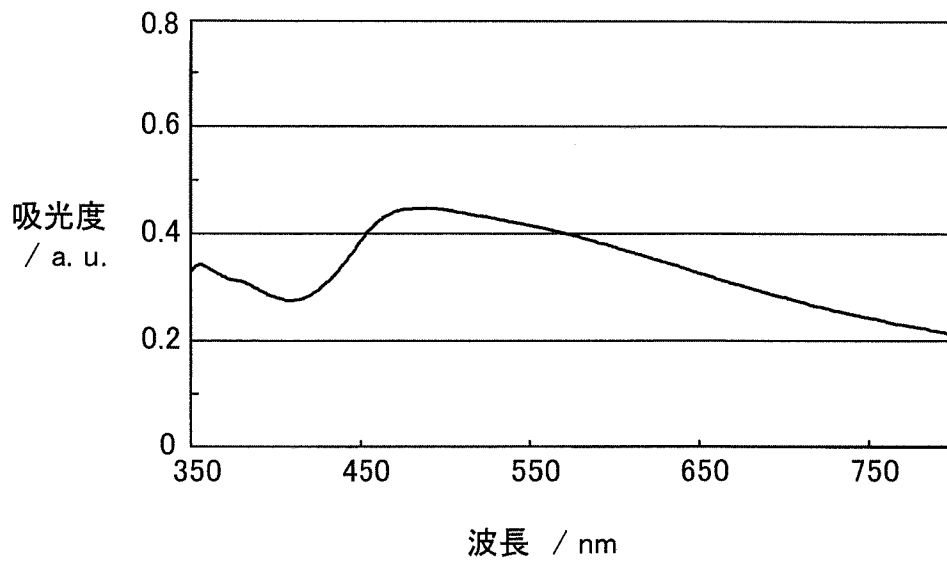
[図10]

FIG.10



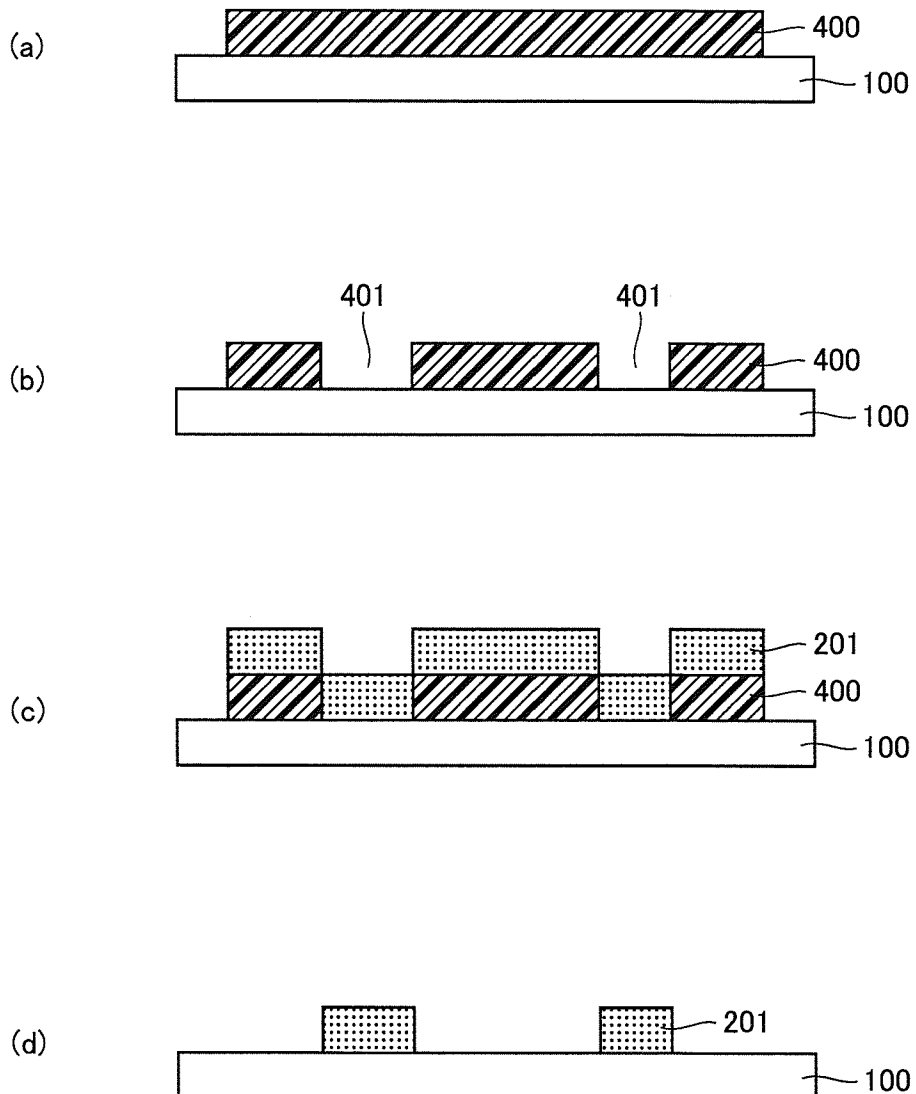
[図11]

