

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133778 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/22 (2006.01) *H01L 33/44* (2010.01)
B82Y 20/00 (2011.01) *H01L 51/50* (2006.01)
H01L 31/052 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058599
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-079476 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
特願 2011-245337 2011 年 11 月 9 日(09.11.2011) JP
特願 2012-018647 2012 年 1 月 31 日(31.01.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福浦 知浩 (FUKUURA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒7920015 愛媛県新

居浜市大江町 1 番 1 号 住友化学株式会社内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (Fukami Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

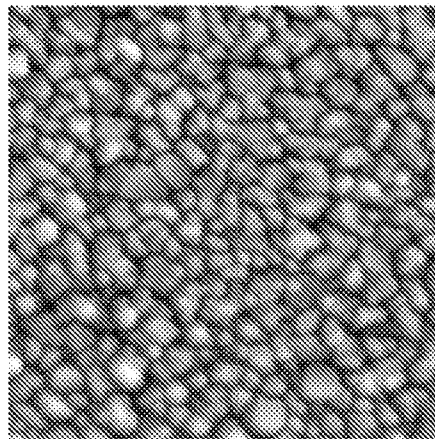
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: METAL PARTICLE ASSEMBLY

(54) 発明の名称: 金属系粒子集合体

[図2]



(57) Abstract: Provided is a metal particle assembly comprising at least 30 metal particles two-dimensionally disposed spaced from each other, wherein the average particle size of the metal particles is in the range of 200-1600 nm, the average height of the metal particles is in the range of 55-500 nm, the aspect ratio defined as the ratio of the average particle size to the average height being in the range of 1-8, and in the light absorption spectrum in the visible light region, the light absorption in the peak wavelength of the peak that is furthest to the long wavelength side is higher than that of a predetermined reference metal particle assembly in a comparison with the same number of metal particles. The metal particle assembly exhibits extremely strong plasmon resonance.

(57) 要約: 30 個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体であって、該金属系粒子は、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、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 の範囲内にあり、可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が、同じ金属系粒子数での比較において、所定の参照金属系粒子集合体よりも高い金属系粒子集合体が提供される。この金属系粒子集合体は、極めて強いプラズモン共鳴を示す。



WO 2012/133778 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：金属系粒子集合体

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（ライトエミッティングダイオード）素子など）の発光効率向上や光電変換素子（太陽電池素子）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に関する。

背景技術

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

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

[0004] たとえば特開２００７－１３９５４０号公報（特許文献１）、特開平０８－２７１４３１号公報（特許文献２）および国際公開第２００５／０３３３３５号（特許文献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、T. Fukuura and M. Kawasaki, "Long Range Enhancement of Molecular Fluorescence by Closely Packed Submicro-scale Ag Islands", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2009, 7, 653（非特許文献１）には、銀ナノ粒子による局在プラズモン共鳴に関する研究が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開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. Kawasaki, "Long Range Enhancement of Molecular Fluorescence by Closely Packed Submicro-scale Ag Islands", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2009, 7, 653

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来のプラズモン材料（銀ナノ粒子等）の局在プラズモン共鳴による増強効果はかなり弱いものであり、これをたとえば発光素子に適用しても、満足のいく発光増強は得られなかった。

[0008] そこで本発明の目的は、極めて強いプラズモン共鳴を示す新規なプラズモン材料（プラズモニックマテリアル）を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記特許文献1（段落0010～0011）では、局在プラズモン共鳴による発光増強と金属ナノ粒子の粒径との関係についての理論的な説明がなされており、これによれば、粒径が約500nmの真球状の銀粒子を用いる場合、理論上、発光効率 ϕ はおよそ1となるものの、実際にはこのような銀粒子は発光増強作用をほとんど示さない。このような大型銀粒子が発光増強作用をほとんど示さないのは、銀粒子中の表面自由電子があまりにも多いために、一般的なナノ粒子（比較的小粒径のナノ粒子）で見られる双極子型の局在プラズモンが生起し難いためであると推測される。しかしながら、大型ナノ粒子が内包する極めて多数の表面自由電子を有効にプラズモンとして励起

することができれば、プラズモンによる増強効果を飛躍的に向上できると考えられる。

[0010] 本発明者は、鋭意研究の結果、特定の形状を有する大型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金属系粒子集合体が、極めて強いプラズモン共鳴を示し得ることを見出した。

[0011] すなわち本発明は以下のものを含む。

[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る粒子集合体であって、

前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にあり、

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

[0012] [2] 金属系粒子集合体を構成する前記金属系粒子は、前記アスペクト比が1を超える扁平状の粒子である[1]に記載の金属系粒子集合体。

[0013] [3] 金属系粒子集合体を構成する前記金属系粒子は、銀からなる[1]または[2]に記載の金属系粒子集合体。

[0014] [4] 金属系粒子集合体を構成する前記金属系粒子は、その隣り合う金属系粒子との間に関して非導電性である[1]～[3]のいずれかに記載の金属系粒子集合体。

[0015] [5] 基板と、前記基板上に積層される[1]～[4]のいずれかに記載の金属系粒子集合体からなる膜とを備える金属系粒子集合体膜積層基板。

[0016] [6] 可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるピークが350～550nmの範囲内に極大波長を有する[5]に記載の金属系粒子集合体膜積層基板。

- [0017] [7] 可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が1以上である[5]または[6]に記載の金属系粒子集合体膜積層基板。
- [0018] [8] 前記膜を構成するそれぞれの金属系粒子の表面を覆う絶縁層をさらに備える[5]～[7]のいずれかに記載の金属系粒子集合体膜積層基板。
- [0019] [9] 10nm以上の厚みを有する光吸収層と、[1]～[4]のいずれかに記載の金属系粒子集合体または[5]～[8]のいずれかに記載の金属系粒子集合体膜積層基板とを備える光学素子。
- [0020] [10] 10nm以上の厚みを有する発光層と、[1]～[4]のいずれかに記載の金属系粒子集合体または[5]～[8]のいずれかに記載の金属系粒子集合体膜積層基板とを備える光学素子。
- [0021] 本明細書では、基板上に積層された金属系粒子集合体を金属系粒子集合体膜積層基板と称する。また、本明細書において光吸収層とは、たとえば光電変換素子（太陽電池素子）の活性層である光吸収層および発光素子の活性層である発光層を含む概念である。

