

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5969859号
(P5969859)

(45) 発行日 平成28年8月17日(2016.8.17)

(24) 登録日 平成28年7月15日(2016.7.15)

(51) Int.Cl. F I
C 2 3 C 14/14 (2006.01) C 2 3 C 14/14 D
H O 1 L 51/50 (2006.01) H O 5 B 33/14 A

請求項の数 13 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2012-183321 (P2012-183321)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成24年8月22日(2012.8.22)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2013-79442 (P2013-79442A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成25年5月2日(2013.5.2)	(74) 代理人	110001195
審査請求日	平成27年6月26日(2015.6.26)		特許業務法人深見特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2011-207462 (P2011-207462)	(72) 発明者	福浦 知浩
(32) 優先日	平成23年9月22日(2011.9.22)		愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

審査官 伊藤 光貴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属系粒子集合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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金属系粒子集合体を製造する方法であって、

100～450の範囲内に温度調整された、 SiO_2 、 ZrO_2 、及びプラスチック材料からなる群より選択される少なくとも1種で構成される基板の上に、0.5nm/分以下の平均高さ成長速度で金属系粒子を成長させる工程を含む金属系粒子集合体の製造方法。

【請求項2】

金属系粒子を成長させる工程において、金属系粒子は、100～450の範囲内に温度調整された基板の上に、0.5nm/分以下の平均高さ成長速度、かつ、5nm/分未満の平均粒径成長速度で成長される請求項1に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【請求項3】

前記金属系粒子集合体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、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、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請求項1または2に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【請求項4】

前記金属系粒子集合体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、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、

前記金属系粒子集合体は、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 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請求項1または2に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【請求項5】

前記金属系粒子集合体を構成する金属系粒子は、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、

10

前記金属系粒子集合体は、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 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請求項1または2に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【請求項6】

金属系粒子を成長させる工程における基板の温度が250～350 の範囲内である請求項1～5のいずれかに記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【請求項7】

金属系粒子を成長させる工程が6 Pa以上の圧力下で行なわれる請求項1～6のいずれかに記載の金属系粒子集合体の製造方法。

20

【請求項8】

金属系粒子を成長させる工程が10 Pa以上の圧力下で行なわれる請求項7に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【請求項9】

金属系粒子を成長させる工程がスパッタリング法により行なわれる請求項1～8のいずれかに記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【請求項10】

金属系粒子を成長させる工程が直流スパッタリング法により行なわれる請求項9に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

30

【請求項11】

金属系粒子を成長させる工程が直流アルゴンイオンスパッタリング法により行なわれる請求項10に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【請求項12】

前記金属系粒子集合体を構成する金属系粒子が貴金属からなる請求項1～11のいずれかに記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【請求項13】

前記金属系粒子集合体を構成する金属系粒子が銀からなる請求項12に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光素子〔有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子、無機EL素子、無機LED（ライトエミッシングダイオード）素子、量子ドット発光素子など〕の発光効率向上や光電変換素子（太陽電池素子など）の変換効率向上などに有用なプラズモン材料（プラズモニックマテリアル）である金属系粒子集合体の製造方法に関する。

【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

50

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や、光電変換素子（太陽電池素子など）の変換効率向上を目的とするものを含む。

【0004】

たとえば特許文献1～3には、局在プラズモン共鳴現象を利用して蛍光を増強させる技術が開示されている。また非特許文献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。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-139540号公報

【特許文献2】特開平08-271431号公報

【特許文献3】国際公開第2005/033335号

【非特許文献】

【0006】

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

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

金属ナノ粒子の局在プラズモン共鳴現象を利用した従来の発光増強には次のような課題があった。すなわち、金属ナノ粒子による発光増強作用の要因には、1) 金属ナノ粒子中に局在プラズモンが生起されることによって粒子近傍の電場が増強される(第1の因子)、および、2) 励起された分子からのエネルギー移動により金属ナノ粒子中の自由電子の振動モードが励起されることによって、励起された分子の発光性双極子よりも大きい発光性の誘起双極子が金属ナノ粒子中に生起し、これにより発光量子効率自体が増加する(第2の因子)、という2つの因子があるところ、より大きな要因である第2の因子における発光性誘起双極子を金属ナノ粒子に有効に生じさせるためには、金属ナノ粒子と励起される分子(蛍光物質など)との距離を、電子の直接移動であるデクスター機構によるエネルギー移動が起こらない範囲であって、フェルスター機構のエネルギー移動が発現する範囲内(1nm～10nm)にすることが求められる。これは、発光性誘起双極子の生起がフェルスターのエネルギー移動の理論に基づくためである(上記非特許文献1参照)。

30

【0008】

一般に、上記1nm～10nmの範囲内において、金属ナノ粒子と励起される分子との距離を近づけるほど、発光性誘起双極子が生起しやすくなり、発光増強効果が高まる一方、上記距離を大きくしていくと、局在プラズモン共鳴が有効に影響しなくなることによって発光増強効果は徐々に弱まり、フェルスター機構のエネルギー移動が発現する範囲を超えると(一般に10nm程度以上の距離になると)、発光増強効果をほとんど得ることはできなかつた。上記特許文献1～3に記載の発光増強方法においても、効果的な発光増強効果を得るために有効な金属ナノ粒子と励起される分子との間の距離は10nm以下とされている。

40

【0009】

このように従来の金属ナノ粒子を用いた局在プラズモン共鳴においては、その作用範囲が金属ナノ粒子表面から10nm以下と極めて狭い範囲内に限定されるという本質的な課題があった。この課題は必然的に、金属ナノ粒子による局在プラズモン共鳴を発光素子や

50

光電変換素子などに利用して発光効率や変換効率向上を図る試みにおいて、ほとんど向上効果が認められないという課題を招来する。すなわち、発光素子や光電変換素子は通常、厚みが数十nmまたはそれ以上の活性層（たとえば発光素子の発光層や光電変換素子の光吸収層）を有しているが、仮に金属ナノ粒子を活性層に近接、あるいは内在させて配置することができたとしても、局在プラズモン共鳴による直接的な増強効果は、活性層のごく一部でしか得ることができない。

【0010】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、発光素子、光電変換素子（太陽電池素子など）等を含む各種光学素子の増強要素として有用なプラズモン材料（プラズモニックマテリアル）を製造するための方法を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

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。

20

【0012】

本発明者は、鋭意研究した結果、所定条件下で特定数以上の金属系粒子を基板上に成長させて得られる金属系粒子集合体は、これを構成する金属系粒子が、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比較的大粒径であるにもかかわらず、特定の形状を有すること等に起因して、極めて強いプラズモン共鳴を示すとともに、著しく伸長された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）を示すことを見出した。

【0013】

すなわち本発明は以下のものを含む。

30

[1] 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金属系粒子集合体を製造する方法であって、

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工程を含む金属系粒子集合体の製造方法。

【0014】

[2] 金属系粒子を成長させる工程において、金属系粒子は、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、かつ、5nm/分未満の平均粒径成長速度で成長される[1]に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【0015】

[3] 前記金属系粒子集合体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、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、その隣り合う金属系粒子との平均距離（以下、平均粒子間距離ともいう。）が1～150nmの範囲内となるように配置されている[1]または[2]に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

40

【0016】

[4] 前記金属系粒子集合体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、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、

前記金属系粒子集合体は、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

50

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(X)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[1]または[2]に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【0017】

[5] 前記金属系粒子集合体を構成する金属系粒子は、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、

前記金属系粒子集合体は、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 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(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[1]または[2]に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

10

【0018】

[6] 金属系粒子を成長させる工程における基板の温度が250～350 の範囲内である[1]～[5]のいずれかに記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【0019】

[7] 金属系粒子を成長させる工程が6 Pa以上の圧力下で行なわれる[1]～[6]のいずれかに記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【0020】

[8] 金属系粒子を成長させる工程が10 Pa以上の圧力下で行なわれる[7]に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

20

【0021】

[9] 金属系粒子を成長させる工程がスパッタリング法により行なわれる[1]～[8]のいずれかに記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【0022】

[10] 金属系粒子を成長させる工程が直流スパッタリング法により行なわれる[9]に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【0023】

[11] 金属系粒子を成長させる工程が直流アルゴンイオンスパッタリング法により行なわれる[10]に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

30

【0024】

[12] 前記金属系粒子集合体を構成する金属系粒子が貴金属からなる[1]～[11]のいずれかに記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【0025】