FIG.11



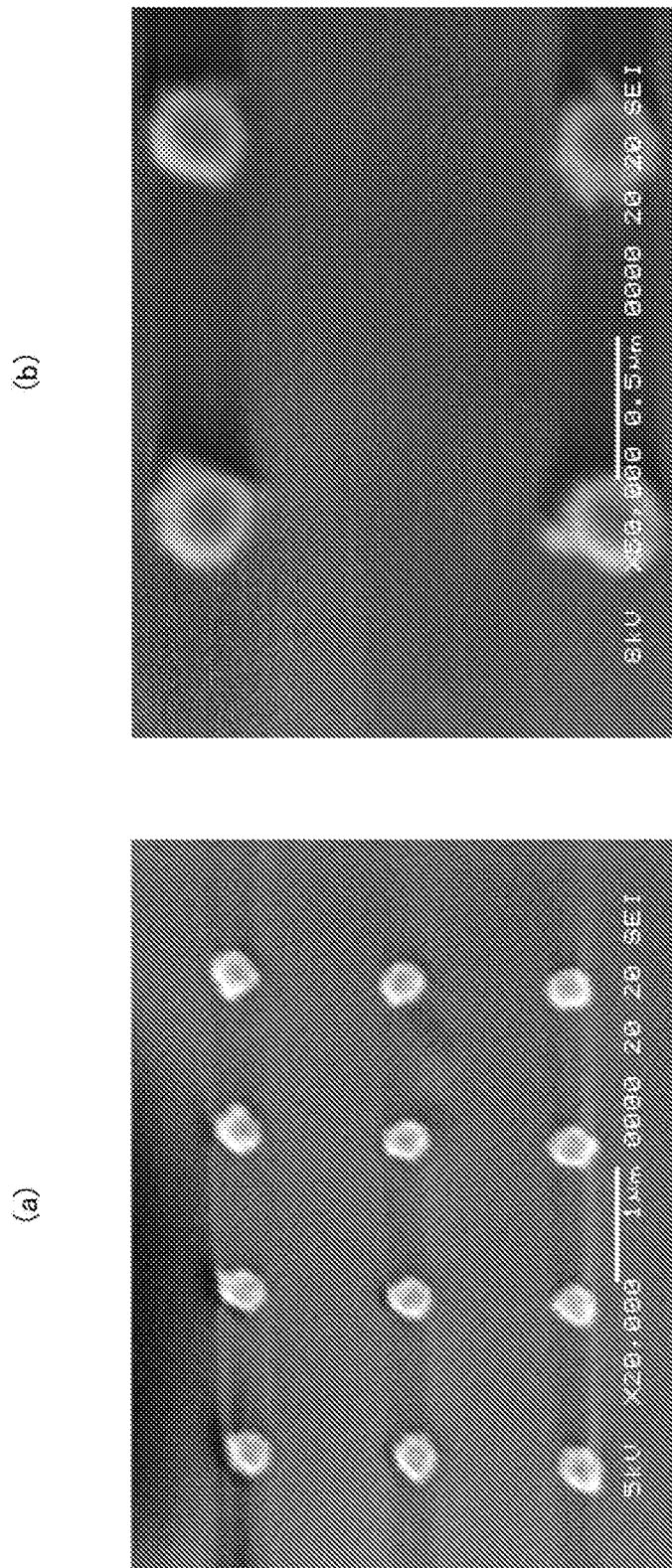
[図12]

