

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0065407 (43) 공개일자 2014년05월29일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C23C 14/14</i> (2006.01) <i>C23C 14/54</i> (2006.01) <i>H05B 33/10</i> (2006.01) <i>H05B 33/14</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) <i>G01N 21/27</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7005981 (22) 출원일자(국제) 2012년07월24일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년03월05일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/068661 (87) 국제공개번호 WO 2013/042449 국제공개일자 2013년03월28일 (30) 우선권주장 JP-P-2011-207462 2011년09월22일 일본(JP)		(71) 출원인 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쥬메 27반 1고 (72) 발명자 후쿠우라 도모히로 일본 3003294 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤 나이 (74) 대리인 김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 금속계 입자 집합체의 제조 방법

(57) 요약

30개 이상의 금속계 입자가 서로 이격하여 2차원적으로 배치되어 이루어지는 금속계 입자 집합체를 제조하는 방법으로서, 100℃~450℃의 범위 내로 온도 조정된 기판 상에, 1 nm/분 미만의 평균 높이 성장 속도로 금속계 입자를 성장시키는 공정을 포함하는 금속계 입자 집합체의 제조 방법이 제공된다. 상기 제조 방법에 따라, 평균 입자 직경이 200 nm~1600 nm, 평균 높이가 55 nm~500 nm, 평균 높이에 대한 평균 입자 직경의 비로 정의되는 애스펙트비가 1~8인 금속계 입자로 이루어지는 금속계 입자 집합체를 제조할 수 있다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

30개 이상의 금속계 입자가 서로 이격하여 2차원적으로 배치되어 이루어지는 금속계 입자 집합체를 제조하는 방법으로서,

100℃~450℃의 범위 내로 온도 조정된 기관 상에, 1 nm/분 미만의 평균 높이 성장 속도로 금속계 입자를 성장시키는 공정을 포함하는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속계 입자를 성장시키는 공정에 있어서, 금속계 입자는, 100℃~450℃의 범위 내로 온도 조정된 기관 상에, 1 nm/분 미만의 평균 높이 성장 속도, 또한, 5 nm/분 미만의 평균 입자 직경 성장 속도로 성장되는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자는, 그 평균 입자 직경이 200 nm~1600 nm의 범위 내, 평균 높이가 55 nm~500 nm의 범위 내, 상기 평균 높이에 대한 상기 평균 입자 직경의 비로 정의되는 애스펙트비가 1~8의 범위 내에 있고, 또한, 그 인접하는 금속계 입자와의 평균 거리가 1 nm~150 nm의 범위 내에 되도록 배치되어 있는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자는, 그 평균 입자 직경이 200 nm~1600 nm의 범위 내, 평균 높이가 55 nm~500 nm의 범위 내, 상기 평균 높이에 대한 상기 평균 입자 직경의 비로 정의되는 애스펙트비가 1~8의 범위 내에 있고,

상기 금속계 입자 집합체는, 가시광 영역에 있어서의 흡광 스펙트럼에 있어서, 상기 평균 입자 직경과 동일한 입자 직경, 상기 평균 높이와 동일한 높이 및 동일한 재질로 이루어지는 금속계 입자를, 금속계 입자 사이의 거리가 전부 1 μm~2 μm의 범위 내에 되도록 배치한 참조 금속계 입자 집합체와 비교하여, 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장이 30 nm~500 nm의 범위에서 단파장측으로 시프트하고 있는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자는, 그 평균 입자 직경이 200 nm~1600 nm의 범위 내, 평균 높이가 55 nm~500 nm의 범위 내, 상기 평균 높이에 대한 상기 평균 입자 직경의 비로 정의되는 애스펙트비가 1~8의 범위 내에 있고,

상기 금속계 입자 집합체는, 가시광 영역에 있어서의 흡광 스펙트럼에 있어서, 상기 평균 입자 직경과 동일한 입자 직경, 상기 평균 높이와 동일한 높이 및 동일한 재질로 이루어지는 금속계 입자를, 금속계 입자 사이의 거리가 전부 1 μm~2 μm의 범위 내에 되도록 배치한 참조 금속계 입자 집합체보다, 동일한 금속계 입자수에서의 비교에 있어서, 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도가 높은 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 금속계 입자를 성장시키는 공정에 있어서의 기관의 온도가 250℃~350℃의 범위 내인 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 금속계 입자를 성장시키는 공정이 6 Pa 이상의 압력 하에서 행해지는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 금속계 입자를 성장시키는 공정이 10 Pa 이상의 압력 하에서 행해지는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 금속계 입자를 성장시키는 공정이 스퍼터링법에 따라 행해지는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 금속계 입자를 성장시키는 공정이 직류 스퍼터링법에 따라 행해지는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 금속계 입자를 성장시키는 공정이 직류 아르곤 이온 스퍼터링법에 따라 행해지는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자가 귀금속으로 이루어지는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자가 은으로 이루어지는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 발광 소자 [유기 EL(일렉트로 루미네센스) 소자, 무기 EL 소자, 무기 LED(라이트 에미팅 다이오드) 소자, 양자 도트 발광 소자 등]의 발광 효율 향상이나 광전 변환 소자(태양 전지 소자 등)의 변환 효율 향상에 유용한 플라즈몬 재료(플라즈모닉 머티리얼)인 금속계 입자 집합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 금속 입자를 나노 사이즈로까지 미세화하면, 벌크 상태에서는 보이지 않았던 기능을 발현하게 되는 것이 종래 알려져 있고, 그 중에서도 응용이 기대되고 있는 것이 「국재(局在) 플라즈몬 공명」이다. 플라즈몬이란, 금속 나노 구조체 내의 자유 전자의 집단적인 진동에 의해 생기(生起)하는 자유 전자의 조밀파를 말한다.

[0003] 최근, 상기 플라즈몬을 취급하는 기술 분야는, 「플라즈모닉스」라고 불리고 큰 주목을 모으고 있으며 활발한 연구가 행해지고 있고, 이러한 연구는 금속 나노 입자의 국재 플라즈몬 공명 현상을 이용한 발광 소자의 발광 효율 향상이나, 광전 변환 소자(태양 전지 소자 등)의 변환 효율 향상을 목적으로 하는 것을 포함한다.

[0004] 예컨대 일본 특허 공개 제2007-139540호 공보(특허문헌 1), 일본 특허 공개 평성08-271431호 공보(특허문헌 2) 및 국제 공개 제2005/033335호(특허문헌 3)에는, 국재 플라즈몬 공명 현상을 이용하여 형광을 증강시키는 기술이 개시되어 있다. 또한, 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(비특허문헌 1)에는, 은나노 입자에 의한 국재 플라즈몬 공명에 관한 연구가 표시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2007-139540호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 평성08-271431호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 국제 공개 제2005/033335호

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 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

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 금속 나노 입자의 국제 플라즈몬 공명 현상을 이용한 종래의 발광 증강에는 다음과 같은 과제가 있었다. 즉, 금속 나노 입자에 의한 발광 증강 작용의 요인에는, 1) 금속 나노 입자 중에 국제 플라즈몬이 생기됨으로써 입자 근방의 전장이 증강된다(제1 인자), 및, 2) 여기된 분자로부터의 에너지 이동에 의해 금속 나노 입자 중의 자유 전자의 진동 모드가 여기됨으로써, 여기된 분자의 발광성 쌍극자보다 큰 발광성의 유기 쌍극자가 금속 나노 입자 중에 생기하고, 이에 의해 발광 양자 효율 자체가 증가한다(제2 인자), 라고 하는 2가지의 인자가 있는 바, 보다 큰 요인인 제2 인자에 있어서의 발광성 유기 쌍극자를 금속 나노 입자에 유효하게 생기게 하기 위해서는, 금속 나노 입자와 여기되는 분자(형광 물질 등)의 거리를, 전자의 직접 이동인 텍스터 기구에 의한 에너지 이동이 일어나지 않는 범위로서, 피르스터 기구의 에너지 이동이 발현되는 범위 내(1 nm~10 nm)로 하는 것이 요구된다. 이것은, 발광성 유기 쌍극자의 생기가 피르스터의 에너지 이동의 이론에 기초하기 때문이다(상기 비특허문헌 1 참조).
- [0008] 일반적으로, 상기 1 nm~10 nm의 범위 내에서 있어, 금속 나노 입자와 여기되는 분자의 거리를 가깝게 할수록, 발광성 유기 쌍극자가 생기하기 쉬워져, 발광 증강 효과가 높아지는 한편, 상기 거리를 크게 해 가면, 국제 플라즈몬 공명이 유효하게 영향을 미치지 않게 됨으로써 발광 증강 효과는 서서히 약해지고, 피르스터 기구의 에너지 이동이 발현되는 범위를 넘으면(일반적으로 10 nm 정도 이상의 거리가 되면), 발광 증강 효과를 거의 얻을 수 없었다. 상기 특허문헌 1~3에 기재된 발광 증강 방법에 있어서도, 효과적인 발광 증강 효과를 얻기 위해 유효한 금속 나노 입자와 여기되는 분자 사이의 거리는 10 nm 이하로 되어 있다.
- [0009] 이와 같이 종래의 금속 나노 입자를 이용한 국제 플라즈몬 공명에 있어서는, 그 작용 범위가 금속 나노 입자 표면으로부터 10 nm 이하로 매우 좁은 범위 내에 한정된다고 하는 본질적인 과제가 있었다. 이 과제는 필연적으로, 금속 나노 입자에 의한 국제 플라즈몬 공명을 발광 소자나 광전 변환 소자 등에 이용하여 발광 효율이나 변환 효율 향상을 도모하는 시도에 있어서, 거의 항상 효과가 보여지지 않는다고 하는 과제를 초래한다. 즉, 발광 소자나 광전 변환 소자는 통상, 두께가 수십 nm 또는 그 이상의 활성층(예컨대 발광 소자의 발광층이나 광전 변환 소자의 광 흡수층)을 가지고 있지만, 만약 금속 나노 입자를 활성층에 근접, 혹은 내재시켜 배치할 수 있었다고 해도, 국제 플라즈몬 공명에 의한 직접적인 증강 효과는, 활성층의 극히 일부에서밖에 얻을 수 없다.
- [0010] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은, 발광 소자, 광전 변환 소자(태양 전지 소자 등) 등을 포함하는 각종 광학 소자의 증강 요소로서 유용한 플라즈몬 재료(플라즈모닉 머티리얼)를 제조하기 위한 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 특허문헌 1(단락 0010~0011)에서는, 국제 플라즈몬 공명에 의한 발광 증강과 금속 나노 입자의 입자 직경의 관계에 대한 이론적인 설명이 이루어져 있고, 이에 따르면, 입자 직경이 약 500 nm인 완전 구형의 은입자를 이용하는 경우, 이론상, 발광 효율(ϕ)은 대략 1이 되지만, 실제로는 이러한 은입자는 발광 증강 작용을 거의 나타내지 않는다. 이러한 대형 은입자가 발광 증강 작용을 거의 나타내지 않는 것은, 은입자 중의 표면 자유 전자가 너무나도 많기 때문에, 일반적인 나노 입자(비교적 소입경의 나노 입자)로 보여지는 쌍극자형의 국제 플라즈몬이 생기하기 어렵기 때문이라고 추측된다. 그러나, 대형 나노 입자가 내포하는 매우 다수의 표면 자유 전자를 유효하게 플라즈몬으로서 여기할 수 있으면, 플라즈몬에 의한 증강 효과를 비약적으로 향상시킬 수 있다고

생각된다.

- [0012] 본 발명자는, 예의 연구한 결과, 소정 조건 하에서 특정수 이상의 금속계 입자를 기판 상에 성장시켜 얻어지는 금속계 입자 집합체는, 이것을 구성하는 금속계 입자가, 상기한 바와 같이 일반적으로 발광 증강 효과가 작아진다고 생각되고 있는 비교적 대입자 직경임에도 불구하고, 특정한 형상을 갖는 것 등에 기인하여, 극히 강한 플라즈몬 공명을 나타내며, 현저하게 신장된 플라즈몬 공명의 작용 범위(플라즈몬에 의한 증강 효과가 미치는 범위)를 나타내는 것을 발견하였다.
- [0013] 즉 본 발명은 이하의 것을 포함한다.
- [0014] [1] 30개 이상의 금속계 입자가 서로 이격하여 2차원적으로 배치되어 이루어지는 금속계 입자 집합체를 제조하는 방법으로서,
- [0015] 100℃~450℃의 범위 내로 온도 조정된 기판 상에, 1 nm/분 미만의 평균 높이 성장 속도로 금속계 입자를 성장시키는 공정을 포함하는 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0016] [2] 금속계 입자를 성장시키는 공정에 있어서, 금속계 입자는, 100℃~450℃의 범위 내로 온도 조정된 기판 상에, 1 nm/분 미만의 평균 높이 성장 속도, 또한, 5 nm/분 미만의 평균 입자 직경 성장 속도로 성장되는 [1]에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0017] [3] 상기 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자는, 그 평균 입자 직경이 200 nm~1600 nm의 범위 내, 평균 높이가 55 nm~500 nm의 범위 내, 상기 평균 높이에 대한 상기 평균 입자 직경의 비로 정의되는 애스펙트비가 1~8의 범위 내에 있고, 또한, 그 인접하는 금속계 입자와의 평균 거리(이하, 평균 입자 사이 거리라고도 함)가 1 nm~150 nm의 범위 내가 되도록 배치되어 있는 [1] 또는 [2]에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0018] [4] 상기 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자는, 그 평균 입자 직경이 200 nm~1600 nm의 범위 내, 평균 높이가 55 nm~500 nm의 범위 내, 상기 평균 높이에 대한 상기 평균 입자 직경의 비로 정의되는 애스펙트비가 1~8의 범위 내에 있고,
- [0019] 상기 금속계 입자 집합체는, 가시광 영역에 있어서의 흡광 스펙트럼에 있어서, 상기 평균 입자 직경과 동일한 입자 직경, 상기 평균 높이와 동일한 높이 및 동일한 재질로 이루어지는 금속계 입자를, 금속계 입자 사이의 거리가 전부 1 μm~2 μm의 범위 내가 되도록 배치한 참조 금속계 입자 집합체(X)와 비교하여, 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장이 30 nm~500 nm의 범위에서 단파장측으로 시프트하고 있는 [1] 또는 [2]에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0020] [5] 상기 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자는, 그 평균 입자 직경이 200 nm~1600 nm의 범위 내, 평균 높이가 55 nm~500 nm의 범위 내, 상기 평균 높이에 대한 상기 평균 입자 직경의 비로 정의되는 애스펙트비가 1~8의 범위 내에 있고,
- [0021] 상기 금속계 입자 집합체는, 가시광 영역에 있어서의 흡광 스펙트럼에 있어서, 상기 평균 입자 직경과 동일한 입자 직경, 상기 평균 높이와 동일한 높이 및 동일한 재질로 이루어지는 금속계 입자를, 금속계 입자 사이의 거리가 전부 1 μm~2 μm의 범위 내가 되도록 배치한 참조 금속계 입자 집합체(Y)보다, 동일한 금속계 입자수에서의 비교에 있어서, 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도가 높은 [1] 또는 [2]에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0022] [6] 금속계 입자를 성장시키는 공정에 있어서의 기판의 온도가 250℃~350℃의 범위 내인 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0023] [7] 금속계 입자를 성장시키는 공정이 6 Pa 이상의 압력 하에서 행해지는 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0024] [8] 금속계 입자를 성장시키는 공정이 10 Pa 이상의 압력 하에서 행해지는 [7]에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0025] [9] 금속계 입자를 성장시키는 공정이 스퍼터링법에 따라 행해지는 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0026] [10] 금속계 입자를 성장시키는 공정이 직류 스퍼터링법에 따라 행해지는 [9]에 기재된 금속계 입자 집합체의

제조 방법.