[13] 前記金属系粒子集合体を構成する金属系粒子が銀からなる[12]に記載の金属系粒子集合体の製造方法。

【発明の効果】

【0026】

本発明の製造方法によれば、所定の形状(平均粒径、平均高さおよびアスペクト比)、さらには所定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の薄膜を制御良く得ることができる。本発明の製造方法によって得られる金属系粒子集合体は、発光素子、光電変換素子(太陽電池素子など)等を含む光学素子の増強要素として極めて有用であり、適用した光学素子の発光効率や変換効率を顕著に向上させることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】実施例1で得られた金属系粒子集合体薄膜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2】実施例1で得られた金属系粒子集合体薄膜のAFM画像である。

【図3】比較例1で得られた銀薄膜のAFM画像である。

【図4】実施例1で得られた金属系粒子集合体薄膜および比較例1で得られた銀薄膜の吸

50

光スペクトルである。

【図5】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6】参照金属系粒子集合体薄膜積層基板における参照金属系粒子集合体薄膜を直上から見たときのSEM画像(20000倍および50000倍スケール)である。

【図7】顕微鏡の対物レンズ(100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8】顕微鏡の対物レンズ(100倍)を用いた方法により測定された実施例1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板の吸光スペクトルである。

【図9】比較例4-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板における金属系粒子集合体薄膜を直上から見たときのSEM画像(10000倍スケール)である。

10

【図10】比較例4-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板における金属系粒子集合体薄膜のAFM画像である。

【図11】実施例4-1および比較例4-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板の、積分球分光光度計を用いた測定法による吸光スペクトルである。

【図12】比較例4-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板の、顕微鏡の対物レンズ(100倍)を用いた測定法による吸光スペクトルである。

【図13】比較例10-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板における金属系粒子集合体薄膜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14】比較例10-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板における金属系粒子集合体薄膜のAFM画像である。

20

【図15】比較例10-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板の吸光スペクトルである。

【図16】図16(a)は光励起発光素子の発光スペクトルの測定系を示す模式図であり、図16(b)は金属系粒子集合体膜および絶縁層を有する光励起発光素子を示す断面模式図である。

【図17】実施例4-1~4-6の光励起発光素子における発光増強効果と、比較例4-1~4-6の光励起発光素子における発光増強効果とを比較する図である。

【図18】実施例5-1~5-5の光励起発光素子における発光増強効果と、比較例6-1~6-5および比較例10-1~10-5の光励起発光素子における発光増強効果とを比較する図である。

30

【図19】実施例6-1~6-3の光励起発光素子における発光増強効果と、比較例8-1~8-3の光励起発光素子における発光増強効果とを比較する図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

<金属系粒子集合体の製造方法>

本発明の金属系粒子集合体の製造方法は、所定温度に調整された基板の上に、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。)を含むものである。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薄膜を制御良く得ることができる。

40

【0029】

粒子成長工程において、基板の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、好ましくは0.5nm/分以下とされる。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」の定義は後述するとおりである。

【0030】

50

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

【0031】

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本発明の製造方法では、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、比較的粒径の大きい粒子が密に配置された金属系粒子集合体が形成される。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を製造することが可能となる。

10

【0032】

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。

【0033】

さらに、本発明の製造方法によれば、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薄膜を効率的に形成できるという利点もある。

20

【0034】

平均高さ成長速度が1nm/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粒径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)。

【0035】

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6Pa以上、より好ましくは10Pa以上、さらに好ましくは30Pa以上である。

30

【0036】

基板上に金属系粒子を成長させる具体的方法は、1nm/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を成長させることができ、かつ、1nm/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、1nm/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。

40

【0037】

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の薄膜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1nm/分未満とすることに加えて、平均粒径成長速度を5nm未満とすることが好ましいが、平均高さ成長速度が1nm/分未満である場合、通常、平均粒径成長速度は5nm未満となる。平均粒径成長速度は、より好ましくは1nm/分以下である。平均粒径成長速度とは、下記式：

50

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」の定義は後述するとおりである。

【 0 0 3 8 】

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。

10

【 0 0 3 9 】

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。

【 0 0 4 0 】

金属系粒子集合体を構成する金属系粒子 (基板上に供給される金属系材料) 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 ~ 可視領域に現れるプラズモン共鳴ピーク (以下、プラズモンピークともいう。) を示す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) という観点からは銀であることがより好ましい。ただし、金属系材料の種類は、金属系粒子集合体を増強要素として適用する光学素子の種類に応じて適切に選択されることが好ましい。

20

30

【 0 0 4 1 】

ここで、本発明の製造方法によって得られる基板上に形成される金属系粒子集合体の薄膜において、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 (金属系粒子集合体薄膜として非導電性) 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存在されないことが好ましい。

【 0 0 4 2 】

金属系粒子集合体薄膜の非導電性を確保する観点から、基板としては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、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。なかでも、たとえば発光素子に適用したときに、基板表面 (金属系粒子集合体薄膜とは反対側の面) からの光取り出しが可能になることから、透光性を有する基板を用いることが好ましく、光学的に透明な基板を用いることがより好ましい。

40

【 0 0 4 3 】

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、たとえばマイカの剥離面のように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が

50

らなる膜が得られやすい傾向にある。

【0044】

なお、本発明の製造方法は、後で詳述するように、金属系粒子集合体の薄膜表面に絶縁層を形成する工程を含んでいてもよい。

【0045】

<金属系粒子集合体>

上述のように、本発明に係る製造方法によれば、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の範囲内である金属系粒子集合体の薄膜を制御良く得ることができる。

10

【0046】

本発明に係る製造方法によって得られる金属系粒子集合体は、さらに下記のいずれかの特徴を有する。

【0047】

〔i〕金属系粒子集合体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（平均粒子間距離）が1～150nmの範囲内となるように配置されている、

〔ii〕金属系粒子集合体は、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1～2μm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、

20

〔iii〕金属系粒子集合体は、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1～2μmの範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体（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。

【0048】

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±5nmの範囲内であり、平均高さの差が±10nmの範囲内であることをいう。

30

【0049】

（金属系粒子集合体〔i〕）

上記〔i〕の特徴を有する金属系粒子集合体（金属系粒子集合体〔i〕）は、次の点において極めて有利である。

【0050】

（1）極めて強いプラズモン共鳴を示すため、発光素子に適用した場合には、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。また、光電変換素子に適用した場合には、その変換効率を飛躍的に高めることができる。金属系粒子集合体〔i〕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。

40

【0051】

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ピークが観測され、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、ガラス基板上に形成された金属系粒子集合体〔i〕は、吸光スペク

50

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。

【0052】

金属系粒子集合体の吸光スペクトルは、ガラス基板上に形成したものを測定サンプルとして、吸光光度法によって測定される。具体的には、吸光スペクトルは、金属系粒子集合体薄膜が積層されたガラス基板の裏面側（金属系粒子集合体薄膜とは反対側）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、金属系粒子集合体薄膜側に透過した全方向における透過光の強度 I と、該測定サンプルの基板と同じ厚み、材質の基板であって、金属系粒子集合体薄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

10

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：

$$\text{吸光度} = -\log_{10}(I/I_0)$$

で表される。

【0053】

(2) 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。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。金属系粒子集合体〔i〕によれば、従来では概ねフェルスター距離の範囲内（約10nm以下）に限定されていたプラズモン共鳴の作用範囲を、たと

20

えば数百nm程度まで伸長することができる。

【0054】

上記のようなプラズモン共鳴の作用範囲の伸長は、発光素子や光電変換素子（太陽電子素子など）等の光学素子の増強に極めて有利である。すなわち、この作用範囲の大幅な伸長によって、通常数十nmまたはそれ以上の厚みを有する活性層（発光素子における発光層や光電変換素子における光吸収層など）の全体を増強させることが可能になり、これにより光学素子の増強効果（発光効率や変換効率など）を著しく向上させることができる。

【0055】

また、従来のプラズモン材料においては、プラズモン材料を活性層との距離がフェルスター距離の範囲内となるように配置する必要があったが、金属系粒子集合体〔i〕によれば、活性層から、たとえば10nm、さらには数十nm（たとえば20nm）、なおさらには数百nm離れた位置に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、たとえば発光素子であれば、発光層からかなり離れた光取り出し面近傍にプラズモン材料（金属系粒子集合体）を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。従来のプラズモン材料を利用した発光素子では、プラズモン材料を発光層の極めて近傍に配置せざるを得ず、プラズモン材料と光取り出し面との距離が大きく離れていたため、生じた光が光取り出し面に到達するまでの間に、その多くが、通過する各種発光素子構成層の界面で全反射されてしまい、光取り出し効率が極めて小さくなることがあった。