FIG.12



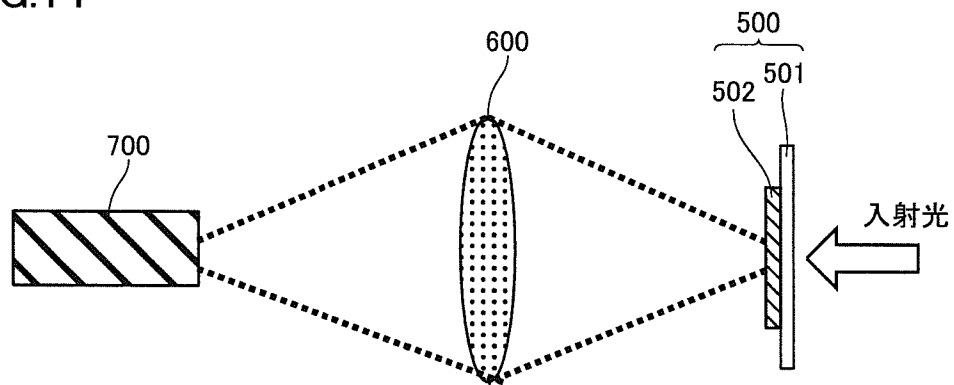
[図13]

FIG.13



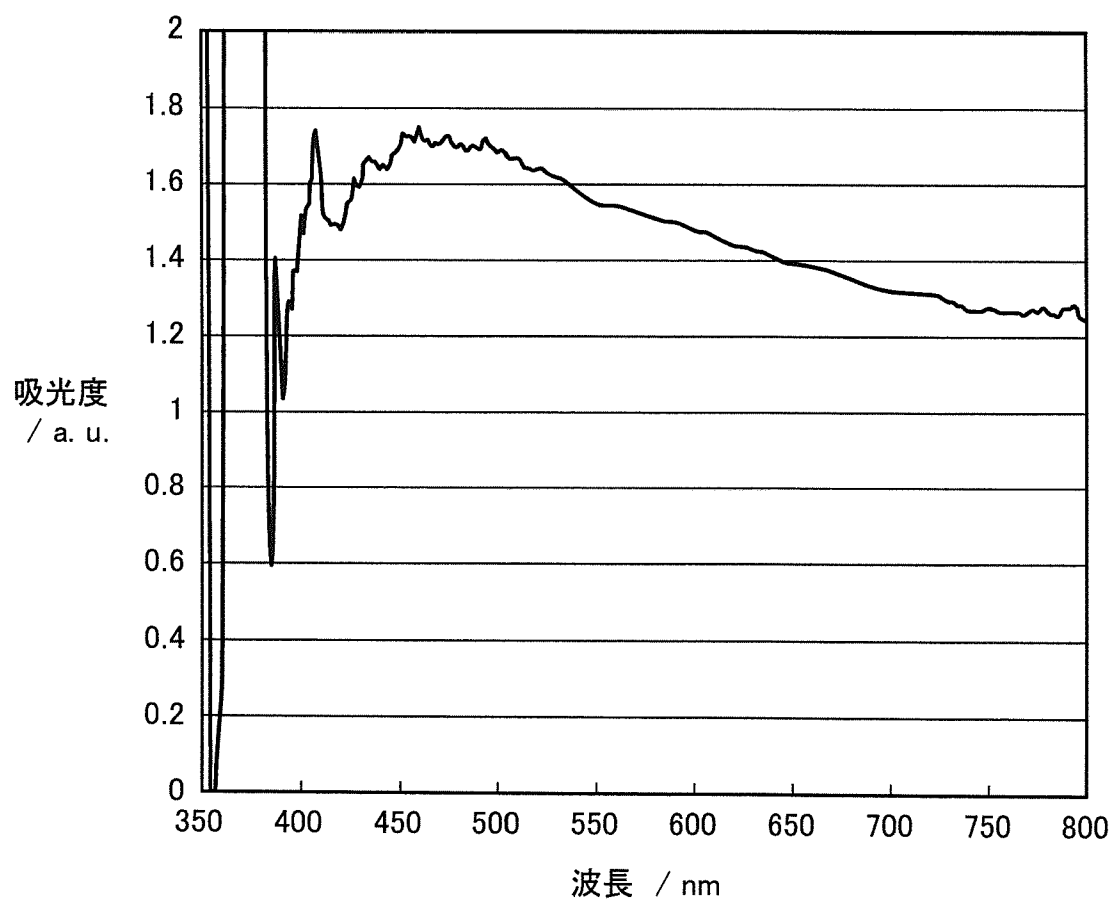
[図14]