- [0027] [11] 금속계 입자를 성장시키는 공정이 직류 아르곤 이온 스퍼터링법에 따라 행해지는 [10]에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0028] [12] 상기 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자가 귀금속으로 이루어지는 [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.
- [0029] [13] 상기 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자가 은으로 이루어지는 [12]에 기재된 금속계 입자 집합체의 제조 방법.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 소정의 형상(평균 입자 직경, 평균 높이 및 애스펙트비), 또한 소정의 평균 입자 사이 거리를 갖는 금속계 입자로 이루어지는 금속계 입자 집합체의 박막을 제어성 좋게 얻을 수 있다. 본 발명의 제조 방법에 따라 얻어지는 금속계 입자 집합체는, 발광 소자, 광전 변환 소자(태양 전지 소자 등) 등을 포함하는 광학 소자의 증강 요소로서 매우 유용하며, 적용한 광학 소자의 발광 효율이나 변환 효율을 현저하게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막을 바로 위에서 보았을 때의 SEM 화상(10000배 및 50000배 스케일)이다.
- 도 2는 실시예 1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막의 AFM 화상이다.
- 도 3은 비교예 1에서 얻어진 은박막의 AFM 화상이다.
- 도 4는 실시예 1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 및 비교예 1에서 얻어진 은박막의 흡광 스펙트럼이다.
- 도 5는 참조 금속계 입자 집합체의 제조 방법을 나타내는 개략 흐름도이다.
- 도 6은 참조 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판에 있어서의 참조 금속계 입자 집합체 박막을 바로 위에서 보았을 때의 SEM 화상(20000배 및 50000배 스케일)이다.
- 도 7은 현미경의 대물 렌즈(100배)를 이용한 흡광 스펙트럼 측정 방법을 설명하는 도면이다.
- 도 8은 현미경의 대물 렌즈(100배)를 이용한 방법에 따라 측정된 실시예 1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판의 흡광 스펙트럼이다.
- 도 9는 비교예 4-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판에 있어서의 금속계 입자 집합체 박막을 바로 위에서 보았을 때의 SEM 화상(10000배 스케일)이다.
- 도 10은 비교예 4-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판에 있어서의 금속계 입자 집합체 박막의 AFM 화상이다.
- 도 11은 실시예 4-1 및 비교예 4-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판의, 적분구 분광 광도계를 이용한 측정법에 따른 흡광 스펙트럼이다.
- 도 12는 비교예 4-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판의, 현미경의 대물 렌즈(100배)를 이용한 측정법에 따른 흡광 스펙트럼이다.
- 도 13은 비교예 10-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판에 있어서의 금속계 입자 집합체 박막을 바로 위에서 보았을 때의 SEM 화상(10000배 및 50000배 스케일)이다.
- 도 14는 비교예 10-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판에 있어서의 금속계 입자 집합체 박막의 AFM 화상이다.
- 도 15는 비교예 10-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판의 흡광 스펙트럼이다.
- 도 16의 (a)는 광 여기 발광 소자의 발광 스펙트럼의 측정 시스템을 나타내는 모식도이고, 도 16의 (b)는 금속계 입자 집합체막 및 절연층을 갖는 광 여기 발광 소자를 나타내는 단면 모식도이다.

도 17은 실시예 4-1~4-6의 광 여기 발광 소자에 있어서의 발광 증강 효과와, 비교예 4-1~4-6의 광 여기 발광 소자에 있어서의 발광 증강 효과를 비교하는 도면이다.

도 18은 실시예 5-1~5-5의 광 여기 발광 소자에 있어서의 발광 증강 효과와, 비교예 6-1~6-5 및 비교예 10-1~10-5의 광 여기 발광 소자에 있어서의 발광 증강 효과를 비교하는 도면이다.

도 19는 실시예 6-1~6-3의 광 여기 발광 소자에 있어서의 발광 증강 효과와, 비교예 8-1~8-3의 광 여기 발광 소자에 있어서의 발광 증강 효과를 비교하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] <금속계 입자 집합체의 제조 방법>

[0033] 본 발명의 금속계 입자 집합체의 제조 방법은, 소정 온도로 조정된 기관 상에, 매우 저속으로 금속계 입자를 성장시키는 공정(이하, 입자 성장 공정이라고도 함)을 포함하는 것이다. 이러한 입자 성장 공정을 포함하는 제조 방법에 따르면, 30개 이상의 금속계 입자가 서로 이격하여 2차원적으로 배치되어 있고, 상기 금속계 입자가, 소정 범위 내의 형상(평균 입자 직경 200 nm~1600 nm, 평균 높이 55 nm~500 nm 및 애스펙트비 1~8), 더욱 바람직하게는 소정 범위 내의 평균 입자 사이 거리(1 nm~150 nm)를 갖는 금속계 입자 집합체의 박막을 제어성 좋게 얻을 수 있다.

[0034] 입자 성장 공정에 있어서, 기관 상에 금속계 입자를 성장시키는 속도는, 평균 높이 성장 속도로 1 nm/분 미만, 바람직하게는 0.5 nm/분 이하로 된다. 여기서 말하는 평균 높이 성장 속도란, 평균 퇴적 속도 또는 금속계 입자의 평균 두께 성장 속도라고도 부를 수 있고, 하기 식:

[0035] 금속계 입자의 평균 높이/금속계 입자 성장 시간(금속계 재료의 공급 시간)

[0036] 으로 정의된다. 「금속계 입자의 평균 높이」의 정의는 후술하는 바와 같다.

[0037] 입자 성장 공정에 있어서의 기관의 온도는, 100℃~450℃의 범위 내로 되고, 바람직하게는 200℃~450℃, 보다 바람직하게는 250℃~350℃, 더욱 바람직하게는 300℃ 또는 그 근방(300℃±10℃ 정도)이다.

[0038] 100℃~450℃의 범위 내로 온도 조정된 기관 상에, 1 nm/분 미만의 평균 높이 성장 속도로 금속계 입자를 성장시키는 입자 성장 공정을 포함하는 본 발명의 제조 방법에서는, 입자 성장 초기에 있어서, 공급된 금속계 재료로 이루어지는 섬형상 구조물이 복수 형성되고, 이 섬형상 구조물이, 추가적인 금속계 재료의 공급을 받아 크게 성장하면서, 주위의 섬형상 구조물과 합체해 가며, 그 결과, 개개의 금속계 입자가 서로 완전하게 분리되어 있으면서도, 비교적 평균 입자 직경이 큰 입자가 조밀하게 배치된 금속계 입자 집합체가 형성된다. 따라서, 소정 범위 내의 형상(평균 입자 직경, 평균 높이 및 애스펙트비), 더욱 바람직하게는 소정 범위 내의 평균 입자 사이 거리를 갖도록 제어된 금속계 입자로 이루어지는 금속계 입자 집합체를 제조하는 것이 가능해진다.

[0039] 또한, 평균 높이 성장 속도, 기관 온도 및/또는 금속계 입자의 성장 시간(금속계 재료의 공급 시간)의 조정에 의해, 기관 상에 성장되는 금속계 입자의 평균 입자 직경, 평균 높이, 애스펙트비 및/또는 평균 입자 사이 거리를 소정의 범위 내에서 제어하는 것도 가능하다.

[0040] 또한, 본 발명의 제조 방법에 따르면, 입자 성장 공정에 있어서의 기관 온도 및 평균 높이 성장 속도 이외의 여러가지 조건을 비교적 자유롭게 선택할 수 있기 때문에, 원하는 사이즈의 기관 상에 원하는 사이즈의 금속계 입자 집합체 박막을 효율적으로 형성할 수 있다고 하는 이점도 있다.

[0041] 평균 높이 성장 속도가 1 nm/분 이상인 경우나, 기관 온도가 100℃ 미만 또는 450℃를 넘는 경우에는, 섬형상 구조물이 크게 성장하기 전에 주위의 섬형상 구조물과 연속체를 형성하여, 서로 완전하게 분리된 대입자 직경의 금속계 입자로 이루어지는 금속계 집합체를 얻을 수 없거나, 또는, 원하는 형상을 갖는 금속계 입자로 이루어지는 금속계 집합체를 얻을 수 없다(예컨대 평균 높이나 평균 입자 사이 거리, 애스펙트비가 원하는 범위로부터 벗어나 버림).

[0042] 금속계 입자를 성장시킬 때의 압력(장치 챔버 내의 압력)은, 입자 성장 가능한 압력인 한 특별히 제한되지 않지만, 통상, 대기압 미만이다. 압력의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 평균 높이 성장 속도를 상기 범위 내로 조정하기 쉽기 때문에, 바람직하게는 6 Pa 이상, 보다 바람직하게는 10 Pa 이상, 더욱 바람직하게는 30 Pa 이상이다.

[0043] 기관 상에 금속계 입자를 성장시키는 구체적 방법은, 1 nm/분 미만의 평균 높이 성장 속도로 입자 성장시킬 수

있는 방법인 한 특별히 제한되지 않지만, 스퍼터링법, 진공 증착 등의 증착법을 들 수 있다. 스퍼터링법 중에서도, 비교적 간편하게 금속계 입자 집합체를 성장시킬 수 있고, 또한, 1 nm/분 미만의 평균 높이 성장 속도를 유지하기 쉽기 때문에, 직류(DC) 스퍼터링법을 이용하는 것이 바람직하다. 스퍼터링 방식은 특별히 제한되지 않고, 이온 건이나 플라즈마 방전으로 발생한 아르곤 이온을 전계로 가속하여 타겟에 조사하는 직류 아르곤 이온 스퍼터링법 등을 이용할 수 있다. 스퍼터링법에 있어서의 전류값, 전압값, 기판·타겟 사이 거리 등의 다른 여러가지 조건은, 1 nm/분 미만의 평균 높이 성장 속도로 입자 성장이 이루어지도록 적절하게 조정된다.

[0044] 또한, 소정 범위 내의 형상(평균 입자 직경, 평균 높이 및 애스펙트비), 더욱 바람직하게는 소정 범위 내의 평균 입자 사이 거리를 갖는 금속계 입자로 이루어지는 금속계 입자 집합체의 박막을 제어성 좋게 얻기 위해서는, 입자 성장 공정에 있어서 평균 높이 성장 속도를 1 nm/분 미만으로 하는 것에 더하여, 평균 입자 직경 성장 속도를 5 nm 미만으로 하는 것이 바람직하지만, 평균 높이 성장 속도가 1 nm/분 미만인 경우, 통상, 평균 입자 직경 성장 속도는 5 nm 미만이 된다. 평균 입자 직경 성장 속도는, 보다 바람직하게는 1 nm/분 이하이다. 평균 입자 직경 성장 속도란, 하기 식:

[0045] 금속계 입자의 평균 입자 직경/금속계 입자 성장 시간(금속계 재료의 공급 시간)

[0046] 으로 정의된다. 「금속계 입자의 평균 입자 직경」의 정의는 후술하는 바와 같다.

[0047] 입자 성장 공정에 있어서의 금속계 입자의 성장 시간(금속계 재료의 공급 시간)은, 적어도, 기판 상에 담지된 금속계 입자가 소정 범위 내의 형상, 더욱 바람직하게는 소정 범위 내의 평균 입자 사이 거리에 달하는 시간이고, 또한, 상기 소정 범위 내의 형상, 평균 입자 사이 거리로부터 이탈하기 시작하는 시간 미만이다. 예컨대, 상기 소정 범위 내의 평균 높이 성장 속도 및 기판 온도로 입자 성장을 행하여도, 성장 시간이 극단적으로 지나치게 긴 경우에는, 금속계 재료의 담지량이 지나치게 많아져, 서로 이격하여 배치된 금속계 입자의 집합체는 되지 않고 연속막이 되거나, 금속계 입자의 평균 입자 직경이나 평균 높이가 지나치게 커지거나 한다.

[0048] 따라서, 금속계 입자의 성장 시간을 적절한 시간으로 설정할(입자 성장 공정을 적절한 시간에 정지할) 필요가 있지만, 이러한 시간의 설정은, 예컨대, 미리 예비 실험을 행함으로써 얻어지는, 평균 높이 성장 속도 및 기판 온도와, 얻어지는 금속계 입자 집합체에 있어서의 금속계 입자의 형상 및 평균 입자 사이 거리의 관계에 기초하여 행할 수 있다. 혹은, 기판 상에 성장된 금속계 재료로 이루어지는 박막이 도전성을 나타내기까지의 시간(즉, 박막이 금속계 입자 집합체막이 아니라, 연속막이 되어 버리는 시간)을 미리 예비 실험에 의해 구해 두고, 이 시간에 달할 때까지 입자 성장 공정을 정지하도록 하여도 좋다.

[0049] 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자(기판 상에 공급되는 금속계 재료)는, 나노 입자 또는 그 집합체로 하였을 때에, 흡광 광도법에 따른 흡광 스펙트럼 측정에 있어서 자외~가시 영역에 나타나는 플라즈몬 공명 피크(이하, 플라즈몬 피크라고도 함)를 나타내는 재료로 이루어지는 한 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 금, 은, 동, 백금, 팔라듐 등의 귀금속이나, 알루미늄, 탄탈 등의 금속; 상기 귀금속 또는 금속을 함유하는 합금; 상기 귀금속 또는 금속을 포함하는 금속 화합물(금속 산화물이나 금속염 등)을 들 수 있다. 이들 중에서도, 금, 은, 동, 백금, 팔라듐 등의 귀금속이 바람직하고, 저렴하며 흡수가 작다(가시광 파장에 있어서 유전 함수의 허수 부분이 작다)고 하는 관점에서는 은인 것이 보다 바람직하다. 단, 금속계 재료의 종류는, 금속계 입자 집합체를 증장 요소로서 적용하는 광학 소자의 종류에 따라 적절하게 선택되는 것이 바람직하다.

[0050] 여기서, 본 발명의 제조 방법에 따라 얻어지는 기판 상에 형성되는 금속계 입자 집합체의 박막에 있어서, 금속계 입자 간은 서로 절연되어 있는, 바꾸어 말하면, 인접하는 금속계 입자와의 사이에 관해서 비도전성(금속계 입자 집합체 박막으로서 비도전성)인 것이 바람직하다. 일부 혹은 모든 금속계 입자 사이에서 전자의 전달이 가능하기 때문에, 플라즈몬 피크는 침예함을 잃고, 벌크 금속의 흡광 스펙트럼에 근접하며, 또한 높은 플라즈몬 공명이 얻어지지 않는다. 따라서, 금속계 입자 간은 확실하게 이격되어 있고, 금속계 입자 간에는 도전성 물질이 개재되지 않는 것이 바람직하다.

[0051] 금속계 입자 집합체 박막의 비도전성을 확보하는 관점에서, 기판으로서는 비도전성 기판을 이용하는 것이 바람직하다. 비도전성 기판으로서는, 유리, 각종 무기 절연 재료(SiO_2 , ZrO_2 , 운모 등), 각종 플라스틱 재료를 이용할 수 있다. 그 중에서도, 예컨대 발광 소자에 적용하였을 때에, 기판 표면(금속계 입자 집합체 박막과는 반대측의 면)으로부터의 광 취출이 가능하게 되기 때문에, 투광성을 갖는 기판을 이용하는 것이 바람직하고, 광학적으로 투명한 기판을 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0052] 금속계 입자를 성장시키는 기판 표면은, 될 수 있는 한 평활한 것이 바람직하고, 특히, 예컨대 운모의 박리면과 같이 원자 레벨로 평활한 것이 보다 바람직하다. 기판 표면이 평활할수록, 기판으로부터 수취한 열 에너지에 의

해, 성장 중인 금속계 입자가 별도의 주위의 인접 금속계 입자와 합체 성장하기 쉬워지기 때문에, 보다 큰 사이즈의 금속계 입자로 이루어지는 막이 얻어지기 쉬운 경향이 있다.

[0053] 또한, 본 발명의 제조 방법은, 뒤에 상세하게 서술하는 바와 같이, 금속계 입자 집합체의 박막 표면에 절연층을 형성하는 공정을 포함하고 있어도 좋다.

[0054] <금속계 입자 집합체>

[0055] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조 방법에 따르면, 30개 이상의 금속계 입자가 서로 이격하여 2차원적으로 배치되어 있고, 상기 금속계 입자의 평균 입자 직경이 200 nm~1600 nm의 범위 내, 평균 높이가 55 nm~500 nm의 범위 내, 평균 높이에 대한 평균 입자 직경의 비로 정의되는 애스펙트비가 1~8의 범위 내인 금속계 입자 집합체의 박막을 제어성 좋게 얻을 수 있다.

[0056] 본 발명에 따른 제조 방법에 따라 얻어지는 금속계 입자 집합체는, 더욱 하기의 어느 하나의 특징을 갖는다.