30

【0056】

このように金属系粒子集合体〔i〕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じ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有効にプラズモンとして励起することができ、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。

40

【0057】

また、金属系粒子集合体〔i〕は、特定の形状を有する比較的大型な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。

50

【 0 0 5 8 】

(3) 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。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。

10

【 0 0 5 9 】

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〔i〕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。金属系粒子集合体〔i〕（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、金属系粒子集合体〔i〕は、金属系粒子が十分に長い粒子間距離（たとえば1 μm）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。

20

【 0 0 6 0 】

このような、従来のもものと比べてプラズモンピークの極大波長がブルーシフトしている金属系粒子集合体は、たとえば次の点で極めて有利である。すなわち、高い発光効率を示す青色（もしくはその近傍波長領域、以下同様）発光材料（特に青色燐光材料）の実現が強く求められている一方で、十分実用に耐えるこのような材料の開発が現状では困難であるところ、たとえば青色の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〔i〕を増強要素として発光素子に適用することにより、比較的発光効率の低い青色発光材料を用いる場合であっても、その発光効率を十分な程度にまで増強させることができる。また、光電変換素子（太陽電池素子など）に適用した場合には、たとえば共鳴波長をブルーシフトさせることによって活性層自体では利用できなかった波長領域を有効利用できるようになり、変換効率を向上させ得る。

30

【 0 0 6 1 】

次に、金属系粒子集合体〔i〕の具体的構成についてより詳細に説明する。

金属系粒子の平均粒径は200～1600 nm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200～1200 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。金属系粒子の平均粒径は、金属系粒子集合体を増強要素として適用する光学素子の種類や金属系粒子を構成する材料の種類に応じて適切に選択されることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

ここで特筆すべき点は、たとえば平均粒径500 nm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。これに対し金属系粒子集合体〔i〕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)の効果を實現するものである。

40

【 0 0 6 3 】

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薄膜の直上からの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

50

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。

【0064】

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、金属系粒子集合体薄膜の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。

10

【0065】

金属系粒子のアスペクト比は1~8の範囲内であり、この範囲内で金属系粒子集合体を増強要素として適用する光学素子の種類に応じて適切に選択することが好ましい。たとえば発光素子の増強要素として用いる場合には、金属系粒子は扁平形状を有することが好ましい傾向にあり、この場合、より高い増強効果を得るために、アスペクト比は2~8であることが好ましく、2.5~8であることがより好ましい。一方、光電変換素子の増強要素として用いる場合、より高い増強効果を得るためには、金属系粒子は真球状に近いほど好ましい傾向にある。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。

【0066】

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。

20

【0067】

金属系粒子集合体の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。

【0068】

金属系粒子集合体〔i〕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1~150nm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)の効果を實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1~100nm、より好ましくは1~50nm、さらに好ましくは1~20nmの範囲内である。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。

30

【0069】

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薄膜の直上からの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。

40

【0070】

金属系粒子集合体〔i〕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。

【0071】

金属系粒子集合体〔i〕を増強素子として光学素子に適用する場合、光学素子の一般的

50

な素子面積に照らせば、金属系粒子集合体〔i〕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。

【0072】

金属系粒子集合体〔i〕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。

【0073】

(金属系粒子集合体〔ii〕)

上記〔ii〕の特徴を有する金属系粒子集合体(金属系粒子集合体〔ii〕)は、次の点において極めて有利である。

【0074】

(I)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。具体的には、金属系粒子集合体〔ii〕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、30~500nmの範囲(たとえば30~250nm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350~550nmの範囲内にある。

【0075】

このような青色またはその近傍波長領域にプラズモンピークを有し得る金属系粒子集合体〔ii〕は、青色またはその近傍波長領域の発光材料を用いた発光素子の発光増強などに極めて有用であり、かかる金属系粒子集合体〔ii〕を備える発光素子では、比較的発光効率の低い青色発光材料を用いる場合であっても、その発光効率を十分な程度にまで増強させることができる。また、光電変換素子(太陽電池素子など)に適用した場合には、たとえば共鳴波長をブルーシフトさせることによって活性層自体では利用できなかった波長領域を有効利用できるようになり、変換効率を向上させ得る。

【0076】

上記ブルーシフトは、金属系粒子集合体〔ii〕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。

【0077】

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(Nikon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。

【0078】

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 μm 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。

【0079】

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。

【0080】

また、金属系粒子集合体〔ii〕は、特定の形状を有する比較的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いることに起因して、(II)極めて強いプラズモン共鳴を示し得る(上記金属系粒子集合体〔i〕の効果(1)と同様)、および(III)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(上記金属系粒子集合体〔i〕の効果(2)と同様)、などの効果を

10

20

30

40

50

奏し得る。金属系粒子集合体〔*ii*〕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。

【0081】

金属系粒子集合体〔*ii*〕の具体的構成は、金属系粒子集合体〔*i*〕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金属系粒子集合体〔*i*〕と同じである。

【0082】

金属系粒子の平均粒径は200～1600nmの範囲内であり、上記（I）～（III）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〔*ii*〕の特徴（短波長側へのプラズモンピークのシフト）を発現させるうえでも、金属系粒子は、平均粒径が200nm以上であることが必須であり、好ましくは250nm以上である。金属系粒子の平均粒径は、金属系粒子集合体を増強要素として適用する光学素子の種類や金属系粒子を構成する材料の種類に応じて適切に選択されることが好ましい。

【0083】

金属系粒子集合体〔*ii*〕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。

【0084】

金属系粒子の平均高さは55～500nmの範囲内であり、上記（I）～（III）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。金属系粒子のアスペクト比は1～8の範囲内であり、金属系粒子集合体〔*i*〕と同様、この範囲内で金属系粒子集合体を増強要素として適用する光学素子の種類に応じて適切に選択することが好ましい。

【0085】

金属系粒子集合体〔*ii*〕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）～（III）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。

【0086】

金属系粒子集合体〔*ii*〕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（I）～（III）の効果の発現が可能となる。

【0087】

金属系粒子集合体〔*ii*〕を増強素子として光学素子に適用する場合、光学素子の一般的な素子面積に照らせば、金属系粒子集合体〔*ii*〕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。

10

20

30

40

50

【0088】

金属系粒子集合体〔i i〕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。

【0089】

(金属系粒子集合体〔i i i〕)

上記〔i i i〕の特徴を有する金属系粒子集合体(金属系粒子集合体〔i i i〕)は、次の点において極めて有利である。

【0090】

(A)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後述の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、発光素子に適用した場合には、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。また、光電変換素子に適用した場合には、この変換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。

10

【0091】

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、金属系粒子集合体〔i i i〕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。

20

【0092】

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(Nikon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。

【0093】

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 μm 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。

30

【0094】

吸光スペクトル測定の対象とな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。

40

【0095】

また、金属系粒子集合体〔i i i〕は、特定の形状を有する比較的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いることに起因して、(B)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(上記金属系粒子集合体〔i〕の効果(2)と同様)、および(C)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(上記金属系粒子集合体〔i〕の効果(3)と同様)、などの効果を奏し得る。

【0096】

50

金属系粒子集合体〔i i i〕（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、金属系粒子集合体〔i i i〕は、金属系粒子が十分に長い粒子間距離（たとえば1 μm）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。

【0097】

金属系粒子集合体〔i i i〕の具体的構成は、金属系粒子集合体〔i〕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金属系粒子集合体〔i〕と同じである。

【0098】

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形成す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。金属系粒子の平均粒径は、金属系粒子集合体を増強要素として適用する光学素子の種類や金属系粒子を構成する材料の種類に応じて適切に選択されることが好ましい。

【0099】

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、金属系粒子集合体〔i〕と同様、この範囲内で金属系粒子集合体を増強要素として適用する光学素子の種類に応じて適切に選択することが好ましい。

【0100】

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〔i i i〕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。

【0101】

金属系粒子集合体〔i i i〕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〔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。