発明の効果

- [0022] 本発明の金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板は、従来のプラズモン材料と比較して、極めて強いプラズモン共鳴を示す。かかる本発明の金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板は、発光素子、光電変換素子（太陽電池素子）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。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]実施例1で得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体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膜積層基板における金属系粒子集

合体膜のA F M画像である。

[図3]実施例2で得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体膜を直上から見たときのS E M画像（1 0 0 0 0倍および5 0 0 0 0倍スケール）である。

[図4]実施例2で得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体膜のA F M画像である。

[図5]実施例1および比較例1～2で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の吸光スペクトルである。

[図6]実施例2で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の吸光スペクトルである。

[図7]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8]参照金属系粒子集合体膜積層基板における参照金属系粒子集合体膜を直上から見たときのS E M画像（2 0 0 0 0倍および5 0 0 0 0倍スケール）である。

[図9]顕微鏡の対物レンズ（1 0 0倍）を用いた吸光スペクトル測定方法を説明する図である。

[図10]顕微鏡の対物レンズ（1 0 0倍）を用いた方法により測定された実施例1で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の吸光スペクトルである。

[図11]顕微鏡の対物レンズ（1 0 0倍）を用いた方法により測定された実施例2で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の吸光スペクトルである。

[図12]比較例3－1で得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体膜を直上から見たときのS E M画像（1 0 0 0 0倍スケール）である。

[図13]比較例3－1で得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体膜のA F M画像である。

[図14]実施例3－1および比較例3－1で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の、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15]比較例3－1で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の、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16]比較例９－１で得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体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17]比較例９－１で得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体膜のAFM画像である。

[図18]比較例９－１で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の吸光スペクトルである。

[図19]図１９（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１９（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20]実施例３－１～３－６の光励起発光素子における発光増強効果と、比較例３－１～３－６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21]実施例４－１～４－５の光励起発光素子における発光増強効果と、比較例５－１～５－５および比較例９－１～９－５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。

[図22]実施例５－１～５－３の光励起発光素子における発光増強効果と、比較例７－１～７－３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

[0024] <金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板>

本発明の金属系粒子集合体は、３０個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体である。該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、平均高さに対する平均粒径の比で定義されるアスペクト比が１～８の範囲内とされる。本発明の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、それが有する平均粒径と同じ粒径、それが

有する平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体よりも、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。また、本発明の金属系粒子集合体膜積層基板は、上記金属系粒子集合体を基板上に積層（担持）させてなるものである。

[0025] 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と「同じ」であるとは、平均粒径の差が $\pm 5 \text{ nm}$ の範囲内であり、平均高さの差が $\pm 10 \text{ nm}$ の範囲内であることをいう。

[0026] 一般にプラズモン材料は、吸光光度法で吸光スペクトルを測定したとき、紫外～可視領域におけるピークとしてプラズモン共鳴ピーク（以下、プラズモンピークともいう）が観測され、このプラズモンピークの極大波長における吸光度値の大小から、そのプラズモン材料のプラズモン共鳴の強さを略式に評価することが可能である。本発明のプラズモン材料（金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板）は、かかるプラズモンピークである可視光領域において最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が、金属系粒子が何らの粒子間相互作用もなく単に集合した集合体とみなすことができる上記参照金属系粒子集合体よりも大きいことを特徴としており、このような本発明のプラズモン材料は、従来と比較して極めて強いプラズモン共鳴を示すことができる。本発明のプラズモン材料が示す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。

[0027] 吸光度に係る上記特徴を具備するために本発明のプラズモン材料では、金属系粒子集合体を構成する金属系粒子のサイズ、形状、金属系粒子間の平均距離が重要となる。この点について後で詳述するが、金属系粒子のサイズ、形状、および／または金属系粒子間の平均距離の制御により、吸光度に係る上記特徴を発現させることができる。

[0028] 金属系粒子集合体の吸光スペクトルは、吸光光度法によって、ガラス基板

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

$$\text{吸光度} = -\lg_{10} (I / I_0)$$

で表される。

[0029] ただし、ある金属系粒子集合体と参照金属系粒子集合体との間で最も長波長側にあるピークの極大波長や該極大波長における吸光度を比較する場合には、両者について、顕微鏡（N i k o n 社製「OPTIPHOT-88」と分光光度計（大塚電子社製「MCPD-3000」）とを用い、測定視野を絞って吸光スペクトル測定を行う。

[0030] 参照金属系粒子集合体は、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 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内となるように配置した金属系粒子集合体であって、ガラス基板に積層した状態で、上記の顕微鏡を利用した吸光スペクトル測定を行い得る程度の大きさを有するものである。

[0031] 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。

[0032] 本発明の金属系粒子集合体は、これを基板（ガラス基板）上に積層した状態で（すなわち、金属系粒子集合体膜積層ガラス基板として）吸光光度法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。

[0033] 本発明のプラズモン材料（金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板）は、その金属系粒子集合体が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、プラズモン共鳴に関し、次のような特筆すべき特徴をも有し得る。

[0034] （1）プラズモン共鳴の作用範囲（プラズモンによる増強効果の及ぶ範囲）を著しく伸長することができる。すなわち、30個以上の所定形状の金属系粒子を二次元的に配置した本発明のプラズモン材料においては、個々の金属系粒子の相互作用により、プラズモン共鳴の作用範囲を著しく伸長することができる。このような伸長作用もまた、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。

[0035] ここで、金属ナノ粒子による発光増強作用に関して述べると、かか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。

[0036] 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、従来、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にすることが必要であり、それは概ね1 nm～10 nmであった。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）。