[0057] [i] 금속계 입자 집합체를 구성하는 금속계 입자가, 그 인접하는 금속계 입자와의 평균 거리(평균 입자 사이 거리)가 1 nm~150 nm의 범위 내가 되도록 배치되어 있다,

[0058] [ii] 금속계 입자 집합체는, 가시광 영역에 있어서의 흡광 스펙트럼에 있어서, 상기 평균 입자 직경과 동일한 입자 직경, 상기 평균 높이와 동일한 높이 및 동일한 재질로 이루어지는 금속계 입자를, 금속계 입자 사이의 거리가 전부 1 μ m~2 μ m의 범위 내가 되도록 배치한 참조 금속계 입자 집합체(X)와 비교하여, 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장이 30 nm~500 nm의 범위에서 단파장측으로 시프트하고 있다,

[0059] [iii] 금속계 입자 집합체는, 가시광 영역에 있어서의 흡광 스펙트럼에 있어서, 상기 평균 입자 직경과 동일한 입자 직경, 상기 평균 높이와 동일한 높이 및 동일한 재질로 이루어지는 금속계 입자를, 금속계 입자 사이의 거리가 전부 1 μ m~2 μ m의 범위 내가 되도록 배치한 참조 금속계 입자 집합체(Y)보다, 동일한 금속계 입자수에서의 비교에 있어서, 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도가 높다.

[0060] 본 명세서에 있어서, 금속계 입자 집합체의 평균 입자 직경 및 평균 높이가 참조 금속계 입자 집합체(X) 또는 (Y)와 「동일」하다는 것은, 평균 입자 직경의 차가 ± 5 nm의 범위 내이며, 평균 높이의 차가 ± 10 nm의 범위 내인 것을 말한다.

[0061] (금속계 입자 집합체 [i])

[0062] 상기 [i]의 특징을 갖는 금속계 입자 집합체(금속계 입자 집합체 [i])는, 다음 점에 있어서 매우 유리하다.

[0063] (1) 극히 강한 플라즈몬 공명을 나타내기 때문에, 발광 소자에 적용한 경우에는, 종래의 플라즈몬 재료를 이용하는 경우와 비교하여, 보다 강한 발광 증강 효과를 얻을 수 있고, 이에 의해 발광 효율을 비약적으로 높일 수 있다. 또한, 광전 변환 소자에 적용한 경우에는, 그 변환 효율을 비약적으로 높일 수 있다. 금속계 입자 집합체 [i]가 나타내는 플라즈몬 공명의 강도는, 특정 파장에 있어서의 개개의 금속계 입자가 나타내는 국제 플라즈몬 공명의 단순한 총합이 아니며, 그 이상의 강도이다. 즉, 30개 이상의 소정 형상의 금속계 입자가 상기 소정 간격으로 조밀하게 배치됨으로써, 개개의 금속계 입자가 상호 작용하여, 극히 강한 플라즈몬 공명이 발현된다. 이것은, 금속계 입자의 국제 플라즈몬 사이의 상호 작용에 의해 발현된 것으로 생각된다.

[0064] 일반적으로 플라즈몬 재료는, 흡광 광도법으로 흡광 스펙트럼을 측정하였을 때, 자외~가시 영역에 있어서의 피크로서 플라즈몬 피크가 관측되고, 이 플라즈몬 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도값의 대소로부터, 그 플라즈몬 재료의 플라즈몬 공명의 강도를 약식으로 평가할 수 있지만, 유리 기판 상에 형성된 금속계 입자 집합체 [i]는, 흡광 스펙트럼을 측정하였을 때, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도가 1 이상, 또한 1.5 이상, 더욱 2 정도가 될 수 있다.

[0065] 금속계 입자 집합체의 흡광 스펙트럼은, 유리 기판 상에 형성한 것을 측정 샘플로 하여, 흡광 광도법에 따라 측정된다. 구체적으로는, 흡광 스펙트럼은, 금속계 입자 집합체 박막이 적층된 유리 기판의 이면측(금속계 입자 집합체 박막과는 반대측)으로서, 기판면에 수직인 방향으로부터 자외~가시광 영역의 입사광을 조사하고, 금속계 입자 집합체 박막측에 투과한 전체 방향에 있어서의 투과광의 강도(I)와, 상기 측정 샘플의 기판과 동일한 두께, 재질의 기판으로서, 금속계 입자 집합체 박막이 적층되어 있지 않은 기판의 면에 수직인 방향으로부터 이 전과 동일한 입사광을 조사하며, 입사면의 반대측으로부터 투과한 전체 방향에 있어서의 투과광의 강도(I_0)를, 각각 적분구 분광 광도계를 이용하여 측정함으로써 얻어진다. 이때, 흡광 스펙트럼의 종축인 흡광도는, 하기 식:

- [0066] 흡광도 $=-\log_{10}(I/I_0)$
- [0067] 으로 나타낸다.
- [0068] (2) 플라즈몬 공명의 작용 범위(플라즈몬에 의한 증강 효과가 미치는 범위)가 현저하게 신장되어 있다. 이러한 신장 작용도 또한, 30개 이상의 소정 형상의 금속계 입자를 소정 간격으로 조밀하게 배치함으로써 생긴 금속계 입자의 국제 플라즈몬 사이의 상호 작용에 의해 발현된 것으로 생각된다. 금속계 입자 집합체 [i] 에 의하면, 종래에는 대략 피르스터 거리의 범위 내(약 10 nm 이하)로 한정되어 있던 플라즈몬 공명의 작용 범위를, 예컨대 수백 nm 정도까지 신장시킬 수 있다.
- [0069] 상기와 같은 플라즈몬 공명의 작용 범위의 신장은, 발광 소자나 광전 변환 소자(태양 전자 소자 등) 등의 광학 소자의 증강에 매우 유리하다. 즉, 이 작용 범위의 대폭적인 신장에 의해, 통상 수십 nm 또는 그 이상의 두께를 갖는 활성층(발광 소자에 있어서의 발광층이나 광전 변환 소자에 있어서의 광흡수층 등)의 전체를 증강시키는 것이 가능해지고, 이에 의해 광학 소자의 증강 효과(발광 효율이나 변환 효율 등)를 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0070] 또한, 종래의 플라즈몬 재료에 있어서는, 플라즈몬 재료를 활성층과의 거리가 피르스터 거리의 범위 내가 되도록 배치할 필요가 있었지만, 금속계 입자 집합체 [i] 에 의하면, 활성층으로부터, 예컨대 10 nm, 또한 수십 nm (예컨대 20 nm), 더욱 수백 nm 떨어진 위치에 배치하여도 플라즈몬 공명에 의한 증강 효과를 얻을 수 있다. 이것은, 예컨대 발광 소자라면, 발광층으로부터 상당히 떨어진 광 취출면 근방에 플라즈몬 재료(금속계 입자 집합체)를 배치하는 것이 가능하게 되는 것을 의미하고 있으며, 이에 의해 광 취출 효율을 대폭으로 향상시킬 수 있다. 종래의 플라즈몬 재료를 이용한 발광 소자에서는, 플라즈몬 재료를 발광층의 매우 근방에 배치하지 않을 수 없어, 플라즈몬 재료와 광 취출면의 거리가 크게 떨어져 있었기 때문에, 발생한 광이 광 취출면에 도달하기까지의 동안에, 그 대부분이, 통과하는 각종 발광 소자 구성층의 계면에서 전반사되어 버려, 광 취출 효율이 매우 작아지는 일이 있었다.
- [0071] 이와 같이 금속계 입자 집합체 [i] 는, 그 단독으로는 쌍극자형의 국제 플라즈몬이 가시광 영역에서 생기하기 어려운 비교적 대형의 금속계 입자를 이용함에도 불구하고, 이러한 대형의 금속계 입자(소정의 형상을 갖고 있는 것이 필요하지만)의 특정수 이상을, 특정한 간격을 두고 조밀하게 배치함으로써, 상기 대형의 금속계 입자가 내포하는 극히 다수의 표면 자유 전자를 유효하게 플라즈몬으로서 여기할 수 있어, 현저하게 강한 플라즈몬 공명 및 플라즈몬 공명의 작용 범위의 현저한 신장의 실현을 가능하게 한 것이다.
- [0072] 또한, 금속계 입자 집합체 [i] 는, 특정한 형상을 갖는 비교적 대형인 금속계 입자의 특정수 이상을 2차원적으로 특정한 간격으로 이격하여 배치한 구조를 갖고 있는 것에 기인하여, 다음과 같은 유리한 효과를 나타낼 수 있다.
- [0073] (3) 가시광 영역에 있어서의 흡광 스펙트럼에 있어서, 금속계 입자의 평균 입자 직경 및 평균 입자 사이 거리에 의존하여, 플라즈몬 피크의 극대 파장이 특이한 시프트를 나타낼 수 있다. 구체적으로는, 평균 입자 사이 거리를 일정하게 하여 금속계 입자의 평균 입자 직경을 크게 함에 따라, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장이 단파장측으로 시프트(블루 시프트)한다. 마찬가지로, 대형의 금속계 입자의 평균 입자 직경을 일정하게 하여 평균 입자 사이 거리를 작게 함에 따라(금속계 입자를 보다 조밀하게 배치하면), 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장이 단파장측으로 시프트한다. 이 특이한 현상은, 플라즈몬 재료에 관해서 일반적으로 인정되고 있는 미 산란 이론 [이 이론에 따르면, 입자 직경이 커지면 플라즈몬 피크의 극대 파장은 장파장측으로 시프트(레드 시프트)한다.] 에 반하는 것이다.
- [0074] 상기와 같은 특이한 블루 시프트도 또한, 금속계 입자 집합체 [i] 가 대형의 금속계 입자를 특정한 간격을 두고 조밀하게 배치한 구조를 가지고 있고, 이에 따라, 금속계 입자의 국제 플라즈몬 사이의 상호 작용이 생기고 있는 것에 의한 것으로 생각된다. 금속계 입자 집합체 [i] (유리 기판 상에 적층한 상태)는, 금속계 입자의 형상이나 평균 입자 사이 거리에 따라, 흡광 광도법에 따라 측정되는 가시광 영역에 있어서의 흡광 스펙트럼에 있어서, 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크가, 예컨대 350 nm~550 nm의 파장 영역에 극대 파장을 나타낼 수 있다. 또한, 금속계 입자 집합체 [i] 는, 금속계 입자가 충분히 긴 입자 사이 거리(예컨대 1 μ m)를 두고 배치되는 경우와 비교하여, 전형적으로는 30 nm~500 nm 정도(예컨대 30 nm~250 nm)의 블루 시프트를 발생시킬 수 있다.
- [0075] 이러한, 종래의 것과 비교하여 플라즈몬 피크의 극대 파장이 블루 시프트하고 있는 금속계 입자 집합체는, 예컨대 다음 점에서 매우 유리하다. 즉, 높은 발광 효율을 나타내는 청색(혹은 그 근방 파장 영역, 이하 동일) 발광

재료(특히 청색 인광 재료)의 실현이 강하게 요구되고 있는 한편, 충분히 실용에 건디는 이러한 재료의 개발이 현재 상황에서는 곤란한 바, 예컨대 청색의 파장 영역에 플라즈몬 피크를 갖는 금속계 입자 집합체 [i] 를 증강 요소로서 발광 소자에 적용함으로써, 비교적 발광 효율이 낮은 청색 발광 재료를 이용하는 경우라도, 그 발광 효율을 충분한 정도로까지 증강시킬 수 있다. 또한, 광전 변환 소자(태양 전지 소자 등)에 적용한 경우에는, 예컨대 공명 파장을 블루 시프트시킴으로써 활성층 자체에서는 이용할 수 없었던 파장 영역을 유효 이용할 수 있게 되어, 변환 효율을 향상시킬 수 있다.

[0076] 다음에, 금속계 입자 집합체 [i] 의 구체적 구성에 대해서 보다 상세하게 설명한다.

[0077] 금속계 입자의 평균 입자 직경은 200 nm~1600 nm의 범위 내이며, 상기 (1)~(3)의 효과를 효과적으로 얻기 위해, 바람직하게는 200 nm~1200 nm, 보다 바람직하게는 250 nm~500 nm, 더욱 바람직하게는 300 nm~500 nm의 범위 내이다. 금속계 입자의 평균 입자 직경은, 금속계 입자 집합체를 증강 요소로서 적용하는 광학 소자의 종류나 금속계 입자를 구성하는 재료의 종류에 따라 적절하게 선택되는 것이 바람직하다.

[0078] 여기서 특별하여야 할 점은, 예컨대 평균 입자 직경 500 nm라고 하는 대형의 금속계 입자는, 전술한 바와 같이, 그 단독으로는 국제 플라즈몬에 의한 증강 효과가 거의 인정되지 않는다고 하는 것이다. 이에 대하여 금속계 입자 집합체 [i] 는, 이러한 대형의 금속계 입자의 소정수(30개) 이상을 소정의 간격으로 조밀하게 배치함으로써, 현저하게 강한 플라즈몬 공명 및 플라즈몬 공명의 작용 범위의 현저한 신장, 더욱 상기 (3)의 효과를 실현하는 것이다.

[0079] 금속계 입자의 평균 입자 직경이란, 2차원적으로 금속계 입자가 배치된 금속계 입자 집합체 박막의 바로 위로부터의 SEM 관찰 화상에 있어서, 무작위로 입자를 10개 선택하고, 각 입자상 내에 무작위로 접선 직경을 5개 그어(단, 접선 직경이 되는 직선은 모두 입자상 내부만을 통과할 수 있으며, 이 중 1개는 입자 내부만을 통과하여, 가장 길게 그어지는 직선인 것으로 함), 그 평균값을 각 입자의 입자 직경으로 하였을 때의, 선택한 10개의 입자 직경의 평균값이다. 접선 직경이란, 입자의 윤곽(투영상)을 이것에 접하는 2개의 평행선으로 사이에 끼웠을 때의 간격(닛칸코교신분샤 「입자 계측 기술」, 1994, 제5 페이지)을 연결하는 수선으로 정의한다.

[0080] 금속계 입자의 평균 높이는 55 nm~500 nm의 범위 내이며, 상기 (1)~(3)의 효과를 효과적으로 얻기 위해, 바람직하게는 55 nm~300 nm, 보다 바람직하게는 70 nm~150 nm의 범위 내이다. 금속계 입자의 평균 높이란, 금속계 입자 집합체 박막의 AFM 관찰 화상에 있어서, 무작위로 입자를 10개 선택하고, 이들 10개의 입자의 높이를 측정하였을 때의, 10개의 측정값의 평균값이다.

[0081] 금속계 입자의 에스펙트비는 1~8의 범위 내이며, 범위 내에서 금속계 입자 집합체를 증강 요소로서 적용하는 광학 소자의 종류에 따라 적절하게 선택하는 것이 바람직하다. 예컨대 발광 소자의 증강 요소로서 이용하는 경우에는, 금속계 입자는 편평 형상을 갖는 것이 바람직한 경향이 있고, 이 경우, 보다 높은 증강 효과를 얻기 위해, 에스펙트비는 2~8인 것이 바람직하며, 2.5~8인 것이 보다 바람직하다. 한편, 광전 변환 소자의 증강 요소로서 이용하는 경우, 보다 높은 증강 효과를 얻기 위해서는, 금속계 입자는 완전 구형에 가까울수록 바람직한 경향이 있다. 금속계 입자의 에스펙트비는, 상기 평균 높이에 대한 상기 평균 입자 직경의 비(평균 입자 직경/평균 높이)로 정의된다.

[0082] 금속계 입자는, 효과가 높은 플라즈몬을 여기하는 관점에서, 그 표면이 매끄러운 곡면으로 이루어지는 것이 바람직하지만, 표면에 미소한 요철(거칠기)을 어느 정도 포함하고 있어도 좋고, 이러한 의미에 있어서 금속계 입자는 부정형이어도 좋다.

[0083] 금속계 입자 집합체의 면내에 있어서의 플라즈몬 공명의 강도의 균일성을 감안하여, 금속계 입자 사이의 사이즈의 불균일은 될 수 있는 한 작은 것이 바람직하다. 단, 입자 직경에 다소 불균일이 생겼다고 해도, 대형 입자 사이의 거리가 커지는 것은 바람직하지 못하고, 그 사이를 소형의 입자가 매립함으로써 대형 입자 사이의 상호작용을 발현하기 쉽게 하는 것이 바람직하다.

[0084] 금속계 입자 집합체 [i] 에 있어서 금속계 입자는, 그 인접하는 금속계 입자와의 평균 거리(평균 입자 사이 거리)가 1 nm~150 nm의 범위 내가 되도록 배치된다. 이와 같이 금속계 입자를 조밀하게 배치함으로써, 현저하게 강한 플라즈몬 공명 및 플라즈몬 공명의 작용 범위의 현저한 신장, 더욱 상기 (3)의 효과를 실현시킬 수 있다. 평균 입자 사이 거리는, 상기 (1)~(3)의 효과를 효과적으로 얻기 위해, 바람직하게는 1 nm~100 nm, 보다 바람직하게는 1 nm~50 nm, 더욱 바람직하게는 1 nm~20 nm의 범위 내이다. 평균 입자 사이 거리가 1 nm 미만이면, 입자 간에서 텍스터 기구에 기초한 전자 이동이 생겨, 국제 플라즈몬의 실효의 점에서 불리해진다.