【0102】

金属系粒子集合体〔i i i〕に含まれる金属系粒子の数は30個以上であり、好ましく

10

20

30

40

50

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。

【0103】

金属系粒子集合体〔i i i〕を増強素子として光学素子に適用する場合、光学素子の一般的な素子面積に照らせば、金属系粒子集合体〔i i i〕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。

【0104】

金属系粒子集合体〔i i i〕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。

10

【0105】

以上のように、金属系粒子集合体〔i i i〕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。

【0106】

本発明の製造方法によって得られる金属系粒子集合体は、上記〔i〕~〔i i i〕の少なくともいずれか1つの特徴を有するものであり、より典型的には、〔i〕~〔i i i〕のいずれか2つ以上の特徴を有し、さらに典型的には、〔i〕~〔i i i〕のすべての特徴を有する。

【0107】

本発明においては、上述の粒子成長工程の後に絶縁層形成工程を設けて、金属系粒子集合体の薄膜上に、各金属系粒子の表面を覆う絶縁層を形成してもよい。このような絶縁層は、上述した金属系粒子集合体薄膜の非導電性(金属系粒子間の非導電性)を担保するうえで好ましいだけでなく、金属系粒子集合体を光学素子に適用する場合にも好ましい。すなわち、電気エネルギー駆動の発光素子や光電変換素子等の光学素子では、これを構成する各層に電流が流れるが、金属系粒子集合体薄膜に電流が流れてしまうと、プラズモン共鳴による増強効果が十分に得られないおそれがある。金属系粒子集合体薄膜をキャップする絶縁層を設けることにより、光学素子に適用した場合においても金属系粒子集合体薄膜と、これに隣接する光学素子の構成層との間の電氣的絶縁を図ることができるため、金属系粒子集合体薄膜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。

20

30

【0108】

絶縁層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、スピノンガラス(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、後述するように光学素子に適用したときの活性層(たとえば発光素子の発光層や光電変換素子の光吸収層)と金属系粒子集合体薄膜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。

【0109】

本発明の製造方法によって得られる金属系粒子集合体は、発光素子、光電変換素子(太陽電池素子など)等の光学素子のための増強要素として極めて有用である。本発明に係る金属系粒子集合体を光学素子に適用することにより、光学素子の発光効率や変換効率を顕著に向上させることができる。金属系粒子集合体は、これを製造する際に用いる基板と一体化した状態で、各種光学素子に組み込むことができる。

40

【0110】

上述のように、本発明の製造方法によって得られる金属系粒子集合体は、極めて強いプラズモン共鳴を示し、さらには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、たとえば、10nm以上、さらには20nm以上、なおさらにはそれ以上の厚みを有する活性層(発光素子における発光層や光電変換素子における光吸収層など)の全体を増強させることが可能である。また、たとえば10nm、さらには数十nm(たとえば20nm)、なおさらには数百nm以上離れた位置に配

50

置された活性層をも、極めて効果的に増強することができる。

【0111】

なお、プラズモンによる増強効果は、その性質上、活性層と金属系粒子集合体と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。活性層と金属系粒子集合体との距離は、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。

【0112】

活性層が示す発光波長（たとえば発光素子の場合）または吸収波長（たとえば光電変換素子の場合）の極大波長は、金属系粒子集合体のプラズモンピークの極大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。

10

【0113】

上記発光層は、たとえば、1)色素分子を平面状に配置した単分子膜からなるもの、2)マトリックス中に色素分子をドープしてなるもの、3)発光性低分子からなるもの、4)発光性高分子からなるもの、などであることができる。

【0114】

1)の発光層は、色素分子含有液をスピコートした後、溶媒を除去する方法により得ることができる。色素分子の具体例は、Exciton社から販売されているローダミン101、ローダミン110、ローダミン560、ローダミン6G、ローダミンB、ローダミン640、ローダミン700等のローダミン系色素、Exciton社から販売されているクマリン503等のクマリン系色素などを含む。

20

【0115】

2)の発光層は、色素分子およびマトリックス材料を含有する液をスピコートした後、溶媒を除去する方法により得ることができる。マトリックス材料としては、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチルのような透明高分子を用いることができる。色素分子の具体例は1)の発光層と同様であることができる。

【0116】

3)の発光層は、スピコート法、蒸着法をはじめとするドライまたはウェット成膜法によって得ることができる。発光性低分子の具体例は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体〔トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体; Alq₃〕、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体〔BeBq〕などを含む。

30

【0117】

4)の発光層は、スピコート法など、発光性高分子含有液を用いたウェット成膜法によって得ることができる。発光性高分子の具体例は、F8BT〔ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン-alt-ベンゾチアジアゾール)〕、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリアルキルチオフェンのような共役系高分子などを含む。

【実施例】

【0118】

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。

40

【0119】

〔金属系粒子集合体の作製〕

<実施例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、金属系粒子集合体薄膜積層基板を得た。

【0120】

使用ガス：アルゴン、

50

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。

【0121】

図1は、得られた金属系粒子集合体薄膜を直上から見たときのSEM画像である。図1(a)は10000倍スケールの拡大像であり、図1(b)は50000倍スケールの拡大像である。また図2は、得られた金属系粒子集合体薄膜を示す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2に示される画像のサイズは5 μm × 5 μmである。

10

【0122】

図1に示されるSEM画像より、本実施例の金属系粒子集合体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2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、本実施例の金属系粒子集合体は、約 6.25×10^{10} 個（約25個 / μm²）の銀粒子を有することが

20

【0123】

また、金属系粒子集合体薄膜の表面にテスター〔マルチメーター（ヒューレット・パッカード社製「E2378A」）〕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。

【0124】

<比較例1>

平均高さ成長速度（堆積速度）を60.6 nm / 分、処理時間（堆積時間）を2分としたこと以外は実施例1と同様にしてスパッタリングを行ない、銀からなる薄膜を形成した。図3は、得られた銀薄膜を示すAFM画像である。図3に示される画像のサイズは5 μm × 5 μmである。

30

【0125】

なお、本比較例における平均高さ成長速度とは、基板上に形成された銀層の平均高さをスパッタ時間で除した値である。銀層の平均高さは、ピンセットの先で銀層に剥離線を設け、該剥離線における銀層の外側表面と基板の銀層側表面との高さの差を無作為に5点選択したときの当該5点の平均値として求めた。

【0126】

図3に示されるAFM画像より、平均高さは121.3 nmと求められた。上記と同じテスターを用いて銀薄膜の導電性を確認したところ、導電性を有することが確認された。すなわち、本比較例における基板への銀の担持量は、上記実施例1とおよそ同じであるが、個々の銀粒子が互いに分離しておらず、連続膜となっていることが確認された。

40

【0127】

〔銀薄膜の吸光スペクトル測定〕

図4は、実施例1で得られた金属系粒子集合体薄膜および比較例1で得られた銀薄膜（ともに基板に積層された状態）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、実施例1のような扁平形状の銀粒子は、平均粒径が200 nmのとき約550 nm付近に、平均粒径が300 nmのときは650 nm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

50

独の場合である)。

【0128】

一方、実施例1の金属系粒子集合体薄膜は、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4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、実施例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、かつ上記好ましい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。

【0129】

また、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における吸光度が約1.9と、極めて強いプラズモン共鳴を示すことがわかる。これに対し、比較例1の銀薄膜は、連続膜となっているために、プラズモン共鳴に基づくプラズモンピークを示さなかった。

10

【0130】

なお、図4に示される吸光スペクトルは、銀薄膜が積層されたガラス基板の裏面側(銀薄膜とは反対側)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、銀薄膜側に透過した全方向における透過光の強度 I と、上記基板と同じ厚み、材質の基板であって、銀薄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：

20

$$\text{吸光度} = -\log_{10}(I/I_0)$$

で表される。

【0131】

〔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5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5cm、横5cm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ZEP520A)をスピンコートした(図5(a))。レジスト400の厚みは約120nm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5(b))。円形開口401の直径は約350nm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。

30

【0132】

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5(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-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薄膜積層基板を得た(図5(d))。

【0133】

図6は、得られた参照金属系粒子集合体薄膜積層基板における参照金属系粒子集合体薄膜を直上から見たときのSEM画像である。図6(a)は20000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。図6に示されるSEM画像より、参照金属系粒子集合体薄膜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。

40

【0134】

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、実施例1の金属系粒子集合体薄膜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7を参照して、金属系粒子集合体薄膜積層基板500の基板501側(金属系粒子集合体薄膜502とは

50

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、金属系粒子集合体薄膜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。