[0037] 実際、従来のプラズモン材料では、上記1 nm～10 nm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10 nm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った。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10 nm以下とされている。

[0038] 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10 nm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。

[0039] これに対し、本発明によれば、従来では概ねフェルスター距離の範囲内（約10 nm以下）に限定されていたプラズモン共鳴の作用範囲を、たとえば数百 nm 程度まで伸長することが可能である。

[0040] 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）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。

[0041] 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、本発明によれば、活性層から、たとえば 10 nm、さらには数十 nm（たとえば 20 nm）、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があった。

[0042] （２）金属系粒子の平均粒径および粒子間の平均距離に依存して、プラズモンピークの極大波長が特異なシフトを示す。具体的には、粒子間の平均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粒子間の平均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。

[0043] 上記のような特異なブルーシフトもまた、本発明の金属系粒子集合体が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おり、かつこれに伴って、金属系粒子の局在プラズモン間の相互作用が生じていることによるものと考えられる。本発明の金属系粒子集合体（ガラス基板上に積層した状態）は、金属系粒子の形状や粒子間の距離に応じて、吸光光度法によって測定される可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるプラズモンピークが、たとえば350～550 nmの波長領域に極大波長を示し得る。また、本発明の金属系粒子集合体は、金属系粒子が十分に長い粒子間距離（たとえば1 μ m）を置いて配置される場合と比較して、典型的には30～500 nm程度（たとえば30～250 nm）のブルーシフトが生じている。

[0044] 従来の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本発明のプラズモン材料は、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本発明のプラズモン材料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）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。

[0045] 以下、本発明の金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板についてさらに詳細に説明する。

[0046] 金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板を構成する金属系粒子は、ナノ粒子またはその集合体としたときに、吸光光度法による吸光スペ

クトル測定において、紫外～可視領域にプラズモンピークを有する材料からなる限り特に限定されず、たとえば、金、銀、銅、白金、パラジウム等の貴金属や、アルミニウム、タンタル等の金属；該貴金属または金属を含有する合金；該貴金属または金属を含む金属化合物（金属酸化物や金属塩など）を挙げることができる。これらのなかでも、金、銀、銅、白金、パラジウム等の貴金属が好ましく、安価で、吸収が小さい（可視光波長において誘電関数の虚部が小さい）ことから銀であることがより好ましい。

[0047] 金属系粒子の平均粒径は200～1600nmの範囲内であり、吸光度に係る上記特徴（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のそれよりも大きいという特徴）、さらには上記（1）～（2）の特徴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。このように、比較的大型の金属系粒子を用いることが本発明においては極めて肝要であり、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を可能とする。

[0048] ここでいう金属系粒子の平均粒径とは、二次元的に金属系粒子が配置された金属系粒子集合体（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。

[0049] 金属系粒子の平均高さは55～500nmの範囲内であり、吸光度に係る上記特徴、さらには上記（1）～（2）の特徴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（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。

[0050] 金属系粒子のアスペクト比は1～8の範囲内であり、吸光度に係る上記特徴、さらには上記（1）～（2）の特徴を効果的に得るために、好ましくは2～8、より好ましくは2.5～8の範囲内である。金属系粒子のアスペクト比は、上記平均高さに対する上記平均粒径の比（平均粒径／平均高さ）で定義される。金属系粒子は真球状であってもよいが、アスペクト比が1を超える扁平形状を有していることが好ましい。

[0051] 金属系粒子は、効果の高いプラズモンを励起する観点から、その表面が滑らかな曲面からなることが好ましく、とりわけ表面が滑らかな曲面からなる扁平形状を有していることがより好ましいが、表面に微小な凹凸（粗さ）を幾分含んでいてもよく、このような意味において金属系粒子は不定形であってもよい。

[0052] 吸光度に係る上記特徴が効果的に得られることから、金属系粒子集合体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のそれよりも大きくなりやすくなる。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（膜）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、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。

[0053] 本発明の金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板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（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、吸光度に係る上記特徴、さらには上記(1)～(2)の特徴を効果的に発現させることができる。平均粒子間距離が1nm未満であると、粒子間でデクスター機構に基づく電子移動が生じ、局在プラズモンの失活の点で不利となる。

[0054] ここでいう平均粒子間距離とは、二次元的に金属系粒子が配置された金属系粒子集合体(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。

[0055] 金属系粒子集合体(膜)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、吸光度に係る上記特徴、さらには上記(1)～(2)の特徴を効果的に発現させることができる。

[0056] 金属系粒子集合体または金属系粒子集合体膜積層基板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。

[0057] 金属系粒子集合体(膜)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。

[0058] 本発明の金属系粒子集合体において、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、金属系粒子間には確実に離間されており、金属系粒子間には導電性物質が介在されないことが好ましい。

[0059] 本発明の金属系粒子集合体膜積層基板に用いられる基板は、金属系粒子集合体膜の非導電性を確保する観点から、非導電性基板を用いることが好ましい。非導電性基板としては、ガラス、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、光学的に透明な基板を用いることが好ましい。

[0060] 金属系粒子集合体膜積層基板は、各金属系粒子の表面を覆う絶縁層をさらに備えることが好ましい。このような絶縁層は、上述した金属系粒子集合体膜の非導電性（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、次の理由から、当該積層基板を光学素子に適用するうえでも好ましいものである。すなわち、電気エネルギー駆動の発光素子のような光学素子では、これを構成する各層に電流が流れるが、金属系粒子集合体膜に電流が流れてしまうと、プラズモン共鳴による発光増強効果が十分に得られないおそれがある。金属系粒子集合体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。

[0061] 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、スピノングラス（ SOG ；たとえば有機シロキサン材料を含有するもの）のほか、 SiO_2 や Si_3N_4 などを用いることができる。絶縁層の厚みは、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。

[0062] 本発明のプラズモン材料(金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板)は、発光素子、光電変換素子(太陽電池素子)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。本発明のプラズモン材料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。上述のように、本発明のプラズモン材料は、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、10 nm以上、さらには20 nm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。また上述のように、たとえば10 nm、さらには数十 nm(たとえば20 nm)、なおさらには数百 nm以上離れた位置に配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。