[0085] 평균 입자 사이 거리란, 2차원적으로 금속계 입자가 배치된 금속계 입자 집합체 박막의 바로 위로부터의 SEM 관

찰 화상에 있어서, 무작위로 입자를 30개 선택하고, 선택한 각각의 입자에 대해서, 인접하는 입자와의 입자 사이 거리를 구하였을 때의, 이들 30개의 입자의 입자 사이 거리의 평균값이다. 인접하는 입자와의 입자 사이 거리란, 모든 인접하는 입자와의 거리(표면끼리 사이의 거리임)를 각각 측정하여, 이들을 평균한 값이다.

- [0086] 금속계 입자 집합체 [i] 에 포함되는 금속계 입자의 수는 30개 이상이며, 바람직하게는 50개 이상이다. 금속계 입자를 30개 이상 포함하는 집합체를 형성함으로써, 금속계 입자의 국제 플라즈몬 사이의 상호 작용에 의해 극히 강한 플라즈몬 공명 및 플라즈몬 공명의 작용 범위의 신장이 발현된다.
- [0087] 금속계 입자 집합체 [i] 를 증강 소자로서 광학 소자에 적용하는 경우, 광학 소자의 일반적인 소자 면적에 비추어 보면, 금속계 입자 집합체 [i] 에 포함되는 금속계 입자의 수는, 예컨대 300개 이상, 더욱 17500개 이상이 될 수 있다.
- [0088] 금속계 입자 집합체 [i] 에 있어서의 금속계 입자의 수밀도(number density)는, $7\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인 것이 바람직하고, $15\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0089] (금속계 입자 집합체 [ii])
- [0090] 상기 [ii] 의 특징을 갖는 금속계 입자 집합체(금속계 입자 집합체 [ii])는, 다음 점에 있어서 매우 유리하다.
- [0091] (I) 가시광 영역에 있어서의 흡광 스펙트럼에 있어서, 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장이 특이적인 파장 영역에 존재한다. 구체적으로는, 금속계 입자 집합체 [ii] 는, 흡광 스펙트럼을 측정하였을 때, 상기 플라즈몬 피크의 극대 파장이, 후술하는 참조 금속계 입자 집합체(X)의 극대 파장에 비해서, 30 nm~500 nm의 범위(예컨대 30 nm~250 nm의 범위)에서 단파장측으로 시프트(블루 시프트)하고 있고, 전형적으로는, 상기 플라즈몬 피크의 극대 파장은 350 nm~550 nm의 범위 내에 있다.
- [0092] 이러한 청색 또는 그 근방 파장 영역에 플라즈몬 피크를 가질 수 있는 금속계 입자 집합체 [ii] 는, 청색 또는 그 근방 파장 영역의 발광 재료를 이용한 발광 소자의 발광 증강 등에 매우 유용하며, 이러한 금속계 입자 집합체 [ii] 를 구비하는 발광 소자에서는, 비교적 발광 효율이 낮은 청색 발광 재료를 이용하는 경우라도, 그 발광 효율을 충분한 정도로까지 증강시킬 수 있다. 또한, 광전 변환 소자(태양 전지 소자 등)에 적용한 경우에는, 예컨대 공명 파장을 블루 시프트시킴으로써 활성층 자체에서는 이용할 수 없었던 파장 영역을 유효 이용할 수 있게 되어, 변환 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0093] 상기 블루 시프트는, 금속계 입자 집합체 [ii] 가 특정한 형상을 갖는 대형의 금속계 입자의 특정수 이상을 2차원적으로 이격하여 배치한 구조를 가지고 있고, 이에 따라, 금속계 입자의 국제 플라즈몬 사이의 상호 작용이 생기고 있는 것에 의한 것으로 생각된다.
- [0094] 여기서, 어떤 금속계 입자 집합체와 참조 금속계 입자 집합체(X) 사이에서 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장이나 그 극대 파장에 있어서의 흡광도를 비교하는 경우에는, 양자에 대해서, 현미경(Nikon사 제조 「OPTIPHOT-88」)과 분광 광도계(오오즈카덴시사 제조 「MCPD-3000」)를 이용하여, 측정 시야를 좁혀 흡광 스펙트럼 측정을 행한다.
- [0095] 참조 금속계 입자 집합체(X)는, 흡광 스펙트럼 측정의 대상이 되는 금속계 입자 집합체가 갖는 평균 입자 직경, 평균 높이와 동일한 입자 직경, 높이 및 동일한 재질을 갖는 금속계 입자(A)를, 금속계 입자 사이의 거리가 전부 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 의 범위 내가 되도록 배치한 금속계 입자 집합체로서, 유리 기판에 적층한 상태로, 상기 현미경을 이용한 흡광 스펙트럼 측정을 행할 수 있는 정도의 크기를 갖는 것이다.
- [0096] 참조 금속계 입자 집합체(X)의 흡광 스펙트럼 파형은, 금속계 입자(A)의 입자 직경 및 높이, 금속계 입자(A)의 재질의 유전 함수, 금속계 입자(A) 주변의 매체(예컨대 공기)의 유전 함수, 기판(예컨대 유리 기판)의 유전 함수를 이용하여, 3D-FDTD법에 따라 이론상 계산하는 것도 가능하다.
- [0097] 또한, 금속계 입자 집합체 [ii] 는, 특정한 형상을 갖는 비교적 대형인 금속계 입자의 특정수 이상을 2차원적으로 이격하여 배치한 구조를 갖고 있는 것에 기인하여, (II) 극히 강한 플라즈몬 공명을 나타낼 수 있고(상기 금속계 입자 집합체 [i] 의 효과 (1)과 동일), 및 (III) 플라즈몬 공명의 작용 범위(플라즈몬에 의한 증강 효과가 미치는 범위)가 현저하게 신장될 수 있는(상기 금속계 입자 집합체 [i] 의 효과 (2)와 동일), 등의 효과를 나타낼 수 있다. 금속계 입자 집합체 [ii] 는, 이것을 유리 기판 상에 적층한 상태로 흡광 스펙트럼을 측정하였을 때, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도가 1 이상, 또한

1.5 이상, 더욱 2 정도가 될 수 있다.

- [0098] 금속계 입자 집합체 [ii]의 구체적 구성은, 금속계 입자 집합체 [i]의 구체적 구성(금속계 입자의 재질, 평균 입자 직경, 평균 높이, 에스펙트비, 평균 입자 사이 거리, 금속계 입자의 수, 금속계 입자 집합체의 비도전성 등)과 기본적으로는 동일하게 할 수 있다. 평균 입자 직경, 평균 높이, 에스펙트비, 평균 입자 사이 거리 등의 용어의 정의도 금속계 입자 집합체 [i]와 동일하다.
- [0099] 금속계 입자의 평균 입자 직경은 200 nm~1600 nm의 범위 내이며, 상기 (I)~(III)의 효과를 효과적으로 얻기 위해, 바람직하게는 200 nm~1200 nm, 보다 바람직하게는 250 nm~500 nm, 더욱 바람직하게는 300 nm~500 nm의 범위 내이다. 이러한 대형의 금속계 입자의 소정수(30개) 이상을 2차원적으로 배치한 집합체로 함으로써, 현저하게 강한 플라즈몬 공명 및 플라즈몬 공명의 작용 범위가 현저한 신장의 실현이 가능해진다. 또한, 상기 [ii]의 특징(단파장측으로의 플라즈몬 피크의 시프트)을 발현시키는 데 있어서도, 금속계 입자는, 평균 입자 직경이 200 nm 이상인 것이 필수이며, 바람직하게는 250 nm 이상이다. 금속계 입자의 평균 입자 직경은, 금속계 입자 집합체를 증강 요소로서 적용하는 광학 소자의 종류나 금속계 입자를 구성하는 재료의 종류에 따라 적절하게 선택되는 것이 바람직하다.
- [0100] 금속계 입자 집합체 [ii]에서는, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장은, 금속계 입자의 평균 입자 직경에 의존한다. 즉, 금속계 입자의 평균 입자 직경이 일정한 값을 넘으면, 상기 플라즈몬 피크의 극대 파장은 단파장측으로 시프트(블루 시프트)한다.
- [0101] 금속계 입자의 평균 높이는 55 nm~500 nm의 범위 내이며, 상기 (I)~(III)의 효과를 효과적으로 얻기 위해, 바람직하게는 55 nm~300 nm, 보다 바람직하게는 70 nm~150 nm의 범위 내이다. 금속계 입자의 에스펙트비는 1~8의 범위 내이며, 금속계 입자 집합체 [i]와 마찬가지로, 범위 내에서 금속계 입자 집합체를 증강 요소로서 적용하는 광학 소자의 종류에 따라 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.
- [0102] 금속계 입자 집합체 [ii]에 있어서 금속계 입자는, 평균 입자 사이 거리가 1 nm~150 nm의 범위 내가 되도록 배치되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1 nm~100 nm, 더욱 바람직하게는 1 nm~50 nm, 특히 바람직하게는 1 nm~20 nm의 범위 내이다. 이와 같이 금속계 입자를 조밀하게 배치함으로써, 금속계 입자의 국제 플라즈몬 사이의 상호 작용이 효과적으로 생겨, 상기 (I)~(III)의 효과가 발현되기 쉬워진다. 플라즈몬 피크의 극대 파장은, 금속계 입자의 평균 입자 사이 거리에 의존하기 때문에, 평균 입자 사이 거리의 조정에 의해, 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 블루 시프트의 정도나 그 플라즈몬 피크의 극대 파장을 제어하는 것이 가능하다. 평균 입자 사이 거리가 1 nm 미만이면, 입자 간에서 텍스터 기구에 기초한 전자 이동이 생겨, 국제 플라즈몬의 실활의 점에서 불리해진다.
- [0103] 금속계 입자 집합체 [ii]에 포함되는 금속계 입자의 수는 30개 이상이며, 바람직하게는 50개 이상이다. 금속계 입자를 30개 이상 포함하는 집합체를 형성함으로써, 금속계 입자의 국제 플라즈몬 사이의 상호 작용이 효과적으로 생겨, 상기 [ii]의 특징 및 상기 (I)~(III)의 효과의 발현이 가능해진다.
- [0104] 금속계 입자 집합체 [ii]를 증강 소자로서 광학 소자에 적용하는 경우, 광학 소자의 일반적인 소자 면적에 비추어 보면, 금속계 입자 집합체 [ii]에 포함되는 금속계 입자의 수는, 예컨대 300개 이상, 더욱 17500개 이상이 될 수 있다.
- [0105] 금속계 입자 집합체 [ii]에 있어서의 금속계 입자의 수밀도는, $7\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인 것이 바람직하고, $15\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0106] (금속계 입자 집합체 [iii])
- [0107] 상기 [iii]의 특징을 갖는 금속계 입자 집합체(금속계 입자 집합체 [iii])는, 다음 점에 있어서 매우 유리하다.
- [0108] (A) 플라즈몬 피크인 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도가, 금속계 입자가 아무런 입자 사이 상호 작용도 없이 단순히 집합한 집합체라고 간주할 수 있는 후술하는 참조 금속계 입자 집합체(Y)보다 크고, 따라서, 극히 강한 플라즈몬 공명을 나타내기 때문에, 발광 소자에 적용한 경우에는, 종래의 플라즈몬 재료를 이용하는 경우와 비교하여, 보다 강한 발광 증강 효과를 얻을 수 있으며, 이에 의해 발광 효율을 비약적으로 높일 수 있다. 또한, 광전 변환 소자에 적용한 경우에는, 이 변환 효율을 비약적으로 높일 수 있다. 이러한 강한 플라즈몬 공명은, 금속계 입자의 국제 플라즈몬 사이의 상호 작용에 의해 발현된 것으로 생각된다.

- [0109] 상기한 바와 같이, 플라즈몬 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도값의 대소로부터, 그 플라즈몬 재료의 플라즈몬 공명의 강도를 약식으로 평가하는 것이 가능하지만, 금속계 입자 집합체 [iii] 는, 이것을 유리 기판 상에 적층한 상태로 흡광 스펙트럼을 측정하였을 때, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도가 1 이상, 또한 1.5 이상, 더욱 2 정도가 될 수 있다.
- [0110] 전술한 바와 같이, 어떤 금속계 입자 집합체와 참조 금속계 입자 집합체(Y) 사이에서 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장이나 그 극대 파장에 있어서의 흡광도를 비교하는 경우에는, 양자에 대해서, 현미경(Nikon사 제조 「OPTIPHOT-88」)과 분광 광도계(오오츠카덴시사 제조 「MCPD-3000」)를 이용하여, 측정 시야를 좁혀 흡광 스펙트럼 측정을 행한다.
- [0111] 참조 금속계 입자 집합체(Y)는, 흡광 스펙트럼 측정의 대상이 되는 금속계 입자 집합체가 갖는 평균 입자 직경, 평균 높이와 동일한 입자 직경, 높이 및 동일한 재질을 갖는 금속계 입자(B)를, 금속계 입자 사이의 거리가 전부 $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ 의 범위 내가 되도록 배치한 금속계 입자 집합체로서, 유리 기판에 적층한 상태로, 상기 현미경을 이용한 흡광 스펙트럼 측정을 행할 수 있는 정도의 크기를 갖는 것이다.
- [0112] 흡광 스펙트럼 측정의 대상이 되는 금속계 입자 집합체와 참조 금속계 입자 집합체(Y) 사이에서, 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도를 비교할 때에는, 이하에 서술하는 바와 같이, 동일한 금속계 입자수가 되도록 환산한 참조 금속계 입자 집합체(Y)의 흡광 스펙트럼을 구하고, 그 흡광 스펙트럼에 있어서의 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도를 비교의 대상으로 한다. 구체적으로는, 금속계 입자 집합체와 참조 금속계 입자 집합체(Y)의 흡광 스펙트럼을 각각 구하고, 각각의 흡광 스펙트럼에 있어서의 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도를, 각각의 피복률(금속계 입자에 의한 기판 표면의 피복률)로 나눈 값을 산출하여, 이들을 비교한다.
- [0113] 또한, 금속계 입자 집합체 [iii] 는, 특정한 형상을 갖는 비교적 대형인 금속계 입자의 특정수 이상을 2차원적으로 이격하여 배치한 구조를 가지고 있는 것에 기인하여, (B) 플라즈몬 공명의 작용 범위(플라즈몬에 의한 증강 효과가 미치는 범위)가 현저하게 신장될 수 있고(상기 금속계 입자 집합체 [i] 의 효과 (2)와 동일), 및 (C) 플라즈몬 피크의 극대 파장이 특이한 시프트를 나타낼 수 있는(상기 금속계 입자 집합체 [i] 의 효과 (3)과 동일), 등의 효과를 나타낼 수 있다.
- [0114] 금속계 입자 집합체 [iii] (유리 기판 상에 적층한 상태)는, 금속계 입자의 형상이나 평균 입자 사이 거리에 따라, 흡광 광도법에 따라 측정되는 가시광 영역에 있어서의 흡광 스펙트럼에 있어서, 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크가, 예컨대 $350\ \text{nm} \sim 550\ \text{nm}$ 의 파장 영역에 극대 파장을 나타낼 수 있다. 또한, 금속계 입자 집합체 [iii] 는, 금속계 입자가 충분히 긴 입자 사이 거리(예컨대 $1\ \mu\text{m}$)를 두고 배치되는 경우와 비교하여, 전형적으로는 $30\ \text{nm} \sim 500\ \text{nm}$ 정도(예컨대 $30\ \text{nm} \sim 250\ \text{nm}$)의 블루 시프트를 발생시킬 수 있다.
- [0115] 금속계 입자 집합체 [iii] 의 구체적 구성은, 금속계 입자 집합체 [i] 의 구체적 구성(금속계 입자의 재질, 평균 입자 직경, 평균 높이, 애스펙트비, 평균 입자 사이 거리, 금속계 입자의 수, 금속계 입자 집합체의 비도전성 등)과 기본적으로는 동일하게 할 수 있다. 평균 입자 직경, 평균 높이, 애스펙트비, 평균 입자 사이 거리 등의 용어의 정의도 금속계 입자 집합체 [i] 와 동일하다.
- [0116] 금속계 입자의 평균 입자 직경은 $200\ \text{nm} \sim 1600\ \text{nm}$ 의 범위 내이며, 상기 [iii] 의 특징(가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도가 참조 금속계 입자 집합체(Y)의 그것보다 높다고 하는 특징), 더욱 상기 (A)~(C)의 효과를 효과적으로 얻기 위해, 바람직하게는 $200\ \text{nm} \sim 1200\ \text{nm}$, 보다 바람직하게는 $250\ \text{nm} \sim 500\ \text{nm}$, 더욱 바람직하게는 $300\ \text{nm} \sim 500\ \text{nm}$ 의 범위 내이다. 이와 같이, 비교적 대형의 금속계 입자를 형성하는 것이 긴요하며, 대형의 금속계 입자의 소정수(30개) 이상을 2차원적으로 배치한 집합체로 함으로써, 현저하게 강한 플라즈몬 공명, 더욱 플라즈몬 공명의 작용 범위의 현저한 신장, 단파장측으로의 플라즈몬 피크의 시프트의 실현이 가능해진다. 금속계 입자의 평균 입자 직경은, 금속계 입자 집합체를 증강 요소로서 적용하는 광학 소자의 종류나 금속계 입자를 구성하는 재료의 종류에 따라 적절하게 선택되는 것이 바람직하다.
- [0117] 금속계 입자의 평균 높이는 $55\ \text{nm} \sim 500\ \text{nm}$ 의 범위 내이며, 상기 [iii] 의 특징, 더욱 상기 (A)~(C)의 효과를 효과적으로 얻기 위해, 바람직하게는 $55\ \text{nm} \sim 300\ \text{nm}$, 보다 바람직하게는 $70\ \text{nm} \sim 150\ \text{nm}$ 의 범위 내이다. 금속계 입자의 애스펙트비는 1~8의 범위 내이며, 금속계 입자 집합체 [i] 와 마찬가지로, 범위 내에서 금속계 입자 집합체를 증강 요소로서 적용하는 광학 소자의 종류에 따라 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.
- [0118] 상기 [iii] 의 특징이 효과적으로 얻어지기 때문에, 금속계 입자 집합체 [iii] 를 구성하는 금속계 입자는, 이들의 사이즈 및 형상(평균 입자 직경, 평균 높이, 애스펙트비)이 될 있는 한 균일한 것이 바람직하다. 즉, 금속