【0135】

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8に示す。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、図4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薄膜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。実施例1の金属系粒子集合体薄膜積層基板は、参照金属系粒子集合体薄膜積層基板と比べて、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。

10

【0136】

実施例1の金属系粒子集合体薄膜積層基板は、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8)、参照金属系粒子集合体薄膜積層基板は0.033であった。実施例1の金属系粒子集合体薄膜積層基板と参照金属系粒子集合体薄膜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。実施例1の金属系粒子集合体薄膜積層基板の吸光度/被覆率は2.04であり(被覆率85.3%)、参照金属系粒子集合体薄膜積層基板の吸光度/被覆率は0.84であった(被覆率3.9%)。

20

【0137】

〔有機EL素子の作製および発光強度の評価〕

<実施例2>

実施例1と同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実施例1に記載の金属系粒子集合体薄膜を形成した。その後直ちに、スピニングラス(SOG)溶液を金属系粒子集合体薄膜上にスピニングコートして、平均厚み80nmの絶縁層を積層した。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「OCD T-7 5500T」をエタノールで希釈したものをを用いた。

30

【0138】

次に、イオンスパッタリング法により、アノード極としてのIZO層(厚み22nm)を絶縁層上に積層した後、正孔注入層形成用溶液をアノード極上にスピニングコートして、平均厚み20nmの正孔注入層を積層した。正孔注入層形成用溶液には、PLEXTRONICS社製、商品名「Plexcore AQ 1200」を、エタノールを用いて所定濃度に希釈したものをを用いた。絶縁層、アノード極および正孔注入層の合計平均厚み(すなわち、金属系粒子集合体薄膜表面から発光層までの平均距離)は122nmである。

40

【0139】

ついで、有機溶媒に溶解可能な高分子発光体を、所定濃度で有機溶媒に溶解し、これを正孔注入層上にスピニングコートして、100nm厚の発光層を形成した。その後、真空蒸着法により、電子注入層としてのNaF層(2nm厚)、カソード極としてのMg層(2nm厚)およびAg層(10nm厚)をこの順で発光層上に積層した。得られた素子を表面側から封止剤(ナガセケムテックス社製 紫外線硬化性樹脂「XNR5516ZLV」)を用いて封止し、有機EL素子を得た。

【0140】

<比較例2>

金属系粒子集合体薄膜を形成しないこと以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作製した。

50

【0141】

実施例2の有機EL素子に、ソースメーター（ケースレーインスツルメンツ株式会社製ソースメーター 2602A型）により15Vの一定電圧を印加し、電極間に流れる電流値を2.3mAとして素子を発光させた。発光スペクトルをコニカミノルタ社製分光測定装置「CS-2000」を用いて測定し、得られた発光スペクトルを可視光波長域で積分して、発光強度を求めた。電極間に流れる電流値を2.7mAとしたこと以外は実施例2の有機EL素子と同様にして（印加電圧は、実施例2の有機EL素子と同じく15Vである）、比較例2の有機EL素子についても発光強度を求めた。その結果、実施例2の有機EL素子は、比較例2の有機EL素子と比較して約3.8倍の発光強度を示すことが確認された。

10

【0142】

<実施例3>

実施例1と同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実施例1に記載の金属系粒子集合体薄膜を形成した。その後直ちに、スピノングラス（SOG）溶液を金属系粒子集合体薄膜上にスピノコートして、平均厚み30nmの絶縁層を積層した。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「OCDT-75500T」をエタノールで希釈したものをを用いた。

【0143】

次に、イオンスパッタリング法により、アノード極としてのIZO層（厚み22nm）を絶縁層上に積層した後、正孔注入層形成用溶液をアノード極上にスピノコートして、平均厚み20nmの正孔注入層を積層した。正孔注入層形成用溶液には、PLEXTRONICS社製、商品名「Plexcore AQ 1200」を、エタノールを用いて所定濃度に希釈したものをを用いた。絶縁層、アノード極および正孔注入層の合計平均厚み（すなわち、金属系粒子集合体薄膜表面から発光層までの平均距離）は72nmである。

20

【0144】

ついで、真空蒸着法によって正孔注入層上に発光層としてAlq₃を80nm成膜した。その後、真空蒸着法により、電子注入層としてのNaF層（2nm厚）、カソード極としてのMg層（2nm厚）およびAg層（10nm厚）をこの順で発光層上に積層した。得られた素子を表面側から封止剤（ナガセケムテックス社製 紫外線硬化性樹脂「XNR5516ZLV」）を用いて封止し、有機EL素子を得た。

30

【0145】

<比較例3>

金属系粒子集合体薄膜を形成しないこと以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作製した。

【0146】

実施例3の有機EL素子に、ソースメーター（ケースレーインスツルメンツ株式会社製ソースメーター 2602A型）により11Vの一定電圧を印加し、電極間に流れる電流値を0.7mAとして素子を発光させた。発光スペクトルをコニカミノルタ社製分光測定装置「CS-2000」を用いて測定し、得られた発光スペクトルを可視光波長域で積分して、発光強度を求めた。電極間に流れる電流値を1.1mAに調節したこと以外は実施例3の有機EL素子と同様にして（印加電圧は、実施例3の有機EL素子と同じく11Vである）、比較例3の有機EL素子についても発光強度を求めた。その結果、実施例3の有機EL素子は、比較例3の有機EL素子と比較して約2.6倍の発光強度を示すことが確認された。

40

【0147】

〔光励起発光素子の作製および発光増強の評価〕

<実施例4-1>

実施例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実施例1と同様の金属系粒子集合体薄膜を形成した。この金属系粒子集合体薄膜は、金属系粒子の平均高さが66.1nmであること以外は実施例1と同じ粒子形状お

50

よび平均粒子間距離を有するものであった。

【0148】

次に、金属系粒子集合体薄膜上にクマリン系発光層用溶液を3000rpmでスピコートし、極薄い(単分子膜スケールの)クマリン系発光層を形成して、発光素子を得た。クマリン系発光層用溶液は次のように調製した。まずクマリン色素(Exciton社 Coumarin 503)をエタノールに溶解し5mMクマリン溶液とした。また別途、有機系スピコングラス(SOG)材料(東京応化工業株式会社製「OCD T-7 5500T」)をエタノールで33体積%に希釈した。この33体積%有機系SOG材料希釈液、5mMクマリン溶液、エタノールを、体積比が1:5:5となるように混合し、クマリン系発光層用溶液を得た。

10

【0149】

<実施例4-2>

実施例4-1と同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に実施例4-1に記載の金属系粒子集合体薄膜を形成した。その後直ちに、SOG溶液を金属系粒子集合体薄膜上にスピコートして、平均厚み10nmの絶縁層を積層した。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「OCD T-7 5500T」をエタノールで希釈したものをを用いた。「平均厚み」とは、表面凹凸を有する金属系粒子集合体薄膜上に形成されたときの平均厚みを意味しており、SOG溶液をソーダガラス基板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薄膜の谷部分にのみ絶縁層が形成され、金属系粒子集合体薄膜の最表面全体を被覆できないことがある。

20

【0150】

次に、上記の絶縁層を有する金属系粒子集合体薄膜の最表面に、実施例4-1で用いたものと同じクマリン系発光層用溶液を3000rpmでスピコートし、極薄い(単分子膜スケールの)クマリン系発光層を形成して、発光素子を得た。

【0151】

<実施例4-3>

絶縁層の平均厚みを30nmとしたこと以外は実施例4-2と同様にして、発光素子を得た。

30

【0152】

<実施例4-4>

絶縁層の平均厚みを80nmとしたこと以外は実施例4-2と同様にして、発光素子を得た。

【0153】

<実施例4-5>

絶縁層の平均厚みを150nmとしたこと以外は実施例4-2と同様にして、発光素子を得た。

【0154】

<実施例4-6>

絶縁層の平均厚みを350nmとしたこと以外は実施例4-2と同様にして、発光素子を得た。

40

【0155】

<比較例4-1>

銀ナノ粒子水分散物(三菱製紙社製、銀ナノ粒子濃度:25重量%)を純水で、銀ナノ粒子濃度が6重量%となるように希釈した。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て常温で十分振り混ぜ、銀ナノ粒子塗工液を調製した。