[0063] 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100 nm以下であり、より好ましくは20 nm以下であり、さらに好ましくは10 nm以下である。

[0064] 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、金属系粒子集合体膜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。金属系粒子集合体膜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。

[0065] 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ピングしてなるもの、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。

[0066] １）の発光層は、色素分子含有液をスピンコートした後、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。

[0067] 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ンコートした後、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。

[0068] ３）の発光層は、スピンコート法、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； Alq_3 〕、ビス（ベンゾキノリノラト）ベリリウム錯体〔 $Bebq$ 〕などを含む。

[0069] ４）の発光層は、スピンコート法など、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*－フェニレンビレン）、ポリアルキルチオフェンのような π 共役系高分子などを含む。

[0070] ＜金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板の製造方法＞

本発明のプラズモン材料（金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板）は、次のような方法によって作製することができる。

[0071] （１）基板上において微小な種（seed）から金属系粒子を成長させていくボトムアップ法、

(2) 所定の形状を有する金属系粒子を所定の厚みを有する両親媒性材料からなる保護層で被覆した後、LB (Langmuir Blodgett) 膜法により、これを基板上にフィルム化する方法、

(3) その他、蒸着またはスパッタリングにより作製した薄膜を後処理する方法、レジスト加工、エッチング加工、金属系粒子が分散された分散液を用いたキャスト法など。

[0072] 上記方法(1)においては、所定温度に調整された基板上に、極めて低速で金属系粒子を成長させる工程(以下、粒子成長工程ともいう。)を含むことが肝要である。かかる粒子成長工程を含む製造方法によれば、30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されており、該金属系粒子が、所定範囲内の形状(平均粒径200~1600nm、平均高さ55~500nmおよびアスペクト比1~8)、さらに好ましくは所定範囲内の平均粒子間距離(1~150nm)を有する金属系粒子集合体の層(薄膜)を制御良く得ることができる。

[0073] 粒子成長工程において、基板上に金属系粒子を成長させる速度は、平均高さ成長速度で1nm/分未満であることが好ましく、0.5nm/分以下であることがより好ましい。ここでいう平均高さ成長速度とは、平均堆積速度または金属系粒子の平均厚み成長速度とも呼ぶことができ、下記式：

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

[0074] 粒子成長工程における基板の温度は、好ましくは100~450℃の範囲内、より好ましくは200~450℃、さらに好ましくは250~350℃、特に好ましくは300℃またはその近傍(300℃±10℃程度)である。

[0075] 100~450℃の範囲内に温度調整された基板上に、1nm/分未満の平均高さ成長速度で金属系粒子を成長させる粒子成長工程を含む製造方法では、粒子成長初期において、供給された金属系材料からなる島状構造物が複数形成され、この島状構造物が、さらなる金属系材料の供給を受けて大きく

成長しながら、周囲の島状構造物と合体していき、その結果、個々の金属系粒子が互いに完全に分離されていながらも、比較的粒径の大きい粒子が密に配置された金属系粒子集合体層が形成される。したがって、所定範囲内の形状（平均粒径、平均高さおよびアスペクト比）、さらに好ましくは所定範囲内の平均粒子間距離を有するように制御された金属系粒子からなる金属系粒子集合体層を製造することが可能となる。

[0076] 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。

[0077] さらに、上記粒子成長工程を含む製造方法によれば、粒子成長工程における基板温度および平均高さ成長速度以外の諸条件を比較的自由に選択できることから、所望のサイズの基板上に所望のサイズの金属系粒子集合体層を効率的に形成できるという利点もある。

[0078] 平均高さ成長速度が 1 nm/分 以上である場合や、基板温度が 100°C 未満または 450°C 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）。

[0079] 金属系粒子を成長させる際の圧力（装置チャンバ内の圧力）は、粒子成長可能な圧力である限り特に制限されないが、通常、大気圧未満である。圧力の下限は特に制限されないが、平均高さ成長速度を上記範囲内に調整し易いことから、好ましくは 6 Pa 以上、より好ましくは 10 Pa 以上、さらに好ましくは 30 Pa 以上である。

[0080] 基板上に金属系粒子を成長させる具体的方法は、 1 nm/分 未満の平均高さ成長速度で粒子成長できる方法である限り特に制限されないが、スパッタリング法、真空蒸着等の蒸着法を挙げることができる。スパッタリング法の

なかでも、比較的簡便に金属系粒子集合体層を成長させることができ、かつ、 $1\text{ nm}/\text{分}$ 未満の平均高さ成長速度を維持しやすいことから、直流（DC）スパッタリング法を用いることが好ましい。スパッタリング方式は特に制限されず、イオンガンやプラズマ放電で発生したアルゴンイオンを電界で加速してターゲットに照射する直流アルゴンイオンスパッタリング法などを用いることができる。スパッタリング法における電流値、電圧値、基板・ターゲット間距離等の他の諸条件は、 $1\text{ nm}/\text{分}$ 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。

- [0081] なお、所定範囲内の形状（平均粒径、平均高さおよびアスペクト比）、さらに好ましくは所定範囲内の平均粒子間距離を有する金属系粒子からなる金属系粒子集合体層を制御良く得るためには、粒子成長工程において平均高さ成長速度を $1\text{ nm}/\text{分}$ 未満とすることに加えて、平均粒径成長速度を 5 nm 未満とすることが好ましいが、平均高さ成長速度が $1\text{ nm}/\text{分}$ 未満である場合、通常、平均粒径成長速度は 5 nm 未満となる。平均粒径成長速度は、より好ましくは $1\text{ nm}/\text{分}$ 以下である。平均粒径成長速度とは、下記式：

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

- [0082] 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。

- [0083] 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。

- [0084] 金属系粒子を成長させる基板表面は、できるだけ平滑であることが好ましく、とりわけ、原子レベルで平滑であることがより好ましい。基板表面が平滑であるほど、基板から受け取った熱エネルギーにより、成長中の金属系粒子が別の周囲の隣接金属系粒子と合体成長しやすくなるため、より大きなサイズの金属系粒子からなる膜が得られやすい傾向にある。