계 입자의 사이즈 및 형상을 균일하게 함으로써, 플라즈몬 피크가 첨예화하고, 이에 따라, 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 흡광도가 참조 금속계 입자 집합체(Y)의 그것보다 높아지기 쉬워진다. 금속계 입자 사이의 사이즈 및 형상의 불균일의 저감은, 금속계 입자 집합체 면내에 있어서의 플라즈몬 공명의 강도의 균일성의 관점에서도 유리하다. 단 전술한 바와 같이, 입자 직경에 다소 불균일이 생겼다고 해도, 대형 입자 사이의 거리가 커지는 것은 바람직하지 못하며, 그 사이를 소형의 입자가 매립함으로써 대형 입자 사이의 상호 작용을 발현하기 쉽게 하는 것이 바람직하다.

- [0119] 금속계 입자 집합체 [iii] 에 있어서 금속계 입자는, 평균 입자 사이 거리가 1 nm~150 nm의 범위 내가 되도록 배치되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1 nm~100 nm, 더욱 바람직하게는 1 nm~50 nm, 특히 바람직하게는 1 nm~20 nm의 범위 내이다. 이와 같이 금속계 입자를 조밀하게 배치함으로써, 금속계 입자의 국제 플라즈몬 사이의 상호 작용이 효과적으로 생겨, 상기 [iii] 의 특징, 더욱 상기 (A)~(C)의 효과를 효과적으로 발현시킬 수 있다. 평균 입자 사이 거리가 1 nm 미만이면, 입자 간에서 텍스터 기구에 기초한 전자 이동이 생겨, 국제 플라즈몬의 실활의 점에서 불리해진다.
- [0120] 금속계 입자 집합체 [iii] 에 포함되는 금속계 입자의 수는 30개 이상이며, 바람직하게는 50개 이상이다. 금속계 입자를 30개 이상 포함하는 집합체를 형성함으로써, 금속계 입자의 국제 플라즈몬 사이의 상호 작용이 효과적으로 생겨, 상기 [iii] 의 특징, 더욱 상기 (A)~(C)의 효과를 효과적으로 발현시킬 수 있다.
- [0121] 금속계 입자 집합체 [iii] 를 증강 소자로서 광학 소자에 적용하는 경우, 광학 소자의 일반적인 소자 면적에 비추어 보면, 금속계 입자 집합체 [iii] 에 포함되는 금속계 입자의 수는, 예컨대 300개 이상, 더욱 17500개 이상이 될 수 있다.
- [0122] 금속계 입자 집합체 [iii] 에 있어서의 금속계 입자의 수밀도는, $7\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인 것이 바람직하고, $15\text{개}/\mu\text{m}^2$ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0123] 이상과 같이, 금속계 입자 집합체 [iii] 는, 이것을 구성하는 금속계 입자의 금속종, 사이즈, 형상, 금속계 입자 사이의 평균 거리 등의 제어에 의해 얻을 수 있다.
- [0124] 본 발명의 제조 방법에 따라 얻어지는 금속계 입자 집합체는, 상기 [i] ~ [iii] 중 적어도 어느 하나의 특징을 갖는 것이며, 보다 전형적으로는, [i] ~ [iii] 중 어느 2개 이상의 특징을 가지고, 더욱 전형적으로는, [i] ~ [iii] 의 모든 특징을 갖는다.
- [0125] 본 발명에 있어서는, 전술한 입자 성장 공정 후에 절연층 형성 공정을 마련하여, 금속계 입자 집합체의 박막 상에, 각 금속계 입자의 표면을 덮는 절연층을 형성하여도 좋다. 이러한 절연층은, 전술한 금속계 입자 집합체 박막의 비도전성(금속계 입자 사이의 비도전성)을 담보하는 데 있어서 바람직할 뿐만 아니라, 금속계 입자 집합체를 광학 소자에 적용하는 경우에도 바람직하다. 즉, 전기 에너지 구동의 발광 소자나 광전 변환 소자 등의 광학 소자에서는, 이것을 구성하는 각 층에 전류가 흐르지만, 금속계 입자 집합체 박막에 전류가 흘러 버리면, 플라즈몬 공명에 의한 증강 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 금속계 입자 집합체 박막을 캡하는 절연층을 마련함으로써, 광학 소자에 적용한 경우에 있어서도 금속계 입자 집합체 박막과, 이것에 인접하는 광학 소자의 구성층 사이의 전기적 절연을 도모할 수 있기 때문에, 금속계 입자 집합체 박막을 구성하는 금속계 입자에 전류가 주입되는 것을 방지할 수 있다.
- [0126] 절연층을 구성하는 재료로서는, 양호한 절연성을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 스피온 온 글라스(SOG; 예컨대 유기 실록산 재료를 함유하는 것) 외에, SiO_2 나 Si_3N_4 등을 이용할 수 있다. 절연층의 두께는, 원하는 절연성이 확보되는 한 특별히 제한은 없지만, 후술하는 바와 같이 광학 소자에 적용하였을 때의 활성층(예컨대 발광 소자의 발광층이나 광전 변환 소자의 광흡수층)과 금속계 입자 집합체 박막의 거리는 가까울수록 바람직하기 때문에, 원하는 절연성이 확보되는 범위에서 얇을수록 좋다.
- [0127] 본 발명의 제조 방법에 따라 얻어지는 금속계 입자 집합체는, 발광 소자, 광전 변환 소자(태양 전지 소자 등) 등의 광학 소자를 위한 증강 요소로서 매우 유용하다. 본 발명에 따른 금속계 입자 집합체를 광학 소자에 적용함으로써, 광학 소자의 발광 효율이나 변환 효율을 현저하게 향상시킬 수 있다. 금속계 입자 집합체는, 이것을 제조할 때에 이용하는 기판과 일체화한 상태로, 각종 광학 소자에 편입시킬 수 있다.
- [0128] 전술한 바와 같이, 본 발명의 제조 방법에 따라 얻어지는 금속계 입자 집합체는, 극히 강한 플라즈몬 공명을 나타내고, 더욱 플라즈몬 공명의 작용 범위(플라즈몬에 의한 증강 효과가 미치는 범위)가 현저하게 신장되어 있기 때문에, 예컨대, 10 nm 이상, 또한 20 nm 이상, 더욱 그 이상의 두께를 갖는 활성층(발광 소자에 있어서의 발광

층이나 광전 변환 소자에 있어서의 광흡수층 등)의 전체를 증강시키는 것이 가능하다. 또한, 예컨대 10 nm, 또한 수십 nm(예컨대 20 nm), 더욱 수백 nm 이상 떨어진) 위치에 배치된 활성층도, 매우 효과적으로 증강시킬 수 있다.

[0129] 또한, 플라스몬에 의한 증강 효과는, 그 성질상, 활성층과 금속계 입자 집합체의 거리가 커질수록 작아지는 경향이 있기 때문에, 그 거리는 작을수록 바람직하다. 활성층과 금속계 입자 집합체의 거리는, 바람직하게는 100 nm 이하이며, 보다 바람직하게는 20 nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 10 nm 이하이다.

[0130] 활성층이 나타내는 발광 파장(예컨대 발광 소자의 경우) 또는 흡수 파장(예컨대 광전 변환 소자의 경우)의 극대 파장은, 금속계 입자 집합체의 플라스몬 피크의 극대 파장과 일치하거나 또는 가까운 것이 바람직하다. 이에 따라, 플라스몬 공명에 의한 증강 효과를 보다 효과적으로 높일 수 있다. 금속계 입자 집합체의 플라스몬 피크의 극대 파장은, 이것을 구성하는 금속계 입자의 금속종, 평균 입자 직경, 평균 높이, 애스펙트비 및/또는 평균 입자 사이 거리의 조정에 의해 제어 가능하다.

[0131] 상기 발광층은, 예컨대, 1) 색소분자를 평면형으로 배치한 단분자막으로 이루어지는 것, 2) 매트릭스 중에 색소 분자를 도핑하여 이루어지는 것, 3) 발광성 저분자로 이루어지는 것, 4) 발광성 고분자로 이루어지는 것, 등일 수 있다.

[0132] 1)의 발광층은, 색소 분자 함유액을 스핀 코트한 후, 용매를 제거하는 방법에 따라 얻을 수 있다. 색소 분자의 구체예는, Exciton사에서 판매되고 있는 로다민 101, 로다민 110, 로다민 560, 로다민 6G, 로다민 B, 로다민 640, 로다민 700 등의 로다민계 색소, Exciton사에서 판매되고 있는 쿠마린(503) 등의 쿠마린계 색소 등을 포함한다.

[0133] 2)의 발광층은, 색소 분자 및 매트릭스 재료를 함유하는 액을 스핀 코트한 후, 용매를 제거하는 방법에 따라 얻을 수 있다. 매트릭스 재료로서는, 폴리비닐알코올, 폴리메타크릴산메틸과 같은 투명 고분자를 이용할 수 있다. 색소 분자의 구체예는 1)의 발광층과 같을 수 있다.

[0134] 3)의 발광층은, 스핀 코트법, 증착법을 비롯한 드라이 또는 웨트 성막법에 따라 얻을 수 있다. 발광성 저분자의 구체예는, 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄 착체 [트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄 착체; Alq^3], 비스(벤조퀴놀리노레이트)베릴륨 착체 [BeBq] 등을 포함한다.

[0135] 4)의 발광층은, 스핀 코트법 등, 발광성 고분자 함유액을 이용한 웨트 성막법에 따라 얻을 수 있다. 발광성 고분자의 구체예는, F8BT [폴리(9,9-디옥틸플루오렌-alt-벤조티아디아졸)], 폴리(p-페닐렌비닐렌), 폴리알킬티오펜과 같은 π 공액계 고분자 등을 포함한다.

[0136] 실시예

[0137] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0138] [금속계 입자 집합체의 제작]

[0139] <실시예 1>

[0140] 직류 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여, 하기의 조건으로, 소다 유리 기판 상에, 은입자를 매우 천천히 성장시켜, 기판 표면의 전체면에 금속계 입자 집합체의 박막을 형성하여, 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판을 얻었다.

[0141] 사용 가스: 아르곤,

[0142] 챔버 내 압력(스퍼터 가스압): 10 Pa,

[0143] 기판·타겟 사이 거리: 100 mm,

[0144] 스퍼터 전력: 4 W,

[0145] 평균 입자 직경 성장 속도(평균 입자 직경/스퍼터 시간): 0.9 nm/분,

[0146] 평균 높이 성장 속도(=평균 퇴적 속도=평균 높이/스퍼터 시간): 0.25 nm/분,

[0147] 기판 온도: 300℃,

[0148] 기판 사이즈 및 형상: 한변이 5 cm인 정사각형.

- [0149] 도 1은 얻어진 금속계 입자 집합체 박막을 바로 위에서 보았을 때의 SEM 화상이다. 도 1의 (a)는 10000배 스케일의 확대상이며, 도 1의 (b)는 50000배 스케일의 확대상이다. 또한 도 2는 얻어진 금속계 입자 집합체 박막을 나타내는 AFM 화상이다. AFM상 촬영에는 키엔스사 제조 「VN-8010」을 이용하였다(이하 동일). 도 2에 도시되는 화상의 사이즈는 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 이다.
- [0150] 도 1에 도시되는 SEM 화상으로부터, 본 실시예의 금속계 입자 집합체를 구성하는 은입자의 상기 정의에 기초한 평균 입자 직경은 335 nm, 평균 입자 사이 거리는 16.7 nm로 구해졌다. 또한 도 2에 도시되는 AFM 화상으로부터, 평균 높이는 96.2 nm로 구해졌다. 이로부터 은입자의 에스펙트비(평균 입자 직경/평균 높이)는 3.48로 산출되고, 또한, 취득한 화상으로부터도 은입자는 편평 형상을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 SEM 화상으로부터, 본 실시예의 금속계 입자 집합체는, 약 6.25×10^{10} 개(약 25개/ μm^2)의 은입자를 갖는 것을 알 수 있었다.
- [0151] 또한, 금속계 입자 집합체 박막의 표면에 테스터 [멀티미터(휴렛 · 팩커드사 제조 「E2378A」)]를 접속하여 도전성을 확인한 바, 도전성을 갖지 않는 것이 확인되었다.
- [0152] <비교예 1>
- [0153] 평균 높이 성장 속도(퇴적 속도)를 60.6 nm/분, 처리 시간(퇴적 시간)을 2분으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 스퍼터링을 행하여, 은으로 이루어지는 박막을 형성하였다. 도 3은 얻어진 은박막을 나타내는 AFM 화상이다. 도 3에 도시되는 화상의 사이즈는 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 이다.
- [0154] 또한, 본 비교예에 있어서의 평균 높이 성장 속도란, 기판 상에 형성된 은층의 평균 높이를 스퍼터 시간으로 나눈 값이다. 은층의 평균 높이는, 핀셋의 끝으로 은층에 박리선을 마련하고, 그 박리선에 있어서의 은층의 외측 표면과 기판의 은층측 표면의 높이의 차를 무작위로 5점 선택하였을 때의 그 5점의 평균값으로서 구하였다.
- [0155] 도 3에 도시되는 AFM 화상으로부터, 평균 높이는 121.3 nm로 구해졌다. 상기와 동일한 테스터를 이용하여 은박막의 도전성을 확인한 바, 도전성을 갖는 것이 확인되었다. 즉, 본 비교예에 있어서의 기판에 은의 담지량은, 상기 실시예 1과 대략 동일하지만, 개개의 은입자가 서로 분리되어 있지 않고, 연속막으로 되어 있는 것이 확인되었다.
- [0156] [은박막의 흡광 스펙트럼 측정]
- [0157] 도 4는 실시예 1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 및 비교예 1에서 얻어진 은박막(모두 기판에 적층된 상태)의 흡광 광도법에 따라 측정된 흡광 스펙트럼이다. 비특허문헌(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)에 표시되어 있는 바와 같이, 실시예 1과 같은 편평 형상의 은입자는, 평균 입자 직경이 200 nm일 때 약 550 nm 부근에, 평균 입자 직경이 300 nm일 때는 650 nm 부근에 플라즈몬 피크를 갖는 것이 일반적이다(모두 은입자 단독인 경우임).
- [0158] 한편, 실시예 1의 금속계 입자 집합체 박막은, 이것을 구성하는 은입자의 평균 입자 직경이 약 300 nm(335 nm)임에도 불구하고, 도 4에 도시되는 바와 같이, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장은 약 450 nm 부근으로, 단파장측으로 시프트하고 있는 것을 알 수 있다. 이 현상은, 실시예 1과 같이, 은입자가, 상기 소정의 형상을 갖는 대형의 입자이며, 또한 상기 바람직한 평균 입자 사이 거리에서 매우 조밀하게 배치되어 있는 경우에 발현할 수 있다.
- [0159] 또한, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도가 약 1.9로, 극히 강한 플라즈몬 공명을 나타내는 것을 알 수 있다. 이에 대하여, 비교예 1의 은박막은, 연속막으로 되어 있기 때문에, 플라즈몬 공명에 기초한 플라즈몬 피크를 나타내지 않았다.
- [0160] 또한, 도 4에 도시되는 흡광 스펙트럼은, 은박막이 적층된 유리 기판의 이면측(은박막과는 반대측)으로서, 기판면에 수직인 방향으로부터 자외~가시광 영역의 입사광을 조사하고, 은박막측으로 투과한 전체 방향에 있어서의 투과광의 강도(I)와, 상기 기판과 동일한 두께, 재질의 기판으로서, 은박막이 적층되어 있지 않은 기판의 면에 수직인 방향으로부터 이전과 동일한 입사광을 조사하고, 입사면의 반대측으로부터 투과한 전체 방향에 있어서의 투과광의 강도(I_0)를, 각각 적분구 분광 광도계를 이용하여 측정함으로써 얻어진 것이다. 종축의 흡광도는, 하기 식:

- [0161] 흡광도 $=-\log_{10}(I/I_0)$
- [0162] 으로 나타낸다.
- [0163] [참조 금속계 입자 집합체의 제작 및 흡광 스펙트럼 측정]
- [0164] 도 5에 도시되는 방법에 따라, 참조 금속계 입자 집합체가 적층된 기판을 제작하였다. 우선, 세로 5 cm, 가로 5 cm의 소다 유리 기판(100)의 대략 전체면에 레지스트(니혼제온가부시기가이샤 제조 ZEP520A)를 스핀 코팅하였다(도 5의 (a)). 레지스트(400)의 두께는 약 120 nm로 하였다. 다음에, 전자빔 리소그래피에 의해 레지스트(400)에 원형 개구(401)를 형성하였다(도 5의 (b)). 원형 개구(401)의 직경은 약 350 nm로 하였다. 또한, 인접하는 원형 개구(401)의 중심 사이 거리는 약 1500 nm로 하였다.
- [0165] 이어서, 원형 개구(401)를 갖는 레지스트(400)에, 진공 증착법에 따라 은막(201)을 증착하였다(도 5의 (c)). 은막(201)의 막 두께는 약 100 nm로 하였다. 마지막으로, 은막(201)을 갖는 기판을 NMP(도쿄카세이코교 제조 N-메틸-2-피롤리돈)에 침지하고, 초음파 장치 내에서 1분간 상온 정치함으로써 레지스트(400) 및 레지스트(400) 상에 성막된 은막(201)을 박리하여, 원형 개구(401) 내의 은막(201)(은입자)만이 소다 유리 기판(100) 상에 잔존, 적층된 참조 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판을 얻었다(도 5의 (d)).
- [0166] 도 6은 얻어진 참조 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판에 있어서의 참조 금속계 입자 집합체 박막을 바로 위에서 보았을 때의 SEM 화상이다. 도 6의 (a)는 20000배 스케일의 확대상이며, 도 6의 (b)는 50000배 스케일의 확대상이다. 도 6에 도시되는 SEM 화상으로부터, 참조 금속계 입자 집합체 박막을 구성하는 은입자의 상기 정의에 기초한 평균 입자 직경은 333 nm, 평균 입자 사이 거리는 1264 nm로 구해졌다. 또한 별도 취득한 AFM 화상으로부터, 평균 높이는 105.9 nm로 구해졌다. 또한 SEM 화상으로부터, 참조 금속계 입자 집합체는, 약 62500개의 은입자를 갖는 것을 알 수 있었다.
- [0167] 전술한 현미경의 대물 렌즈(100배)를 이용한 측정법에 따라, 실시예 1의 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판의 흡광 스펙트럼 측정을 행하였다. 구체적으로는, 도 7을 참조하여, 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판(500)의 기판(501)측(금속계 입자 집합체 박막(502)과는 반대측)으로서, 기판면에 수직인 방향으로부터 가시광 영역의 입사광을 조사하였다. 그리고, 금속계 입자 집합체 박막(502)측으로 투과하며, 또한 100배의 대물 렌즈(600)에 도달한 투과광을 대물 렌즈(600)에서 집광하고, 이 집광광을 분광 광도계(700)에 의해 검출하여 흡광 스펙트럼을 얻었다.
- [0168] 분광 광도계(700)에는 오오즈카덴시사 제조의 자외 가시 분광 광도계 「MCPD-3000」을, 대물 렌즈(600)에는 Nikon사 제조의 「BD Plan 100/0.80 ELWD」를 이용하였다. 결과를 도 8에 나타낸다. 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장은, 도 4의 흡광 스펙트럼과 마찬가지로, 약 450 nm였다. 한편, 마찬가지로 현미경의 대물 렌즈를 이용한 측정법에 따라 참조 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판의 흡광 스펙트럼 측정을 행한 바, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장은, 654 nm였다. 실시예 1의 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판은, 참조 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판과 비교하여, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장이 약 200 nm 블루 시프트하고 있다.
- [0169] 실시예 1의 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판은, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도가 1.744이며(도 8), 참조 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판은 0.033이었다. 실시예 1의 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판과 참조 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판 사이에서 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도를 비교하는 데 있어서 동일한 금속계 입자수에서의 비교가 되도록 하기 위해, 흡광 스펙트럼으로부터 얻어지는 흡광도를, 금속계 입자수에 상당하는 파라미터인, 금속계 입자에 의한 기판 표면의 피복률로 나누어, 흡광도/피복률을 산출하였다. 실시예 1의 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판의 흡광도/피복률은 2.04이며(피복률 85.3%), 참조 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판의 흡광도/피복률은 0.84였다(피복률 3.9%).
- [0170] [유기 EL 소자의 제작 및 발광 강도의 평가]
- [0171] <실시예 2>
- [0172] 실시예 1과 동조건으로 은입자를 성장시킴으로써, 0.5 mm 두께의 소다 유리 기판 상에 실시예 1에 기재된 금속계 입자 집합체 박막을 형성하였다. 그 후 즉시, 스핀 온 글라스(SOG) 용액을 금속계 입자 집합체 박막 상에 스핀 코팅하여, 평균 두께 80 nm의 절연층을 적층하였다. SOG 용액에는, 유기계 SOG 재료인 도쿄오카코교가부시

가이샤 제조 「OCD T-7 5500T」를 에탄올로 희석한 것을 이용하였다.

[0173] 다음에, 이온 스퍼터링법에 따라, 애노드극으로서의 IZO층(두께 22 nm)을 절연층 상에 적층한 후, 정공 주입층 형성용 용액을 애노드극 상에 스핀 코트하여, 평균 두께 20 nm의 정공 주입층을 적층하였다. 정공 주입층 형성용 용액에는, PLEXTRONICS사 제조, 상품명 「Plexcore AQ 1200」을, 에탄올을 이용하여 소정 농도로 희석한 것을 이용하였다. 절연층, 애노드극 및 정공 주입층의 합계 평균 두께(즉, 금속계 입자 집합체 박막 표면으로부터 발광층까지의 평균 거리)는 122 nm이다.

[0174] 이어서, 유기 용매에 용해 가능한 고분자 발광체를, 소정 농도로 유기 용매에 용해하고, 이것을 정공 주입층 상에 스핀 코트하여, 100 nm 두께의 발광층을 형성하였다. 그 후, 진공 증착법에 따라, 전자 주입층으로서의 NaF층(2 nm 두께), 캐소드극으로서의 Mg층(2 nm 두께) 및 Ag층(10 nm 두께)을 이 순서로 발광층 상에 적층하였다. 얻어진 소자를 표면측으로부터 밀봉체(나가세캠텍스사 제조 자외선 경화성 수지 「XNR5516ZLV」)를 이용하여 밀봉하여, 유기 EL 소자를 얻었다.

[0175] <비교예 2>

[0176] 금속계 입자 집합체 박막을 형성하지 않는 것 이외는 실시예 2와 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0177] 실시예 2의 유기 EL 소자에, 소스미터(키슬리인스트루먼트 주식회사 제조 소스미터 2602A형)에 의해 15 V의 일정 전압을 인가하고, 전극 사이에 흐르는 전류값을 2.3 mA로 하여 소자를 발광시켰다. 발광 스펙트럼을 코니카 미놀타사 제조 분광 측정 장치 「CS-2000」을 이용하여 측정하고, 얻어진 발광 스펙트럼을 가시광 파장 영역으로 적분하여, 발광 강도를 구하였다. 전극 사이에 흐르는 전류값을 2.7 mA로 한 것 이외에는 실시예 2의 유기 EL 소자와 동일하게 하여(인가 전압은, 실시예 2의 유기 EL 소자와 마찬가지로 15 V임), 비교예 2의 유기 EL 소자에 대해서도 발광 강도를 구하였다. 그 결과, 실시예 2의 유기 EL 소자는, 비교예 2의 유기 EL 소자와 비교하여 약 3.8배의 발광 강도를 나타내는 것이 확인되었다.

[0178] <실시예 3>

[0179] 실시예 1과 동조건으로 은입자를 성장시킴으로써, 0.5 mm 두께의 소다 유리 기판 상에 실시예 1에 기재된 금속계 입자 집합체 박막을 형성하였다. 그 후 즉시, 스핀 온 글라스(SOG) 용액을 금속계 입자 집합체 박막 상에 스핀 코트하여, 평균 두께 30 nm의 절연층을 적층하였다. SOG 용액에는, 유기계 SOG 재료인 도쿄오카코교가부시키 가이샤 제조 「OCD T-7 5500T」를 에탄올로 희석한 것을 이용하였다.

[0180] 다음에, 이온 스퍼터링법에 따라, 애노드극으로서의 IZO층(두께 22 nm)을 절연층 상에 적층한 후, 정공 주입층 형성용 용액을 애노드극 상에 스핀 코트하여, 평균 두께 20 nm의 정공 주입층을 적층하였다. 정공 주입층 형성용 용액에는, PLEXTRONICS사 제조, 상품명 「Plexcore AQ 1200」을, 에탄올을 이용하여 소정 농도로 희석한 것을 이용하였다. 절연층, 애노드극 및 정공 주입층의 합계 평균 두께(즉, 금속계 입자 집합체 박막 표면으로부터 발광층까지의 평균 거리)는 72 nm이다.

[0181] 이어서, 진공 증착법에 따라 정공 주입층 상에 발광층으로서 Alq₃을 80 nm 성막하였다. 그 후, 진공 증착법에 따라, 전자 주입층으로서의 NaF층(2 nm 두께), 캐소드극으로서의 Mg층(2 nm 두께) 및 Ag층(10 nm 두께)을 이 순서로 발광층 상에 적층하였다. 얻어진 소자를 표면측으로부터 밀봉체(나가세캠텍스사 제조 자외선 경화성 수지 「XNR5516ZLV」)를 이용하여 밀봉하여, 유기 EL 소자를 얻었다.

[0182] <비교예 3>

[0183] 금속계 입자 집합체 박막을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0184] 실시예 3의 유기 EL 소자에, 소스미터(키슬리인스트루먼트 주식회사 제조 소스미터 2602A형)에 의해 11 V의 일정 전압을 인가하고, 전극 사이에 흐르는 전류값을 0.7 mA로 하여 소자를 발광시켰다. 발광 스펙트럼을 코니카 미놀타사 제조 분광 측정 장치 「CS-2000」을 이용하여 측정하고, 얻어진 발광 스펙트럼을 가시광 파장 영역으로 적분하여, 발광 강도를 구하였다. 전극 사이에 흐르는 전류값을 1.1 mA로 조절한 것 이외에는 실시예 3의 유기 EL 소자와 마찬가지로 하여(인가 전압은, 실시예 3의 유기 EL 소자와 마찬가지로 11 V임), 비교예 3의 유기 EL 소자에 대해서도 발광 강도를 구하였다. 그 결과, 실시예 3의 유기 EL 소자는, 비교예 3의 유기 EL 소자와 비교하여 약 2.6배의 발광 강도를 나타내는 것이 확인되었다.

[0185] [광 여기 발광 소자의 제작 및 발광 증강의 평가]

- [0186] <실시에 4-1>
- [0187] 실시예 1과 거의 동일한 조건으로 은입자를 성장시킴으로써, 0.5 mm 두께의 소다 유리 기판 상에 실시예 1과 동일한 금속계 입자 집합체 박막을 형성하였다. 이 금속계 입자 집합체 박막은, 금속계 입자의 평균 높이가 66.1 nm인 것 이외에는 실시예 1과 동일한 입자 형상 및 평균 입자 사이 거리를 갖는 것이었다.
- [0188] 다음에, 금속계 입자 집합체 박막 상에 쿠마린계 발광층용 용액을 3000 rpm으로 스핀 코트하고, 극박(단분자막 스케일의) 쿠마린계 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다. 쿠마린계 발광층용 용액은 다음과 같이 조제하였다. 우선 쿠마린 색소(Exciton사 Coumarin503)를 에탄올에 용해하여 5 mM 쿠마린 용액으로 하였다. 또한 별도로, 유기계 스핀 온 글라스(SOG) 재료(도쿄오카코교가부시키키가이샤 제조 「OCD T-7 5500T」)를 에탄올로 33 체적%로 희석하였다. 이 33 체적% 유기계 SOG 재료 희석액, 5 mM 쿠마린 용액, 에탄올을, 체적비가 1:5:5가 되도록 혼합하여, 쿠마린계 발광층용 용액을 얻었다.
- [0189] <실시에 4-2>
- [0190] 실시예 4-1과 동조건으로 은입자를 성장시킴으로써, 0.5 mm 두께의 소다 유리 기판 상에 실시예 4-1에 기재된 금속계 입자 집합체 박막을 형성하였다. 그 후 즉시, SOG 용액을 금속계 입자 집합체 박막 상에 스핀 코트하여, 평균 두께 10 nm의 절연층을 적층하였다. SOG 용액에는, 유기계 SOG 재료인 도쿄오카코교가부시키키가이샤 제조 「OCD T-7 5500T」를 에탄올로 희석한 것을 이용하였다. 「평균 두께」란, 표면 요철을 갖는 금속계 입자 집합체 박막 상에 형성되었을 때의 평균 두께를 의미하고 있으며, SOG 용액을 소다 유리 기판 상에 직접 스핀 코트하였을 때의 두께로서 측정하였다(이하의 실시예, 비교예에 대해서도 동일). 평균 두께가 비교적 작은 값일 때는 금속계 입자 집합체 박막의 끝 부분에만 절연층이 형성되어, 금속계 입자 집합체 박막의 최외측 표면 전체를 피복할 수 없는 경우가 있다.
- [0191] 다음에, 상기 절연층을 갖는 금속계 입자 집합체 박막의 최외측 표면에, 실시예 4-1에서 이용한 것과 동일한 쿠마린계 발광층용 용액을 3000 rpm으로 스핀 코트하여, 극박(단분자막 스케일의) 쿠마린계 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0192] <실시에 4-3>
- [0193] 절연층의 평균 두께를 30 nm로 한 것 이외에는 실시예 4-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0194] <실시에 4-4>
- [0195] 절연층의 평균 두께를 80 nm로 한 것 이외에는 실시예 4-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0196] <실시에 4-5>
- [0197] 절연층의 평균 두께를 150 nm로 한 것 이외에는 실시예 4-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0198] <실시에 4-6>
- [0199] 절연층의 평균 두께를 350 nm로 한 것 이외에는 실시예 4-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0200] <비교예 4-1>
- [0201] 은나노 입자 수분산물(미즈비시세이시사 제조, 은나노 입자 농도: 25 중량%)을 순수로, 은나노 입자 농도가 6 중량%가 되도록 희석하였다. 이어서, 이 은나노 입자 수분산물에 대하여 1 체적%의 계면 활성제를 첨가하여 잘 교반한 후, 얻어진 은나노 입자 수분산물에 대하여 80 체적%의 아세톤을 첨가하여 상온에서 충분히 섞어, 은나노 입자 코팅액을 조제하였다.
- [0202] 다음에, 표면을 아세톤으로 닦은 1 mm 두께의 소다 유리 기판 상에 상기 은나노 입자 코팅액을 1500 rpm으로 스핀 코트한 후, 그대로 대기 중에서 1분간 방치하고, 그 후 550℃의 전기로 내에서 5분간 소성하여, 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판을 얻었다.
- [0203] 도 9는 본 비교예 4-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판에 있어서의 금속계 입자 집합체 박막을 바로 위에서 보았을 때의 SEM 화상이며, 10000배 스케일의 확대상이다. 또한 도 10은 본 비교예 4-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판에 있어서의 금속계 입자 집합체 박막을 나타내는 AFM 화상이다. 도 10에 도시되는 화상의 사이즈는 5 μm ×5 μm 이다.
- [0204] 도 9에 도시되는 SEM 화상으로부터, 본 비교예 4-1의 금속계 입자 집합체 박막을 구성하는 은입자의 상기 정의

에 기초한 평균 입자 직경은 278 nm, 평균 입자 사이 거리는 195.5 nm로 구해졌다. 또한 도 10에 도시되는 AFM 화상으로부터, 평균 높이는 99.5 nm로 구해졌다. 이들로부터 은입자의 애스펙트비(평균 입자 직경/평균 높이)는 2.79로 산출되고, 또한, 취득한 화상으로부터도 은입자는 편평 형상을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 또한 SEM 화상으로부터, 본 비교예 4-1의 금속계 입자 집합체는, 약 2.18×10^{10} 개(약 $8.72 \text{ 개}/\mu\text{m}^2$)의 은입자를 갖는 것을 알 수 있다.