【0156】

次に、表面をアセトン拭きした1mm厚のソーダガラス基板に上記銀ナノ粒子塗工液

50

を1500rpm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、金属系粒子集合体薄膜積層基板を得た。

【0157】

図9は、本比較例4-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板における金属系粒子集合体薄膜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10は、本比較例4-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板における金属系粒子集合体薄膜を示すAFM画像である。図10に示される画像のサイズは5 μ m \times 5 μ mである。

【0158】

図9に示されるSEM画像より、本比較例4-1の金属系粒子集合体薄膜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10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、本比較例4-1の金属系粒子集合体は、約 2.18×10^{10} 個(約8.72個/ μ m²)の銀粒子を有することがわかる。

【0159】

上記実施例4-1および本比較例4-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板の、上述した積分球分光光度計を用いた測定法による吸光スペクトルを図11に示す。また、本比較例4-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板の、顕微鏡の対物レンズ(100倍)を用いた測定法による吸光スペクトルを図12に示す。いずれの測定法においても本比較例4-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板は、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、本比較例4-1の金属系粒子集合体薄膜積層基板に対応する参照金属系粒子集合体薄膜積層基板の極大波長とほぼ同じであり、本比較例4-1の金属系粒子集合体薄膜はほとんどブルーシフトを示さない。また図11から、実施例4-1の吸光スペクトルのピーク波長(最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長)は、比較例4-1の吸光スペクトルのピーク波長に比べブルーシフトの程度が大きく、かつ、最も長波長側にあるプラズモンピークが先鋭化し、その極大波長における吸光度が高くなっていることがわかる。

【0160】

図12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薄膜積層基板より小さい。

【0161】

次に、実施例4-1と同様にして、金属系粒子集合体薄膜上にクマリン系発光層を形成して、発光素子を得た。

【0162】

<比較例4-2>

比較例4-1と同じ方法で、1mm厚のソーダガラス基板上に比較例4-1に記載の金属系粒子集合体薄膜を形成した。その後直ちに、SOG溶液を金属系粒子集合体薄膜上にスピコートして、平均厚み10nmの絶縁層を積層した。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「OCDT-75500T」をエタノールで希釈したものをを用いた。

【0163】

次に、実施例4-2と同様にして、上記の絶縁層を有する金属系粒子集合体薄膜の最表面にクマリン系発光層を形成して、発光素子を得た。

【0164】

<比較例4-3>

絶縁層の平均厚みを30nmとしたこと以外は比較例4-2と同様にして、発光素子を

10

20

30

40

50

得た。

【0165】

<比較例4-4>

絶縁層の平均厚みを80nmとしたこと以外は比較例4-2と同様にして、発光素子を得た。

【0166】

<比較例4-5>

絶縁層の平均厚みを150nmとしたこと以外は比較例4-2と同様にして、発光素子を得た。

【0167】

<比較例4-6>

絶縁層の平均厚みを350nmとしたこと以外は比較例4-2と同様にして、発光素子を得た。

【0168】

<比較例5>

金属系粒子集合体薄膜を形成しないこと以外は実施例4-1と同様にして発光素子を得た。

【0169】

<実施例5-1>

実施例4-1と同じ方法で、0.5mm厚のソーダガラス基板に実施例4-1に記載の金属系粒子集合体薄膜を形成した。

【0170】

次に、金属系粒子集合体薄膜上にAlq₃発光層用溶液をスピコートして、平均厚み30nmのAlq₃発光層を形成した。Alq₃発光層用溶液は、Alq₃(シグマアルドリッチ社 Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum)を、濃度が0.5重量%となるようにクロロホルムに溶解して調製した。

【0171】

<実施例5-2>

実施例4-2と同じ方法で、平均厚み10nmの絶縁層を有する金属系粒子集合体薄膜を形成した後、実施例5-1と同じ方法で平均厚み30nmのAlq₃発光層を形成して、発光素子を得た。

【0172】

<実施例5-3>

絶縁層の平均厚みを30nmとしたこと以外は実施例5-2と同様にして、発光素子を得た。

【0173】

<実施例5-4>

絶縁層の平均厚みを80nmとしたこと以外は実施例5-2と同様にして、発光素子を得た。

【0174】

<実施例5-5>

絶縁層の平均厚みを150nmとしたこと以外は実施例5-2と同様にして、発光素子を得た。

【0175】

<比較例6-1>

比較例4-1と同じ方法で、1mm厚のソーダガラス基板に比較例4-1に記載の金属系粒子集合体薄膜を形成した後、実施例5-1と同じ方法で平均厚み30nmのAlq₃発光層を形成して、発光素子を得た。

【0176】

<比較例6-2>

10

20

30

40

50

比較例 4 - 2 と同じ方法で、平均厚み 10 nm の絶縁層を有する金属系粒子集合体薄膜を形成した後、実施例 5 - 1 と同じ方法で平均厚み 30 nm の Alq₃ 発光層を形成して、発光素子を得た。

【 0 1 7 7 】

< 比較例 6 - 3 >

絶縁層の平均厚みを 30 nm としたこと以外は比較例 6 - 2 と同様にして、発光素子を得た。

【 0 1 7 8 】

< 比較例 6 - 4 >

絶縁層の平均厚みを 80 nm としたこと以外は比較例 6 - 2 と同様にして、発光素子を得た。

【 0 1 7 9 】

< 比較例 6 - 5 >

絶縁層の平均厚みを 150 nm としたこと以外は比較例 6 - 2 と同様にして、発光素子を得た。

【 0 1 8 0 】

< 比較例 7 >

金属系粒子集合体薄膜を形成しないこと以外は実施例 5 - 1 と同様にして発光素子を得た。

【 0 1 8 1 】

< 実施例 6 - 1 >

実施例 4 - 1 と同じ方法で、0.5 mm 厚のソーダガラス基板の上に実施例 4 - 1 に記載の金属系粒子集合体薄膜を形成した。

【 0 1 8 2 】

次に、金属系粒子集合体薄膜上に F8BT 発光層用溶液をスピコートした後、ホットプレートで 170℃、30 分間焼成して、平均厚み 30 nm の F8BT 発光層を形成した。F8BT 発光層用溶液は、F8BT (Luminescence Technology 社) を、濃度が 1 重量% となるようにクロロベンゼンに溶解して調製した。

【 0 1 8 3 】

< 実施例 6 - 2 >

実施例 4 - 2 と同じ方法で、平均厚み 10 nm の絶縁層を有する金属系粒子集合体薄膜を形成した後、実施例 6 - 1 と同じ方法で平均厚み 30 nm の F8BT 発光層を形成して、発光素子を得た。

【 0 1 8 4 】

< 実施例 6 - 3 >

絶縁層の平均厚みを 30 nm としたこと以外は実施例 6 - 2 と同様にして、発光素子を得た。

【 0 1 8 5 】

< 比較例 8 - 1 >

比較例 4 - 1 と同じ方法で、1 mm 厚のソーダガラス基板の上に比較例 4 - 1 に記載の金属系粒子集合体薄膜を形成した後、実施例 6 - 1 と同じ方法で平均厚み 30 nm の F8BT 発光層を形成して、発光素子を得た。

【 0 1 8 6 】

< 比較例 8 - 2 >

比較例 4 - 2 と同じ方法で、平均厚み 10 nm の絶縁層を有する金属系粒子集合体薄膜積層基板を形成した後、実施例 6 - 1 と同じ方法で平均厚み 30 nm の F8BT 発光層を形成して、発光素子を得た。

【 0 1 8 7 】

< 比較例 8 - 3 >

絶縁層の平均厚みを 30 nm としたこと以外は比較例 8 - 2 と同様にして、発光素子を得た。

10

20

30

40

50

得た。

【0188】

<比較例9>

金属系粒子集合体薄膜を形成しないこと以外は実施例6-1と同様にして発光素子を得た。

【0189】

<比較例10-1>

1mm厚のソーダガラス基板の上に、真空蒸着法によって膜厚13nmの導電性銀薄膜を成膜した。成膜の際のチャンバ内圧力は 3×10^{-3} Paとした。次に、導電性銀薄膜が成膜された基板を400の電気炉内で10分間焼成し、金属系粒子集合体薄膜積層基板を得た。

10

【0190】

図13は、得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板における金属系粒子集合体薄膜を直上から見たときのSEM画像である。図13(a)は10000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。また図14は、本比較例10-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板における金属系粒子集合体薄膜を示すAFM画像である。図14に示される画像のサイズは $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ である。