実施例

- [0085] 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。

- [0086] [金属系粒子集合体および金属系粒子集合体膜積層基板の作製]

<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りと成長させ、基板表面の全面に金属系粒子集合体の薄膜を形成して、金属系粒子集合体層積層基板を得た。

- [0087] 使用ガス：アルゴン、
チャンバ内圧力（スパッタガス圧）：10 Pa、
基板・ターゲット間距離：100 mm、
スパッタ電力：4 W、
平均粒径成長速度（平均粒径／スパッタ時間）：0.9 nm／分、
平均高さ成長速度（＝平均堆積速度＝平均高さ／スパッタ時間）：0.25 nm／分、
基板温度：300℃、
基板サイズおよび形状：一辺が5 cmの正方形。

[0088] 図1は、得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体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膜積層基板における金属系粒子集合体膜を示す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 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ である。

[0089] 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335nm、平均粒子間距離は16.7nm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96.2nm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／ μm^2 ）の銀粒子を有することがわかる。

[0090] また、得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体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。

[0091] <実施例2>

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2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攪拌し、銀ナノ粒子塗工液を調製した。

[0092] 次に、表面をアセトン拭きした1mm厚のソーダガラス基板上に上記銀ナノ粒子塗工液を1000rpmでスピコートした後、そのまま大気中で1分間放置し、その後550℃の電気炉内で40秒間焼成した。次いで、形成

された銀ナノ粒子層上に再度、上記銀ナノ粒子塗工液を1000rpmでスピコートした後、そのまま大気中で1分間放置し、その後550℃の電気炉内で40秒間焼成して、金属系粒子集合体膜積層基板を得た。

[0093] 図3は、得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体膜を直上から見たときのSEM画像である。図3(a)は10000倍スケールの拡大像であり、図3(b)は50000倍スケールの拡大像である。また図4は、得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体膜を示すAFM画像である。図4に示される画像のサイズは5 μ m $\times$ 5 μ mである。

[0094] 図3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293nm、平均粒子間距離は107.8nmと求められた。また図4に示されるAFM画像より、平均高さは93.0nmと求められた。これらより銀粒子のアスペクト比（平均粒径／平均高さ）は3.15と算出され、また、取得した画像からも銀粒子は扁平形状を有していることがわかる。さらにSEM画像より、本実施例の金属系粒子集合体は、約 3.13×10^{10} 個（約12.5個／ μ m²）の銀粒子を有することがわかる。

[0095] また、得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体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。

[0096] <比較例1および2>

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

び平均粒子間距離を有するものであった。

[0097] 〔金属系粒子集合体膜積層基板の吸光スペクトル測定〕

図5は、実施例1および比較例1～2で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の吸光光度法により測定された吸光スペクトルである。非特許文献(K. Lance Kelly, et al., "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment", The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107, 668)に示されているように、実施例1のような扁平形状の銀粒子は、平均粒径が200nmのとき約550nm付近に、平均粒径が300nmのときは650nm付近にプラズモンピークを持つことが一般的である(いずれも銀粒子単独の場合である)。

[0098] 一方、実施例1の金属系粒子集合体膜積層基板は、これを構成する銀粒子の平均粒径が約300nm(335nm)であるにもかかわらず、図5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、かつ上記所定の平均粒子間距離で極めて密に配置されている場合に特徴的なものである。このような現象は、粒子間が近接することにより、それぞれの粒子中に生起したプラズモンによる相互作用の存在によってしか合理的に解釈することは困難である。

[0099] また、プラズモンピークの極大波長は金属系粒子の平均粒径にも依存する。たとえば、比較例1および2では、平均粒径が小さいために実施例1と比較してかなり長波長側にプラズモンピークを有しており、その極大波長は、それぞれ約510nm、約470nmである。

[0100] また実施例1では、可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長における吸光度が約1.9と、比較例1および2に比べて極めて高く、これより実施例1の金属系粒子集合体は、極めて強いプラズモン共鳴を示すことがわかる。

[0101] 図6に、実施例2で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の吸光光度法により測定された吸光スペクトルを示した。可視光領域において最も長波長側にあるプラズモンピークの極大波長は488nmであった。

[0102] なお、図5および図6に示される吸光スペクトルは、金属系粒子集合体膜積層基板の裏面（金属系粒子集合体膜とは反対側）側であって、基板面に垂直な方向から紫外～可視光領域の入射光を照射し、金属系粒子集合体膜側に透過した全方向における透過光の強度 I と、前記金属系粒子集合体膜積層基板の基板と同じ厚み、材質の基板であって、金属系粒子集合体膜が積層されていない基板の面に垂直な方向から先と同じ入射光を照射し、入射面の反対側から透過した全方向における透過光の強度 I_0 を、それぞれ積分球分光光度計を用いて測定することによって得られたものである。縦軸の吸光度は、下記式：

$$\text{吸光度} = -\lg_{10} (I / I_0)$$

で表される。

[0103] [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7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7（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7（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。

[0104] 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7（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1

00上に残存、積層された参照金属系粒子集合体膜積層基板を得た（図7（d））。

[0105] 図8は、得られた参照金属系粒子集合体膜積層基板における参照金属系粒子集合体膜を直上から見たときのSEM画像である。図8（a）は20000倍スケールの拡大像であり、図8（b）は50000倍スケールの拡大像である。図8に示されるSEM画像より、参照金属系粒子集合体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。

[0106] 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膜積層基板の吸光スペクトル測定を行った。具体的には、図9を参照して、金属系粒子集合体膜積層基板500の基板501側（金属系粒子集合体膜502とは反対側）であって、基板面に垂直な方向から可視光領域の入射光を照射した。そして、金属系粒子集合体膜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。