FIG.14



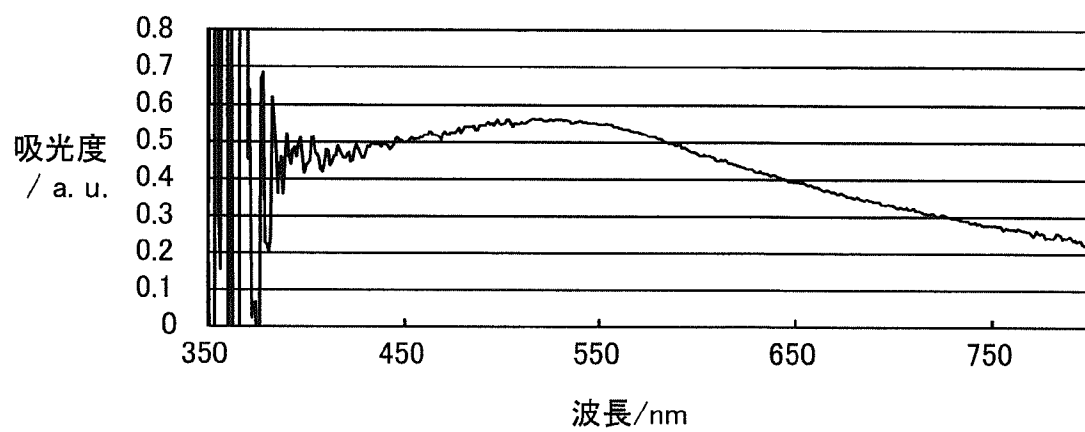
[図15]

FIG.15



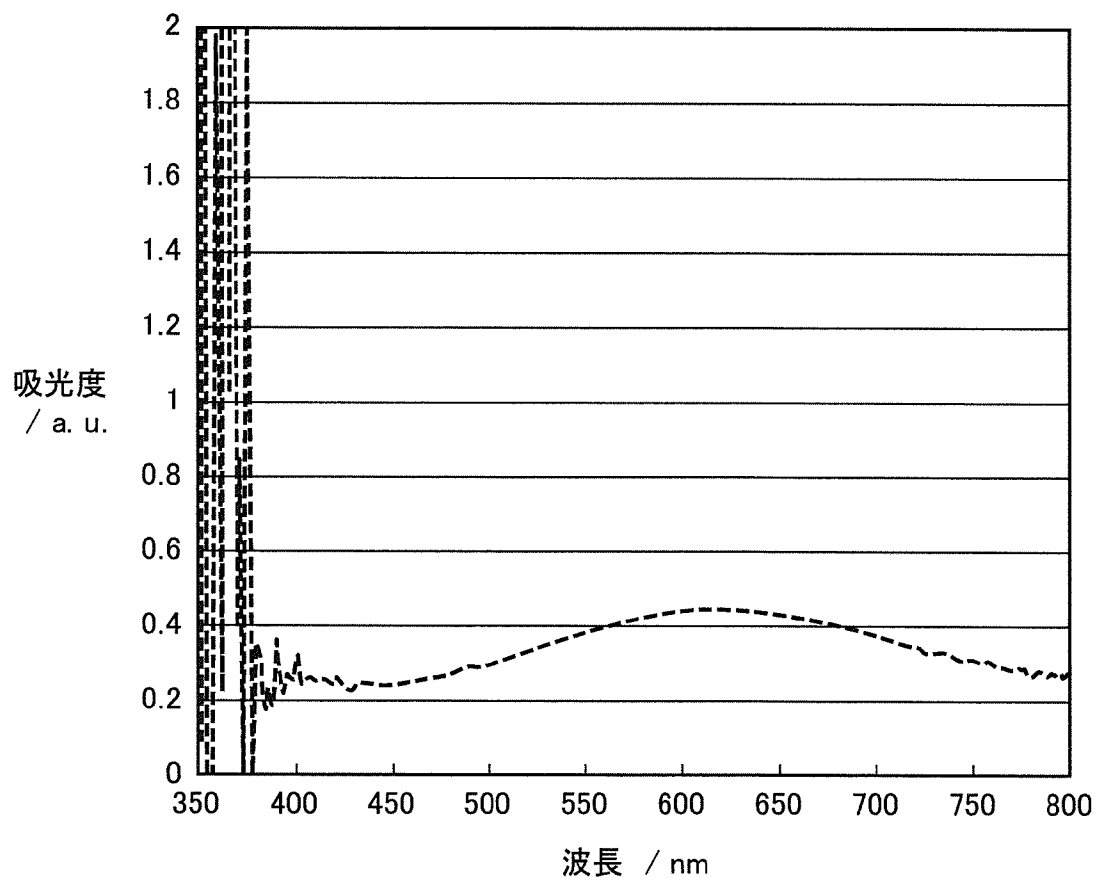
[図16]