[0205] 상기 실시예 4-1 및 본 비교예 4-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기관의, 전술한 적분구 분광 광도계를 이용한 측정법에 따른 흡광 스펙트럼을 도 11에 나타낸다. 또한, 본 비교예 4-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기관의, 현미경의 대물 렌즈(100배)를 이용한 측정법에 따른 흡광 스펙트럼을 도 12에 나타낸다. 어느 측정법에 있어서도 본 비교예 4-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기관은, 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장이 611 nm였다. 이 극대 파장은, 본 비교예 4-1의 금속계 입자 집합체 박막 적층 기관에 대응하는 참조 금속계 입자 집합체 박막 적층 기관의 극대 파장과 거의 동일하며, 본 비교예 4-1의 금속계 입자 집합체 박막은 거의 블루 시프트를 나타내지 않는다. 또한 도 11로부터, 실시예 4-1의 흡광 스펙트럼의 피크 파장(가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장)은, 비교예 4-1의 흡광 스펙트럼의 피크 파장에 비해서 블루 시프트의 정도가 크고, 또한, 가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크가 첨예화하여, 그 극대 파장에 있어서의 흡광도가 높아져 있는 것을 알 수 있다.

[0206] 도 12의 흡광 스펙트럼으로부터 얻어지는 가시광 영역에 있어서 가장 장파장측에 있는 피크의 극대 파장에 있어서의 흡광도는 0.444이며, 금속계 입자에 의한 기관 표면의 피복률이 53.2%이기 때문에, 흡광도/피복률은 0.83으로 산출된다. 이 흡광도/피복률은, 참조 금속계 입자 집합체 박막 적층 기관보다 작다.

[0207] 다음에, 실시예 4-1과 동일하게 하여, 금속계 입자 집합체 박막상에 쿠마린계 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.

[0208] <비교예 4-2>

[0209] 비교예 4-1과 동일한 방법으로, 1 mm 두께의 소다 유리 기관 상에 비교예 4-1에 기재된 금속계 입자 집합체 박막을 형성하였다. 그 후 즉시, SOG 용액을 금속계 입자 집합체 박막상에 스핀 코트하여, 평균 두께 10 nm의 절연층을 적층하였다. SOG 용액에는, 유기계 SOG 재료인 도쿄오카코교가부시킴이샤 제조 「OCD T-7 5500T」를 에탄올로 희석한 것을 이용하였다.

[0210] 다음에, 실시예 4-2와 동일하게 하여, 상기 절연층을 갖는 금속계 입자 집합체 박막의 최외측 표면에 쿠마린계 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.

[0211] <비교예 4-3>

[0212] 절연층의 평균 두께를 30 nm로 한 것 이외에는 비교예 4-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.

[0213] <비교예 4-4>

[0214] 절연층의 평균 두께를 80 nm로 한 것 이외에는 비교예 4-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.

[0215] <비교예 4-5>

[0216] 절연층의 평균 두께를 150 nm로 한 것 이외에는 비교예 4-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.

[0217] <비교예 4-6>

[0218] 절연층의 평균 두께를 350 nm로 한 것 이외에는 비교예 4-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.

[0219] <비교예 5>

[0220] 금속계 입자 집합체 박막을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 4-1과 동일하게 하여 발광 소자를 얻었다.

[0221] <실시예 5-1>

[0222] 실시예 4-1과 동일한 방법으로, 0.5 mm 두께의 소다 유리 기관 상에 실시예 4-1에 기재된 금속계 입자 집합체 박막을 형성하였다.

[0223] 다음에, 금속계 입자 집합체 박막 상에 Alq_3 발광층용 용액을 스핀 코트하여, 평균 두께 30 nm의 Alq_3 발광층을 형성하였다. Alq_3 발광층용 용액은, Alq_3 (시그마알드리치사 Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum)을, 농도가 0.5

중량%가 되도록 클로로포름에 용해하여 조제하였다.

- [0224] <실시에 5-2>
- [0225] 실시예 4-2와 동일한 방법으로, 평균 두께 10 nm의 절연층을 갖는 금속계 입자 집합체 박막을 형성한 후, 실시예 5-1과 동일한 방법으로 평균 두께 30 nm의 Alq₃ 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0226] <실시에 5-3>
- [0227] 절연층의 평균 두께를 30 nm로 한 것 이외에는 실시예 5-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0228] <실시에 5-4>
- [0229] 절연층의 평균 두께를 80 nm로 한 것 이외에는 실시예 5-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0230] <실시에 5-5>
- [0231] 절연층의 평균 두께를 150 nm로 한 것 이외에는 실시예 5-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0232] <비교예 6-1>
- [0233] 비교예 4-1과 동일한 방법으로, 1 mm 두께의 소다 유리 기판 상에 비교예 4-1에 기재된 금속계 입자 집합체 박막을 형성한 후, 실시예 5-1과 동일한 방법으로 평균 두께 30 nm의 Alq₃ 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0234] <비교예 6-2>
- [0235] 비교예 4-2와 동일한 방법으로, 평균 두께 10 nm의 절연층을 갖는 금속계 입자 집합체 박막을 형성한 후, 실시예 5-1과 동일한 방법으로 평균 두께 30 nm의 Alq₃ 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0236] <비교예 6-3>
- [0237] 절연층의 평균 두께를 30 nm로 한 것 이외에는 비교예 6-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0238] <비교예 6-4>
- [0239] 절연층의 평균 두께를 80 nm로 한 것 이외에는 비교예 6-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0240] <비교예 6-5>
- [0241] 절연층의 평균 두께를 150 nm로 한 것 이외에는 비교예 6-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0242] <비교예 7>
- [0243] 금속계 입자 집합체 박막을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 5-1과 동일하게 하여 발광 소자를 얻었다.
- [0244] <실시에 6-1>
- [0245] 실시예 4-1과 동일한 방법으로, 0.5 mm 두께의 소다 유리 기판 상에 실시예 4-1에 기재된 금속계 입자 집합체 박막을 형성하였다.
- [0246] 다음에, 금속계 입자 집합체 박막상에 F8BT 발광층용 용액을 스핀 코트한 후, 핫 플레이트에서 170℃, 30분간 소성하여, 평균 두께 30 nm의 F8BT 발광층을 형성하였다. F8BT 발광층용 용액은, F8BT(Luminescence Technology사)를, 농도가 1중량%가 되도록 클로로벤젠에 용해하여 조제하였다.
- [0247] <실시에 6-2>
- [0248] 실시예 4-2와 동일한 방법으로, 평균 두께 10 nm의 절연층을 갖는 금속계 입자 집합체 박막을 형성한 후, 실시예 6-1과 동일한 방법으로 평균 두께 30 nm의 F8BT 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0249] <실시에 6-3>
- [0250] 절연층의 평균 두께를 30 nm로 한 것 이외에는 실시예 6-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.
- [0251] <비교예 8-1>
- [0252] 비교예 4-1과 동일한 방법으로, 1 mm 두께의 소다 유리 기판 상에 비교예 4-1에 기재된 금속계 입자 집합체 박

막을 형성한 후, 실시예 6-1과 동일한 방법으로 평균 두께 30 nm의 F8BT 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.

[0253] <비교예 8-2>

[0254] 비교예 4-2와 동일한 방법으로, 평균 두께 10 nm의 절연층을 갖는 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판을 형성한 후, 실시예 6-1과 동일한 방법으로 평균 두께 30 nm의 F8BT 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.

[0255] <비교예 8-3>

[0256] 절연층의 평균 두께를 30 nm로 한 것 이외에는 비교예 8-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.

[0257] <비교예 9>

[0258] 금속계 입자 집합체 박막을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 6-1과 동일하게 하여 발광 소자를 얻었다.

[0259] <비교예 10-1>

[0260] 1 mm 두께의 소다 유리 기판 상에, 진공 증착법에 따라 막 두께 13 nm의 도전성 은박막을 성막하였다. 성막 시의 챔버내 압력은 3×10^{-3} Pa로 하였다. 다음에, 도전성 은박막이 성막된 기판을 400℃의 전기로 내에서 10분간 소성하여, 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판을 얻었다.

[0261] 도 13은 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판에 있어서의 금속계 입자 집합체 박막을 바로 위에서 보았을 때의 SEM 화상이다. 도 13의 (a)는 10000배 스케일의 확대상이며, 도 13의 (b)는 50000배 스케일의 확대상이다. 또한 도 14는 본 비교예 10-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판에 있어서의 금속계 입자 집합체 박막을 나타내는 AFM 화상이다. 도 14에 도시되는 화상의 사이즈는 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 이다.

[0262] 도 13에 도시되는 SEM 화상으로부터, 본 비교예 10-1의 금속계 입자 집합체를 구성하는 은입자의 상기 정의에 기초한 평균 입자 직경은 95 nm, 평균 입자 사이 거리는 35.2 nm로 구해졌다. 또한 도 14에 도시되는 AFM 화상으로부터, 평균 높이는 29.6 nm로 구해졌다. 이들로부터 은입자의 에스펙트비(평균 입자 직경/평균 높이)는 3.20으로 산출된다.

[0263] 본 비교예 10-1에서 얻어진 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판의 흡광 스펙트럼을 도 15에 나타낸다(흡광 스펙트럼의 측정 방법은 상기한 바와 같음). 비교예 10-1의 흡광 스펙트럼의 피크 파장(가장 장파장측에 있는 플라즈몬 피크의 극대 파장)은, 도 11에 도시되는 실시예 4-1의 흡광 스펙트럼의 피크 파장에 비해서 보다 장파장측에 있고, 또한, 그 피크 파장에 있어서의 흡광도도 낮다.

[0264] 다음에, 실시예 5-1과 동일한 방법으로 평균 두께 30 nm의 Alq_3 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.

[0265] <비교예 10-2>

[0266] 비교예 10-1과 동일한 방법으로, 1 mm 두께의 소다 유리 기판 상에 비교예 10-1에 기재된 금속계 입자 집합체 박막을 형성하였다. 그 후 즉시, SOG 용액을 금속계 입자 집합체 박막상에 스핀 코트하여, 평균 두께 10 nm의 절연층을 적층하였다. SOG 용액에는, 유기계 SOG 재료인 도쿄오카코교가부시키가이샤 제조 「OCD T-7 5500T」를 에탄올로 희석한 것을 이용하였다. 그 후, 실시예 5-1과 동일한 방법으로 평균 두께 30 nm의 Alq_3 발광층을 형성하여, 발광 소자를 얻었다.

[0267] <비교예 10-3>

[0268] 절연층의 평균 두께를 30 nm로 한 것 이외에는 비교예 10-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.

[0269] <비교예 10-4>

[0270] 절연층의 평균 두께를 80 nm로 한 것 이외에는 비교예 10-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.

[0271] <비교예 10-5>

[0272] 절연층의 평균 두께를 150 nm로 한 것 이외에는 비교예 10-2와 동일하게 하여, 발광 소자를 얻었다.

[0273] 실시예 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5, 4-6, 실시예 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5, 실시예 6-1, 6-2, 6-3, 비교예 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5, 4-6, 비교예 5, 비교예 6-1, 6-2, 6-3, 6-4, 6-5, 비교예 7, 비교예 8-1, 8-2, 8-3, 비교예 9, 비교예 10-1, 10-2, 10-3, 10-4, 10-5의 각각의 광 여기 발광 소자에 대해서, 다음과 같이 하여 발광 증

강의 정도를 평가하였다. 광 여기 발광 소자의 발광 스펙트럼의 측정 시스템을 나타내는 도 16의 (a) 및 광 여기 발광 소자의 단면 모식도인 도 16의 (b)를 참조하여, 광 여기 발광 소자(1)의 발광층(2)측에, 발광층(2)의 표면에 대하여 수직인 방향으로부터 여기광(3)을 조사함으로써 광 여기 발광 소자(1)를 발광시켰다. 여기 광원(4)에는 UV-LED(사우스위커사 제조 UV-LED375-nano, 여기광 파장 375 nm)를 이용하여, 여기 광원(4)으로부터의 발광을 렌즈(5)에서 집광하여 여기광(3)으로 하고, 이것을 조사하였다. 여기광(3)의 광축에 대하여 40°의 방향으로 방사되는 광 여기 발광 소자(1)로부터의 발광(6)을 렌즈(7)에서 집광하여, 여기광의 파장의 광을 컷트하는 파장 컷트 필터(8)(시그마코키사 제조 SCF-50 S-44Y)를 통과하여, 분광 측정기(9)(오오즈카덴시사 제조 MCPD-3000)에 의해 검출하였다. 도 16의 (b)는 실시예 및 비교예에서 제작한 소다 유리 기판(100) 상에, 금속계 입자 집합체 박막(200), 절연층(300), 발광층(2)을 이 순서로 구비하는 광 여기 발광 소자(1)를 나타내는 단면 모식도이다.

[0274] 검출된 발광의 스펙트럼에 대해서 발광 파장 영역에 있어서의 적분값을 구하였다. 실시예 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5, 4-6, 및, 비교예 4-1, 4-2, 4-3, 4-4, 4-5, 4-6의 광 여기 발광 소자에 대해서 측정된 발광 스펙트럼으로부터 구한 적분값을, 비교예 5의 광 여기 발광 소자에 대해서 측정된 발광 스펙트럼으로부터 구한 적분값으로 나눈 값을 「발광 증강 배율」로 하고, 이것을 종축으로 한 그래프를 도 17에 나타내었다.

[0275] 실시예 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5, 비교예 6-1, 6-2, 6-3, 6-4, 6-5 및 비교예 10-1, 10-2, 10-3, 10-4, 10-5의 광 여기 발광 소자에 대해서 측정된 발광 스펙트럼으로부터 구한 적분값을, 비교예 7의 광 여기 발광 소자에 대해서 측정된 발광 스펙트럼으로부터 구한 적분값으로 나눈 값을 「발광 증강 배율」로 하고, 이것을 종축으로 한 그래프를 도 18에 나타내었다.

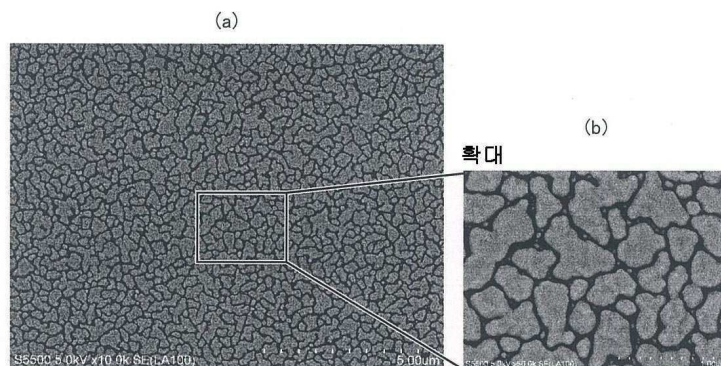
[0276] 실시예 6-1, 6-2, 6-3, 및, 비교예 8-1, 8-2, 8-3의 광 여기 발광 소자에 대해서 측정된 발광 스펙트럼으로부터 구한 적분값을, 비교예 9의 광 여기 발광 소자에 대해서 측정된 발광 스펙트럼으로부터 구한 적분값으로 나눈 값을 「발광 증강 배율」로 하고, 이것을 종축으로 한 그래프를 도 19에 나타내었다.