[0107] 分光光度計700には大塚電子社製の紫外可視分光光度計「MC PD-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10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5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膜積層基板の吸光スペクトル測定を行ったところ、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膜積層基板は、参照金属系粒子集合体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。

[0108] 図11は、顕微鏡の対物レンズ（100倍）を用いた測定法による実施例2の金属系粒子集合体膜積層基板の吸光スペクトルである。実施例2の金属系粒子集合体は、比較例3-1の金属系粒子集合体に比べ、金属系粒子の平均粒径が大きいため、実施例2の金属系粒子集合体のプラズモンピークは、比較例3-1に比べて、より長波長側に現れることがミー散乱理論から合理的に推測される。しかし実際には、実施例2の金属系粒子集合体のプラズモンピークは、比較例3-1に比べて、100nm以上も短波長側に現れた。このことから、実施例2の金属系粒子集合体は、プラズモンピークの極大波長がその参照金属系粒子集合体に比べて、30～500nmの範囲で短波長側にシフトしていることが合理的に示唆される。

[0109] 実施例1の金属系粒子集合体膜積層基板は、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10）、参照金属系粒子集合体膜積層基板は0.033であった。実施例1の金属系粒子集合体膜積層基板と参照金属系粒子集合体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膜積層基板の吸光度／被覆率は0.84であった（被覆率3.9%）。

[0110] [光励起発光素子の作製および発光増強の評価]

<実施例3-1>

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膜を形成した。この金属系粒子集合体膜は、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と同じ粒子形状および平均粒子間距離を有するものであった。

[0111] 次に、金属系粒子集合体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、有機系スピオングラス（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。

[0112] ＜実施例3-2＞

実施例3-1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3-1に記載の金属系粒子集合体膜を形成した。その後直ちに、SOG溶液を金属系粒子集合体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上に直接スピコートしたときの厚みとして測定した（以下の実施例、比較例についても同様）。平均厚みが比較的小さい値のときは金属系粒子集合体膜の谷部分にのみ絶縁層が形成され、金属系粒子集合体膜の最表面全体を被覆できないことがある。

[0113] 次に、上記の絶縁層を有する金属系粒子集合体膜の最表面に、実施例3-1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。

[0114] ＜実施例3-3＞

絶縁層の平均厚みを30nmとしたこと以外は実施例3-2と同様にして、発光素子を得た。

[0115] <実施例 3-4>

絶縁層の平均厚みを 80 nm としたこと以外は実施例 3-2 と同様にして、発光素子を得た。

[0116] <実施例 3-5>

絶縁層の平均厚みを 150 nm としたこと以外は実施例 3-2 と同様にして、発光素子を得た。

[0117] <実施例 3-6>

絶縁層の平均厚みを 350 nm としたこと以外は実施例 3-2 と同様にして、発光素子を得た。

[0118] <比較例 3-1>

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。

[0119] 次に、表面をアセトン拭きした 1 mm 厚のソーダガラス基板上に上記銀ナノ粒子塗工液を 1500 rpm でスピコートした後、そのまま大気中で 1 分間放置し、その後 550℃の電気炉内で 5 分間焼成して、金属系粒子集合体膜積層基板を得た。

[0120] 図 12 は、本比較例 3-1 で得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体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 13 は、本比較例 3-1 で得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体膜を示す AFM 画像である。図 13 に示される画像のサイズは 5 μm × 5 μm である。

[0121] 図 12 に示される SEM 画像より、本比較例 3-1 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 278 nm、平均粒子間距離は 195.5 nm と求められた。また図 13 に示される AFM 画像より、平均高さは 99.5 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3-1の金属系粒子集合体は、約 2.18×10^{10} 個（約8.72個／ μm^2 ）の銀粒子を有することがわかる。

[0122] 上記実施例3-1および本比較例3-1で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の、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14に示す。また、本比較例3-1で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の、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15に示す。図15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膜積層基板より小さい。

[0123] また図14から、実施例3-1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3-1の吸光スペクトルのピーク波長に比べブルーシフトしており、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。

[0124] 次に、実施例3-1と同様にして、金属系粒子集合体膜上にクマリン系発光層を形成して、発光素子を得た。

[0125] <比較例3-2>

比較例3-1と同じ方法で、1mm厚のソーダガラス基板上に比較例3-1に記載の金属系粒子集合体膜を形成した。その後直ちに、SOG溶液を金属系粒子集合体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。

[0126] 次に、実施例3-2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。

[0127] <比較例 3-3>

絶縁層の平均厚みを 30 nm としたこと以外は比較例 3-2 と同様にして、発光素子を得た。

[0128] <比較例 3-4>

絶縁層の平均厚みを 80 nm としたこと以外は比較例 3-2 と同様にして、発光素子を得た。

[0129] <比較例 3-5>

絶縁層の平均厚みを 150 nm としたこと以外は比較例 3-2 と同様にして、発光素子を得た。

[0130] <比較例 3-6>

絶縁層の平均厚みを 350 nm としたこと以外は比較例 3-2 と同様にして、発光素子を得た。

[0131] <比較例 4>

金属系粒子集合体膜を形成しないこと以外は実施例 3-1 と同様にして発光素子を得た。

[0132] <実施例 4-1>

実施例 3-1 と同じ方法で、0.5 mm 厚のソーダガラス基板上に実施例 3-1 に記載の金属系粒子集合体膜を形成した。

[0133] 次に、金属系粒子集合体膜上に Alq₃ 発光層用溶液をスピコートして、平均厚み 30 nm 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。

[0134] <実施例 4-2>

実施例 3-2 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膜を形成した後、実施例 4-1 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。

[0135] <実施例 4-3>

絶縁層の平均厚みを 30 nm 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。

[0136] <実施例 4-4>

絶縁層の平均厚みを 80 nm 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。

[0137] <実施例 4-5>

絶縁層の平均厚みを 150 nm 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。

[0138] <比較例 5-1>

比較例 3-1 と同じ方法で、1 mm 厚のソーダガラス基板上に比較例 3-1 に記載の金属系粒子集合体膜を形成した後、実施例 4-1 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。