FIG.16



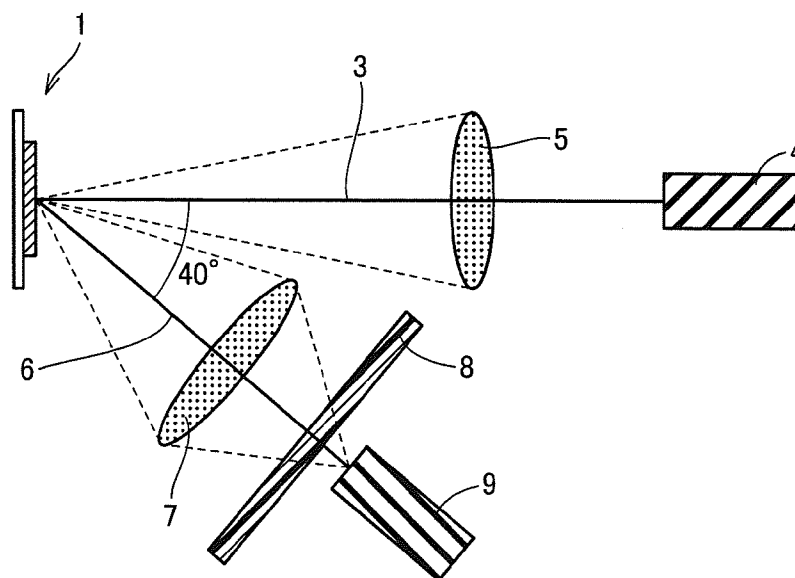
[図17]

FIG.17



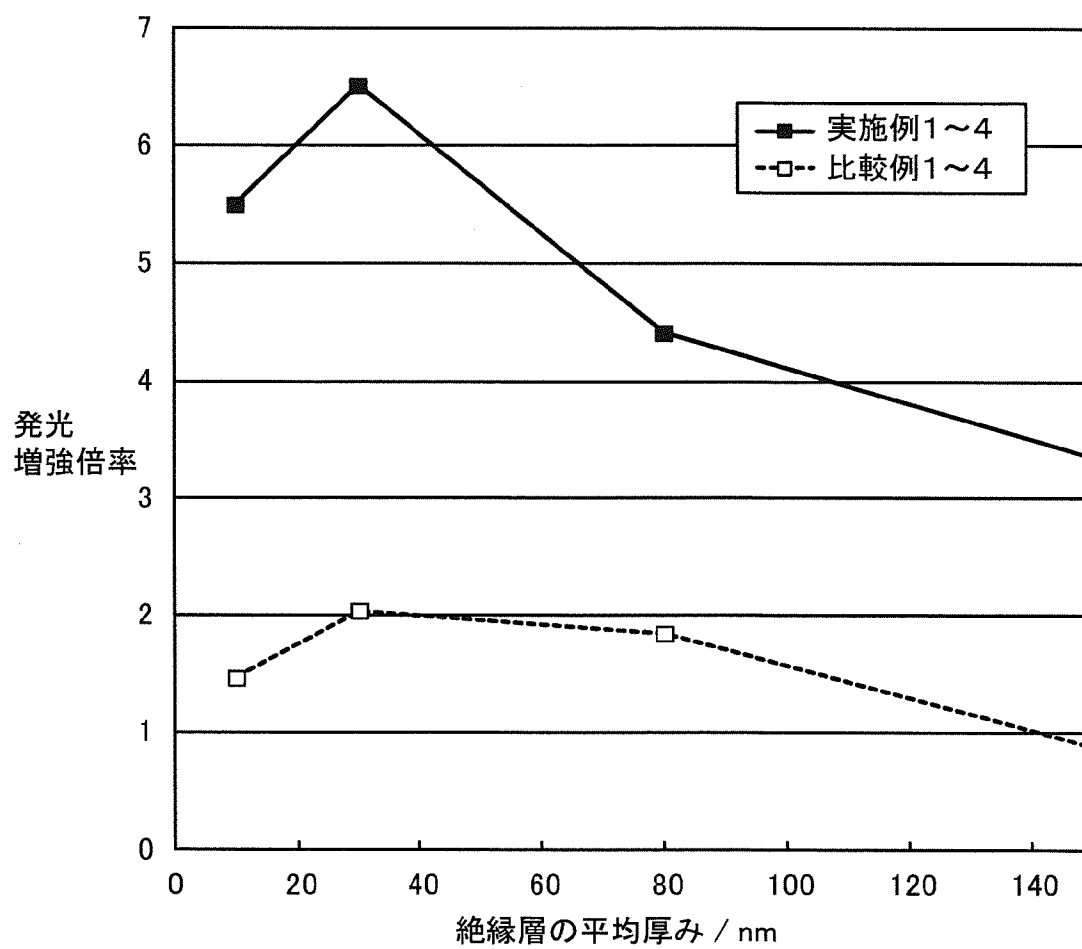
[図18]