【0191】

図13に示されるSEM画像より、本比較例10-1の金属系粒子集合体を構成する銀粒子の上記定義に基づく平均粒径は95nm、平均粒子間距離は 35.2 nm と求められた。また図14に示されるAFM画像より、平均高さは 29.6 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 3.20 と算出される。

20

【0192】

本比較例10-1で得られた金属系粒子集合体薄膜積層基板の吸光スペクトルを図15に示す(吸光スペクトルの測定方法は上記のとおりである)。比較例10-1の吸光スペクトルのピーク波長(最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長)は、図11に示される実施例4-1の吸光スペクトルのピーク波長に比べてより長波長側にあり、また、そのピーク波長における吸光度も低い。

【0193】

次に、実施例5-1と同じ方法で平均厚み30nmの Alq_3 発光層を形成して、発光素子を得た。

30

【0194】

<比較例10-2>

比較例10-1と同じ方法で、1mm厚のソーダガラス基板の上に比較例10-1に記載の金属系粒子集合体薄膜を形成した。その後直ちに、SOG溶液を金属系粒子集合体薄膜上にスピコートして、平均厚み10nmの絶縁層を積層した。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「OCD T-7 5500T」をエタノールで希釈したものをを用いた。その後、実施例5-1と同じ方法で平均厚み30nmの Alq_3 発光層を形成して、発光素子を得た。

【0195】

<比較例10-3>

絶縁層の平均厚みを30nmとしたこと以外は比較例10-2と同様にして、発光素子を得た。

40

【0196】

<比較例10-4>

絶縁層の平均厚みを80nmとしたこと以外は比較例10-2と同様にして、発光素子を得た。

【0197】

<比較例10-5>

絶縁層の平均厚みを150nmとしたこと以外は比較例10-2と同様にして、発光素

50

子を得た。

【0198】

実施例4-1、4-2、4-3、4-4、4-5、4-6、実施例5-1、5-2、5-3、5-4、5-5、実施例6-1、6-2、6-3、比較例4-1、4-2、4-3、4-4、4-5、4-6、比較例5、比較例6-1、6-2、6-3、6-4、6-5、比較例7、比較例8-1、8-2、8-3、比較例9、比較例10-1、10-2、10-3、10-4、10-5のそれぞれの光励起発光素子について、次のようにして発光増強の程度を評価した。光励起発光素子の発光スペクトルの測定系を示す図16(a)および光励起発光素子の断面模式図である図16(b)を参照して、光励起発光素子1の発光層2側に、発光層2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光励起発光素子1を発光させた。励起光源4にはUV-LED(サウスウオーカー社製 UV-LED375-nano、励起光波長375nm)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光励起発光素子1からの発光6をレンズ7で集光し、励起光の波長の光をカットする波長カットフィルタ8(シグマ光機社製 SCF-50S-44Y)を通して、分光測定器9(大塚電子社製 MCPD-3000)により検出した。図16(b)は実施例および比較例で作製したソーダガラス基板100上に、金属系粒子集合体薄膜200、絶縁層300、発光層2をこの順に備える光励起発光素子1を示す断面模式図である。

10

【0199】

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積分値を求めた。実施例4-1、4-2、4-3、4-4、4-5、4-6、および、比較例4-1、4-2、4-3、4-4、4-5、4-6の光励起発光素子について測定した発光スペクトルから求めた積分値を、比較例5の光励起発光素子について測定した発光スペクトルから求めた積分値で除した値を「発光増強倍率」とし、これを縦軸としたグラフを図17に示した。

20

【0200】

実施例5-1、5-2、5-3、5-4、5-5、比較例6-1、6-2、6-3、6-4、6-5および比較例10-1、10-2、10-3、10-4、10-5の光励起発光素子について測定した発光スペクトルから求めた積分値を、比較例7の光励起発光素子について測定した発光スペクトルから求めた積分値で除した値を「発光増強倍率」とし、これを縦軸としたグラフを図18に示した。

30

【0201】

実施例6-1、6-2、6-3、および、比較例8-1、8-2、8-3の光励起発光素子について測定した発光スペクトルから求めた積分値を、比較例9の光励起発光素子について測定した発光スペクトルから求めた積分値で除した値を「発光増強倍率」とし、これを縦軸としたグラフを図19に示した。

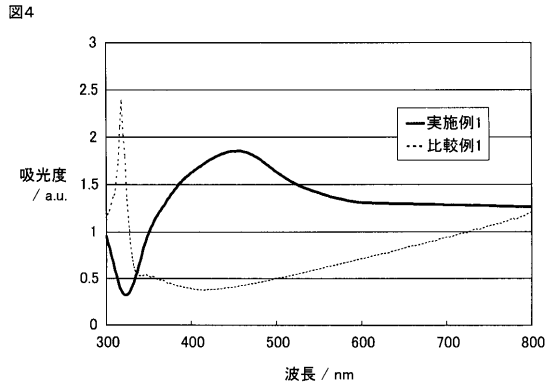
【符号の説明】

【0202】

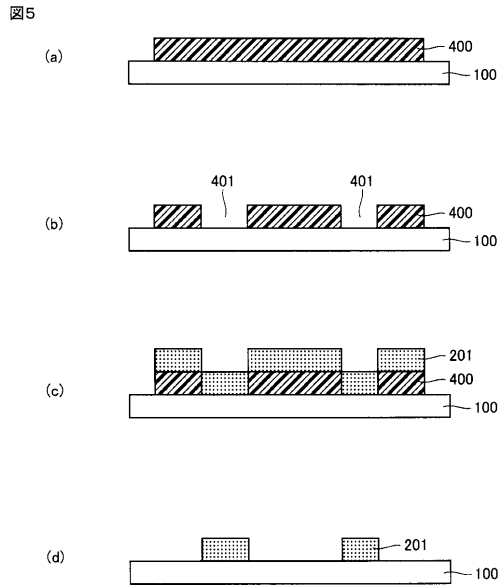
1 光励起発光素子、2 発光層、3 励起光、4 励起光源、5, 7 レンズ、6 光励起発光素子からの発光、8 波長カットフィルタ、9 分光測定器、100 ソーダガラス基板、200 金属系粒子集合体薄膜、201 銀膜、300 絶縁層、400 レジスト、401 円形開口、500 金属系粒子集合体薄膜積層基板、501 基板、502 金属系粒子集合体薄膜、600 対物レンズ、700 分光光度計。