[0139] <比較例 5-2>

比較例 3-2 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膜を形成した後、実施例 4-1 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。

[0140] <比較例 5-3>

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

[0141] <比較例 5-4>

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

[0142] <比較例 5-5>

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

[0143] <比較例 6>

金属系粒子集合体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。

[0144] <実施例 5-1>

実施例 3-1 と同じ方法で、0.5 mm 厚のソーダガラス基板上に実施例 3-1 に記載の金属系粒子集合体膜を形成した。

[0145] 次に、金属系粒子集合体膜上に 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。

[0146] <実施例 5-2>

実施例 3-2 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 F8BT 発光層を形成して、発光素子を得た。

[0147] <実施例 5-3>

絶縁層の平均厚みを 30 nm 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。

[0148] <比較例 7-1>

比較例 3-1 と同じ方法で、1 mm 厚のソーダガラス基板上に比較例 3-1 に記載の金属系粒子集合体膜を形成した後、実施例 5-1 と同じ方法で平均厚み 30 nm の F8BT 発光層を形成して、発光素子を得た。

[0149] <比較例 7-2>

比較例 3-2 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膜積層基板を形成した後、実施例 5-1 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。

[0150] <比較例 7-3>

絶縁層の平均厚みを 30 nm としたこと以外は比較例 7-2 と同様にして、発光素子を得た。

[0151] <比較例 8>

金属系粒子集合体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。

[0152] <比較例 9-1>

1 mm厚のソーダガラス基板上に、真空蒸着法によって膜厚 13 nm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、金属系粒子集合体膜積層基板を得た。

[0153] 図16は、得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体膜を直上から見たときのSEM画像である。図16(a)は10000倍スケールの拡大像であり、図16(b)は50000倍スケールの拡大像である。また図17は、本比較例9-1で得られた金属系粒子集合体膜積層基板における金属系粒子集合体膜を示すAFM画像である。図17に示される画像のサイズは $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ である。

[0154] 図16に示されるSEM画像より、本比較例9-1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95 nm、平均粒子間距離は35.2 nmと求められた。また図17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。

[0155] 本比較例9-1で得られた金属系粒子集合体膜積層基板の吸光スペクトルを図18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9-1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14に示される実施例3-1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。

[0156] 次に、実施例4-1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。

[0157] <比較例 9-2>

比較例9-1と同じ方法で、1 mm厚のソーダガラス基板上に比較例9-1に記載の金属系粒子集合体膜を形成した。その後直ちに、SOG溶液を金

属系粒子集合体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用いた。その後、実施例4-1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。

[0158] <比較例9-3>

絶縁層の平均厚みを30nmとしたこと以外は比較例9-2と同様にして、発光素子を得た。

[0159] <比較例9-4>

絶縁層の平均厚みを80nmとしたこと以外は比較例9-2と同様にして、発光素子を得た。

[0160] <比較例9-5>

絶縁層の平均厚みを150nmとしたこと以外は比較例9-2と同様にして、発光素子を得た。

[0161] 実施例3-1、3-2、3-3、3-4、3-5、3-6、実施例4-1、4-2、4-3、4-4、4-5、実施例5-1、5-2、5-3、比較例3-1、3-2、3-3、3-4、3-5、3-6、比較例4、比較例5-1、5-2、5-3、5-4、5-5、比較例6、比較例7-1、7-2、7-3、比較例8、比較例9-1、9-2、9-3、9-4、9-5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19(a)および光励起発光素子の断面模式図である図19(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(サウスウォーカー社製 UV-LED 375-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 8（大塚電子社製 MCPD-3000）により検出した。図 19（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。

[0162] 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 3-1、3-2、3-3、3-4、3-5、3-6、および、比較例 3-1、3-2、3-3、3-4、3-5、3-6 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 4 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 20 に示した。

[0163] 実施例 4-1、4-2、4-3、4-4、4-5、比較例 5-1、5-2、5-3、5-4、5-5 および比較例 9-1、9-2、9-3、9-4、9-5 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 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 21 に示した。

[0164] 実施例 5-1、5-2、5-3、および、比較例 7-1、7-2、7-3 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 8 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 22 に示した。

[0165] [有機 EL 素子の作製および発光強度の評価]

<実施例 6>

実施例 1 と同条件で銀粒子を成長させることにより、0.5 mm 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膜を形成した。その後直ちに、スピノンガラス（SOG）溶液を金属系粒子集合体膜上にスピコートして、平均厚み 80 nm 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用いた。

[0166] 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、金属系粒子集合体膜表面から発光層までの平均距離）は122nmである。

[0167] 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。

[0168] <比較例10>

金属系粒子集合体膜を形成しないこと以外は実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。

[0169] 実施例6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6の有機EL素子と同様にして（印加電圧は、実施例6の有機EL素子と同じく15Vである）、比較例10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6の有機EL素子は、比較例10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。

[0170] <実施例7>

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「OCD-T-75500T」をエタノールで希釈したものを用いた。

[0171] 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-AQ1200」を、エタノールを用いて所定濃度に希釈したものを用いた。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、金属系粒子集合体膜表面から発光層までの平均距離)は72nmである。

[0172] 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。

[0173] <比較例11>

金属系粒子集合体膜を形成しないこと以外は実施例7と同様にして有機EL素子を作製した。

[0174] 実施例7の有機EL素子に、ソースメーター(ケースレーインストルメント株式会社製 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1.1 mAに調節したこと以外は実施例7の有機EL素子と同様にして（印加電圧は、実施例7の有機EL素子と同じく11 Vである）、比較例11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7の有機EL素子は、比較例11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。