FIG.18



[図19]

FIG.19



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/44(2010.01)i, H01L33/04(2010.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/14(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)

H01L33/00-33/64, 51/50, H01S5/00-5/50, H05B33/00-33/28

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-238775 A (Fujifilm Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0009], [0012], [0013], [0027]) & US 2012/0043532 A1 & EP 2415094 A1 & WO 2010/113469 A1 & CN 102365767 A & KR 10-2012-0003439 A	1-16
Y	Tomohiro FUKUURA and Mitsuo KAWASAKI, Long Range Enhancement of Molecular Fluorescence by Closely Packed Submicro-scale Ag Islands, e- Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2009.05.23, Vol.7, pp.653-659	1-16

☒ 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
03 April, 2013 (03.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	George CHUMANOV, et.al., Unusual Extinction Spectra of Nanometer-Sized Silver Particles Arranged in Two-Dimensional Arrays, Journal of Physical Chemistry, 1996, Vol.100, No.13, pp. 5166-5168	1-16
A	Jiha SUNG, et.al., Nanoparticle Spectroscopy: Plasmon Coupling in Finite-Sized Two-Dimensional Arrays of Cylindrical Silver Nanoparticles, Journal of Physical Chemistry C, 2008.02.26, Vol.112, No.11, pp.4091-4096	1-16
A	WO 2011/027830 A1 (National University Corporation Hokkaido University), 10 March 2011 (10.03.2011), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0026], [0027], [0045], [0046]; fig. 8) & US 2012/0325301 A1	1-16
P,A	WO 2012/133776 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-16
P,A	WO 2012/133777 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-16
P,A	WO 2012/133778 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), the whole; all drawings (Family: none)	1-16
P,A	WO 2012/133779 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L33/44(2010.01)i, H01L33/04(2010.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/14(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. H01L33/00-33/64, 51/50, H01S5/00-5/50, H05B33/00-33/28

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

JSTPlus (JDreamII)

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
Y	JP 2010-238775 A (富士フイルム株式会社) 2010. 10. 21, 全文、全図 (特に、[0009], [0012], [0013], [0027]) & US 2012/0043532 A1 & EP 2415094 A1 & WO 2010/113469 A1 & CN 102365767 A & KR 10-2012-0003439 A	1-16
Y	Tomohiro FUKUURA and Mitsuo KAWASAKI, Long Range Enhancement of Molecular Fluorescence by Closely Packed Submicro-scale Ag Islands, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2009. 05. 23, Vol. 7, pp. 653-659	1-16

☒ 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 3 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 4 . 2 0 1 3

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)

佐藤 秀樹

2 K

3 1 5 4

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

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	George CHUMANOV, et. al., Unusual Extinction Spectra of Nanometer-Sized Silver Particles Arranged in Two-Dimensional Arrays, Journal of Physical Chemistry, 1996, Vol.100, No.13, pp. 5166-5168	1-16
A	Jiha SUNG, et. al., Nanoparticle Spectroscopy: Plasmon Coupling in Finite-Sized Two-Dimensional Arrays of Cylindrical Silver Nanoparticles, Journal of Physical Chemistry C, 2008.02.26, Vol.112, No.11, pp. 4091-4096	1-16
A	WO 2011/027830 A1 (国立大学法人北海道大学) 2011.03.10, 全文、全図 (特に、[0026], [0027], [0045], [0046]、図 8) & US 2012/0325301 A1	1-16
P, A	WO 2012/133776 A1 (住友化学株式会社) 2012.10.04, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16
P, A	WO 2012/133777 A1 (住友化学株式会社) 2012.10.04, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16
P, A	WO 2012/133778 A1 (住友化学株式会社) 2012.10.04, 全部、全図 (ファミリーなし)	1-16
P, A	WO 2012/133779 A1 (住友化学株式会社) 2012.10.04, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16