40

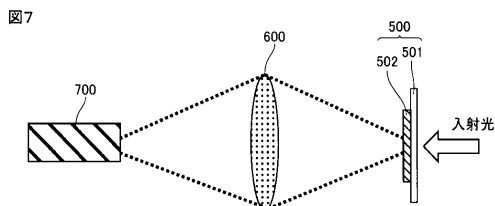
【 図 4 】



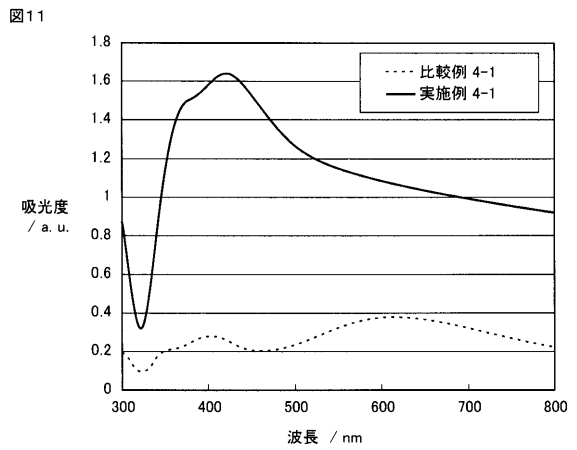
【 図 5 】



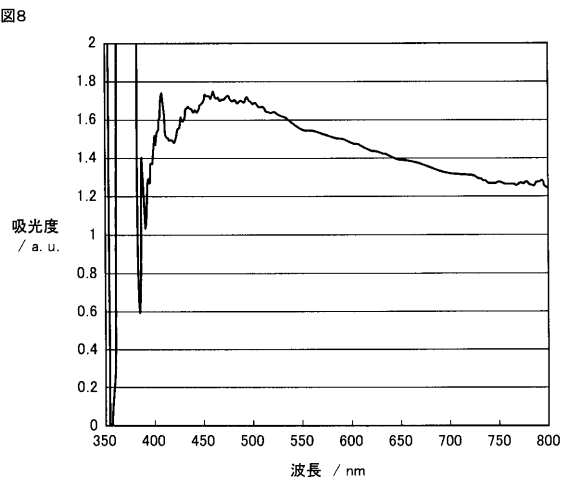
【 図 7 】



【 図 1 1 】

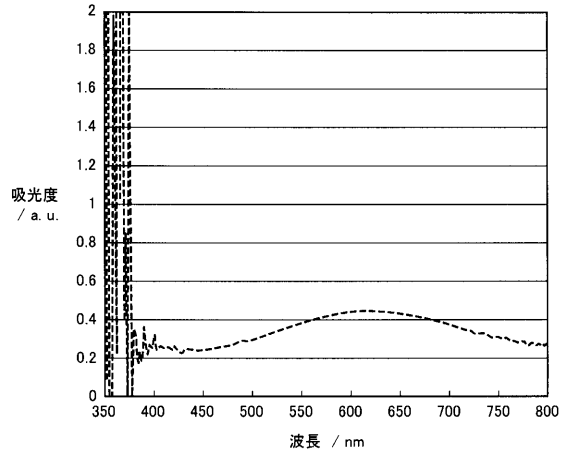


【 図 8 】



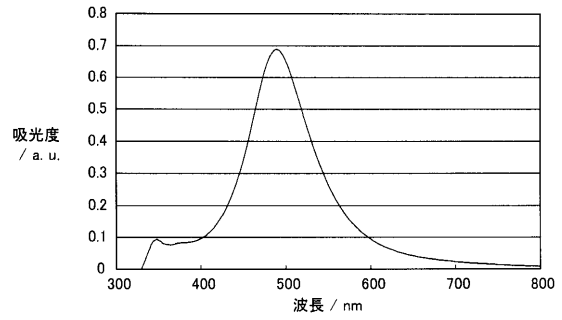
【図12】

図12



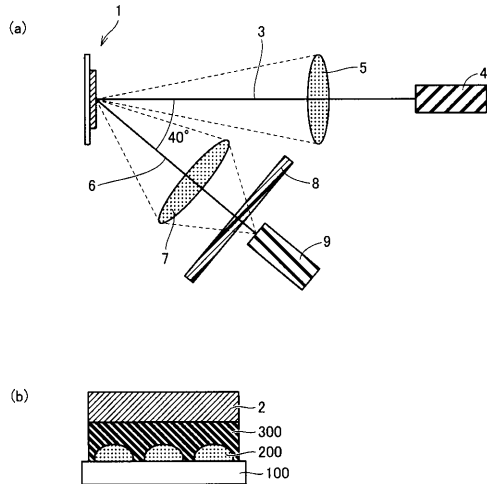
【図15】

図15



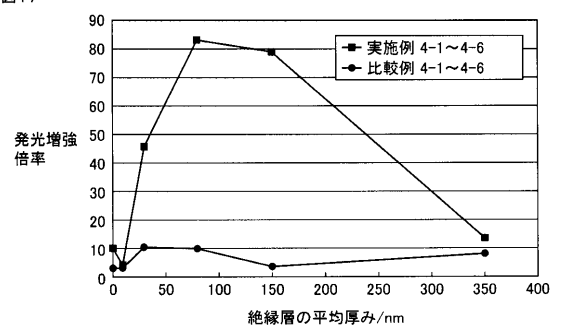
【図16】

図16



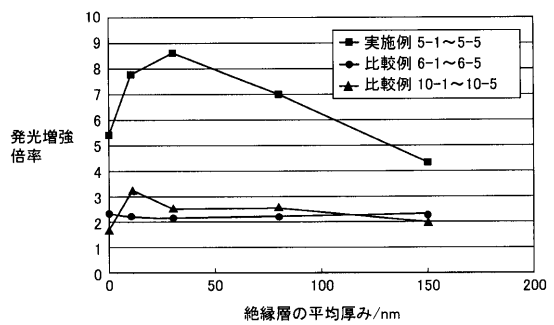
【図17】

図17



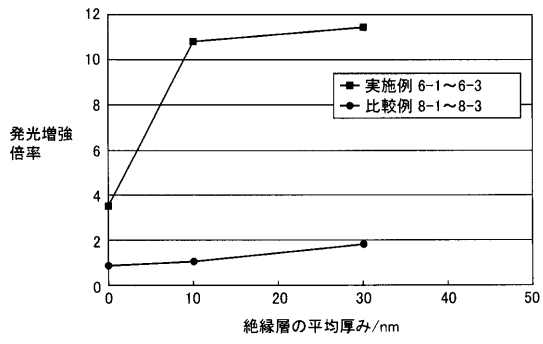
【図18】

図18



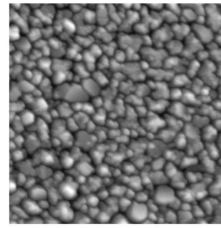
【図19】

図19



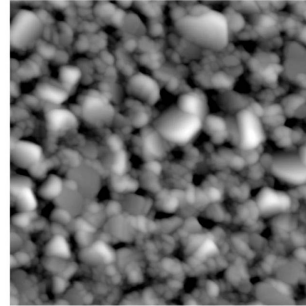
【図2】

図2



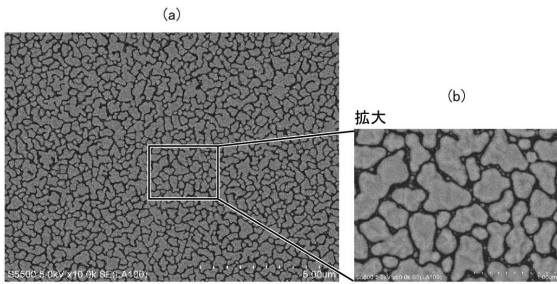
【図3】

図3



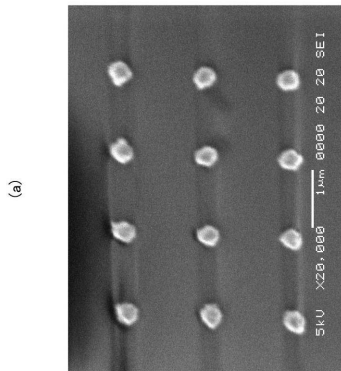
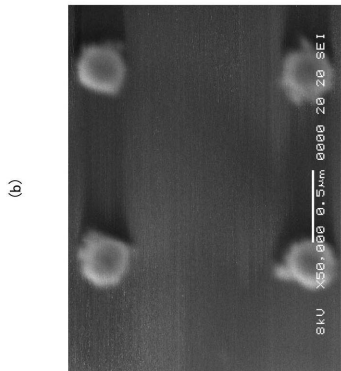
【図1】

図1



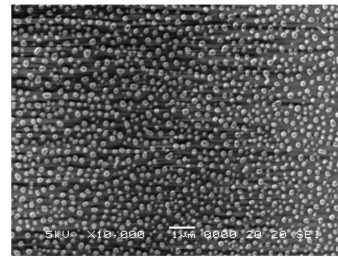
【図6】

図6



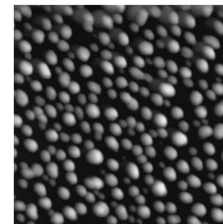
【図9】

図9



【図10】

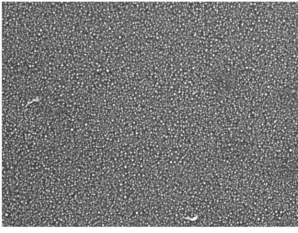
図10



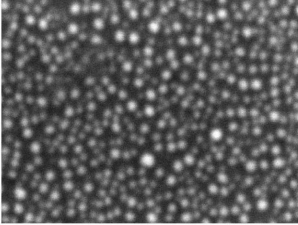
【 図 1 3 】

図13

(a)

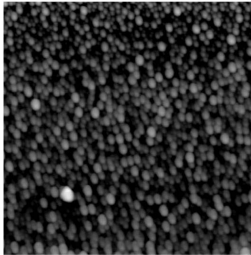


(b)



【 図 1 4 】

図14



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-139540(JP,A)
特開2004-279359(JP,A)
米国特許出願公開第2005/0244977(US,A1)
特開平05-142605(JP,A)
Fukuura, T. et al., Long Range Enhancement of Molecular Fluorescence by Closely Packed
Submicro-scale ag Islands, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 日本, 2009年, Vol.7, p.653-
659

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 14/00 - 14/58
H01L 51/50