부호의 설명

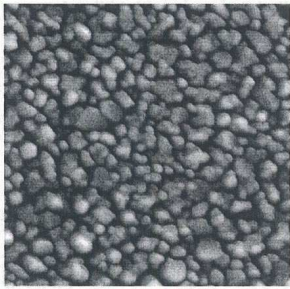
[0277] 1 광 여기 발광 소자, 2 발광층, 3 여기광, 4 여기 광원, 5, 7 렌즈, 6 광 여기 발광 소자로부터의 발광, 8 파장 컷트 필터, 9 분광 측정기, 100 소다 유리 기판, 200 금속계 입자 집합체 박막, 201 은막, 300 절연층, 400 레지스트, 401 원형 개구, 500 금속계 입자 집합체 박막 적층 기판, 501 기판, 502 금속계 입자 집합체 박막, 600 대물 렌즈, 700 분광 광도계.

도면

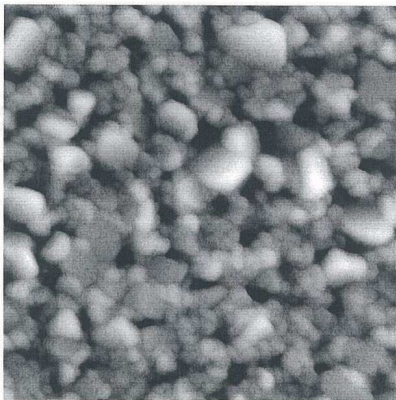
도면1



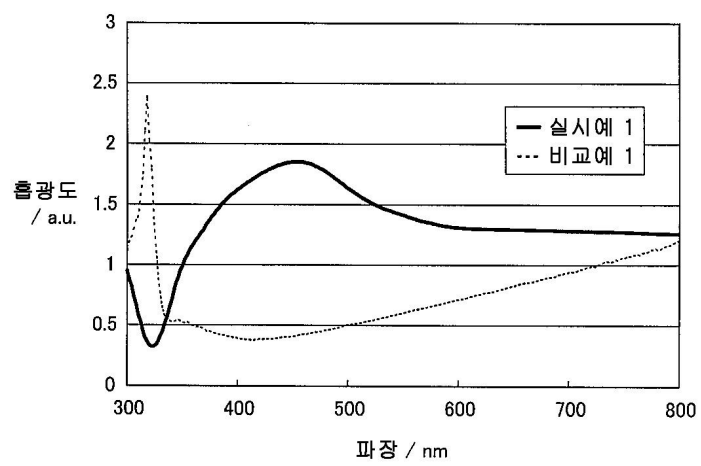
도면2



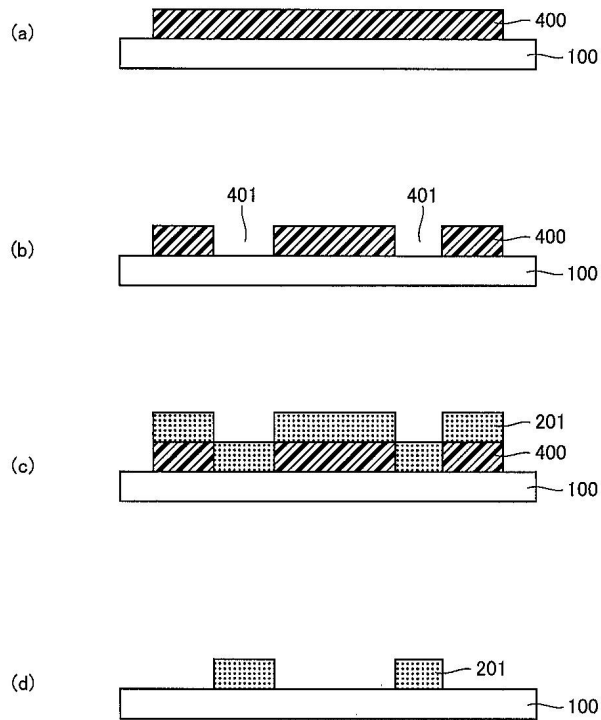
도면3



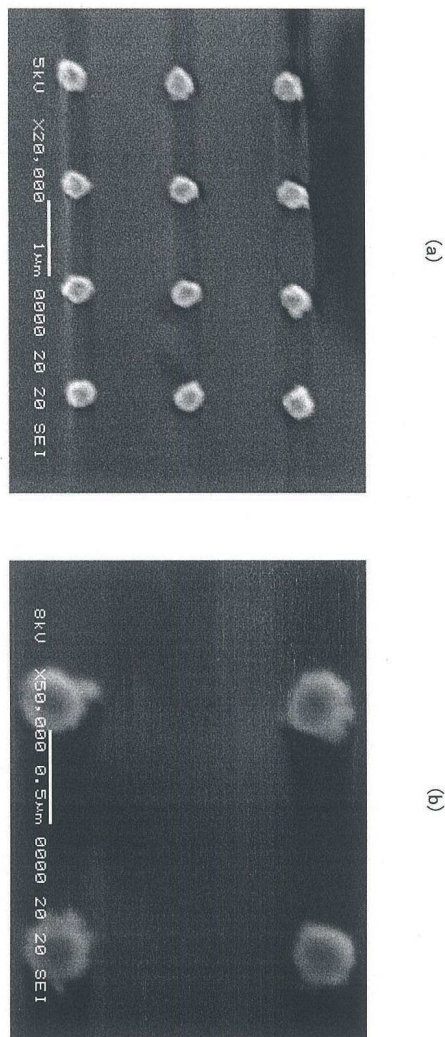
도면4



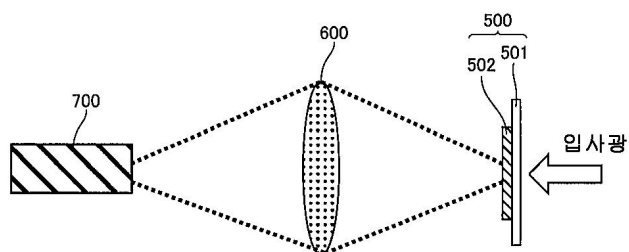
도면5



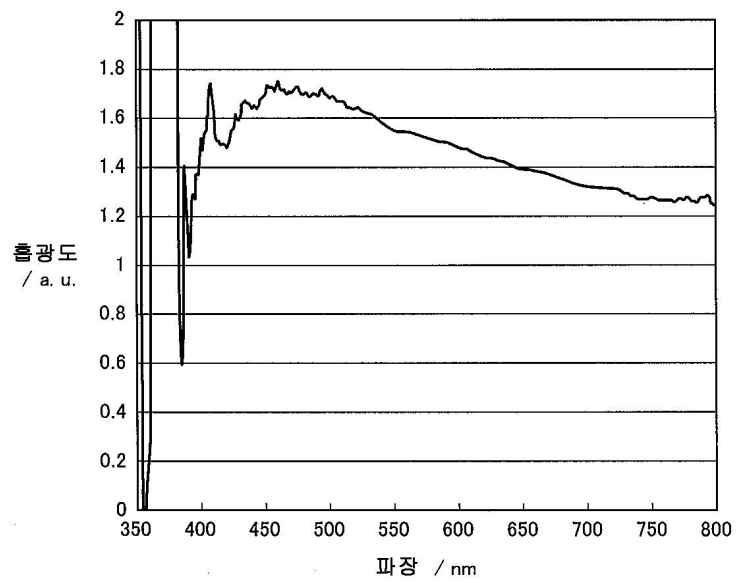
도면6



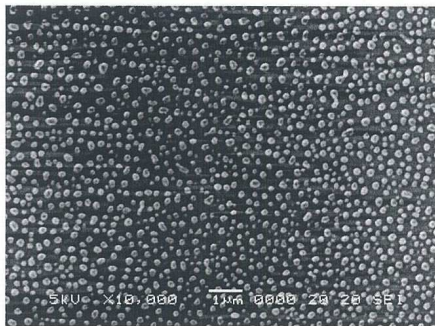
도면7



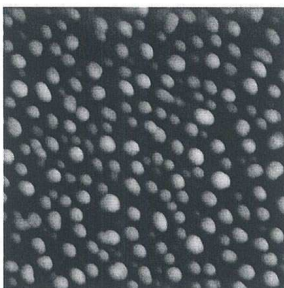
도면8



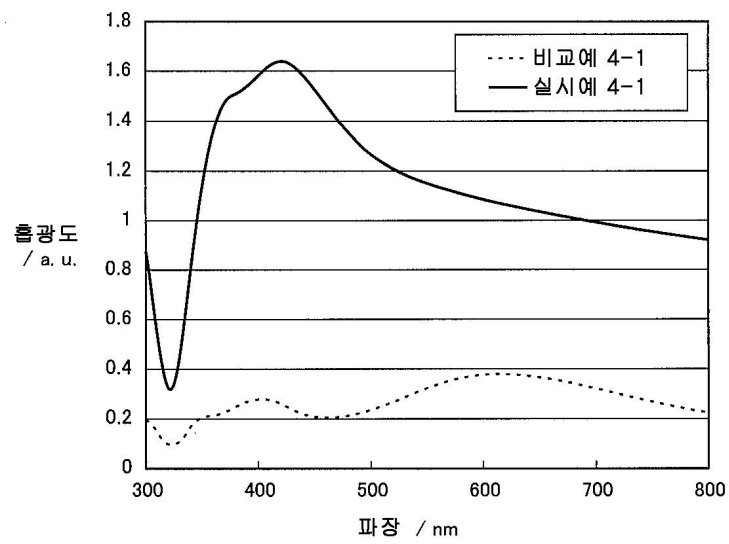
도면9



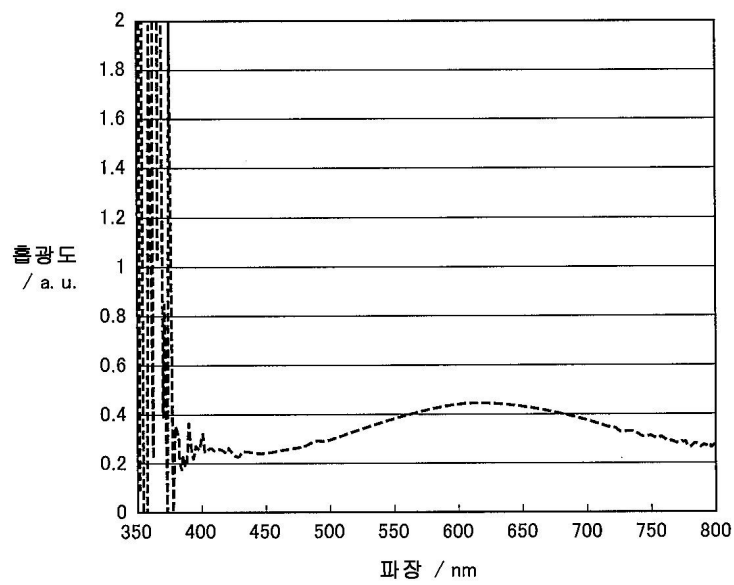
도면10



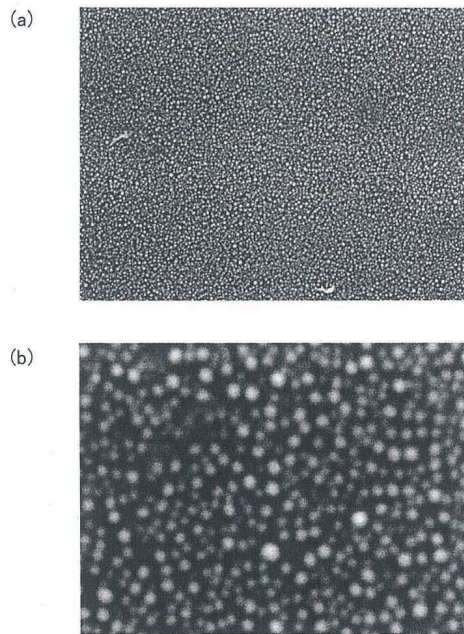
도면11



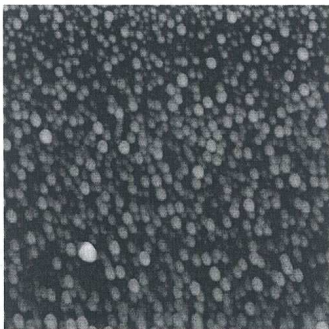
도면12



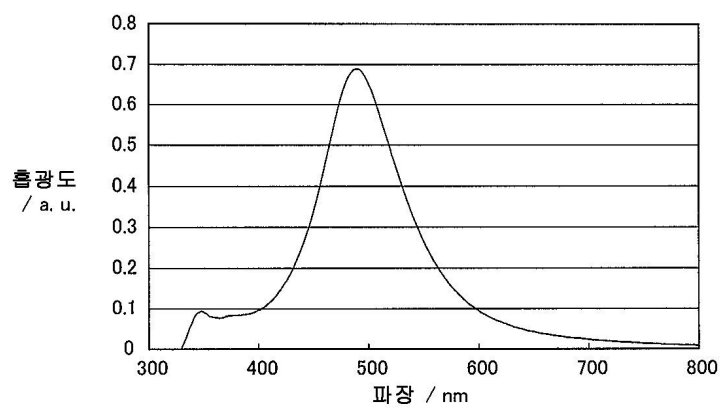
도면13



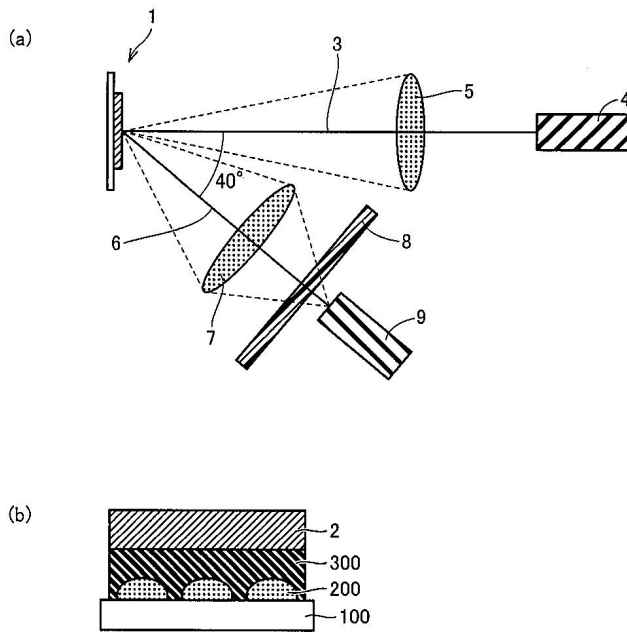
도면14



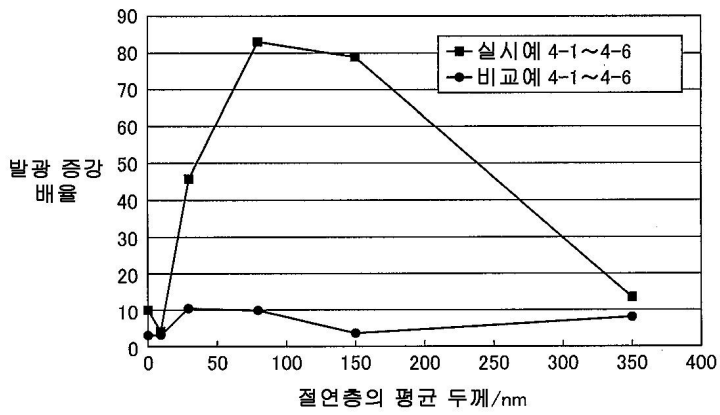
도면15



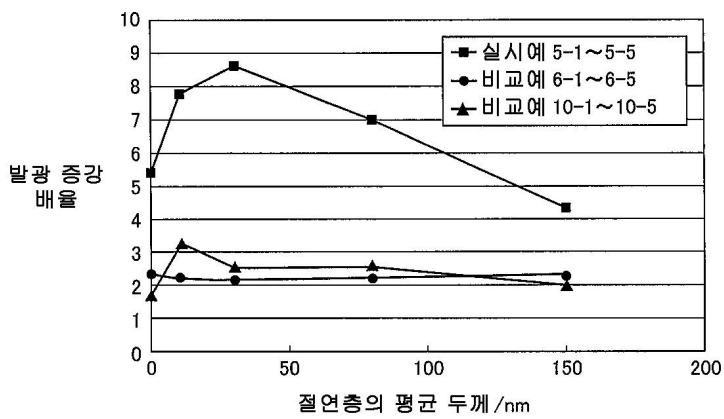
도면16



도면17



도면18



도면19