符号の説明

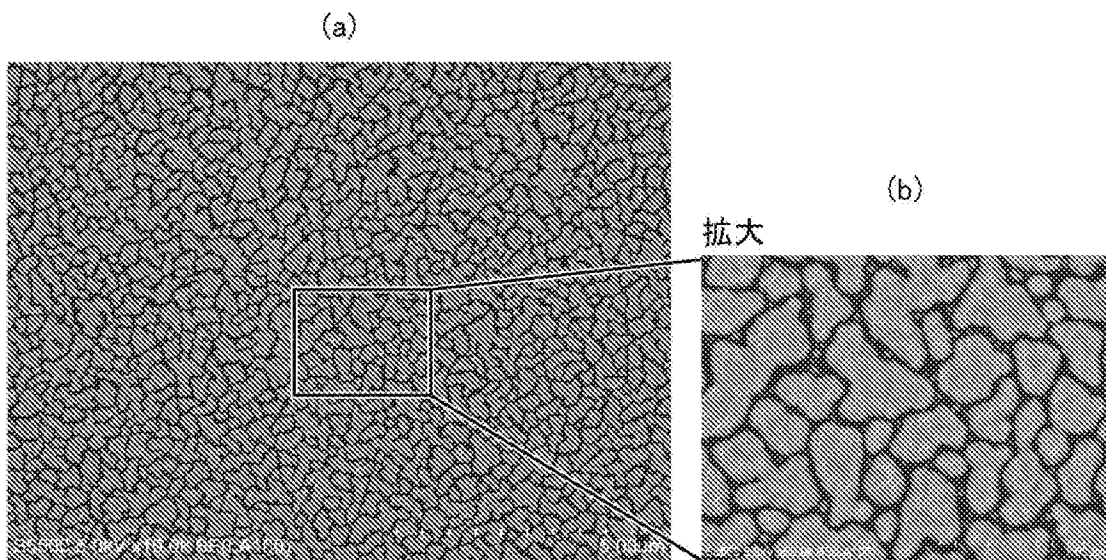
[0175] 1 光励起発光素子、2 発光層、3 励起光、4 励起光源、5, 7 レンズ、7 光励起発光素子からの発光、8 波長カットフィルタ、9 分光測定器、100 ソーダガラス基板、200 金属系粒子集合体膜、201 銀膜、300 絶縁層、400 レジスト、401 円形開口、500 金属系粒子集合体膜積層基板、501 基板、502 金属系粒子集合体膜、600 対物レンズ、700 分光光度計。

請求の範囲

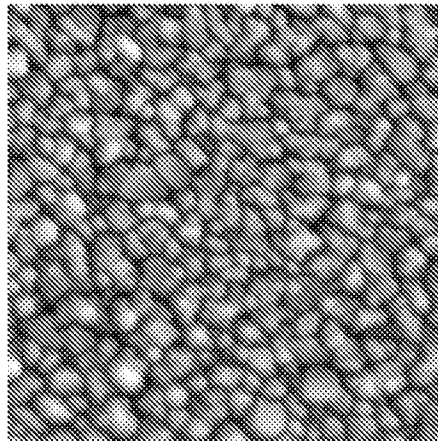
- [請求項1] 30個以上の金属系粒子が互いに離間して二次元的に配置されてなる粒子集合体であって、
- 前記金属系粒子は、その平均粒径が200～1600nmの範囲内、平均高さが55～500nmの範囲内、前記平均高さに対する前記平均粒径の比で定義されるアスペクト比が1～8の範囲内にあり、
- 可視光領域における吸光スペクトルにおいて、前記平均粒径と同じ粒径、前記平均高さと同じ高さおよび同じ材質からなる金属系粒子を、金属系粒子間の距離がすべて1～2μmの範囲内となるように配置した参照金属系粒子集合体よりも、同じ金属系粒子数での比較において、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が高い金属系粒子集合体。
- [請求項2] 金属系粒子集合体を構成する前記金属系粒子は、前記アスペクト比が1を超える扁平状の粒子である請求項1に記載の金属系粒子集合体。
- [請求項3] 金属系粒子集合体を構成する前記金属系粒子は、銀からなる請求項1に記載の金属系粒子集合体。
- [請求項4] 金属系粒子集合体を構成する前記金属系粒子は、その隣り合う金属系粒子との間に関して非導電性である請求項1に記載の金属系粒子集合体。
- [請求項5] 基板と、前記基板上に積層される請求項1に記載の金属系粒子集合体からなる膜とを備える金属系粒子集合体膜積層基板。
- [請求項6] 可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるピークが350～550nmの範囲内に極大波長を有する請求項5に記載の金属系粒子集合体膜積層基板。
- [請求項7] 可視光領域における吸光スペクトルにおいて、最も長波長側にあるピークの極大波長における吸光度が1以上である請求項5に記載の金属系粒子集合体膜積層基板。

- [請求項8] 前記膜を構成するそれぞれの金属系粒子の表面を覆う絶縁層をさらに備える請求項5に記載の金属系粒子集合体膜積層基板。
- [請求項9] 10nm以上の厚みを有する光吸収層と、請求項1に記載の金属系粒子集合体または請求項5に記載の金属系粒子集合体膜積層基板とを備える光学素子。
- [請求項10] 10nm以上の厚みを有する発光層と、請求項1に記載の金属系粒子集合体または請求項5に記載の金属系粒子集合体膜積層基板とを備える光学素子。

[図1]

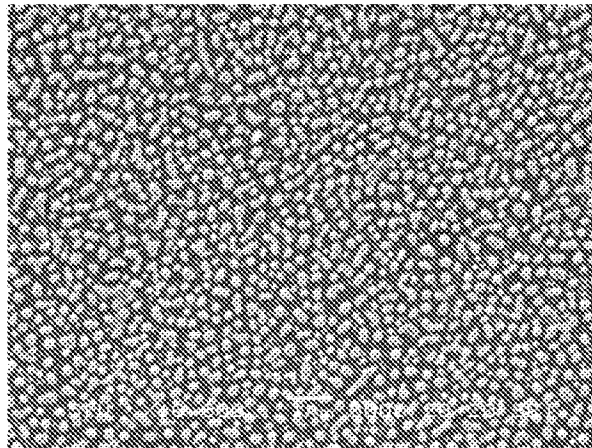


[図2]

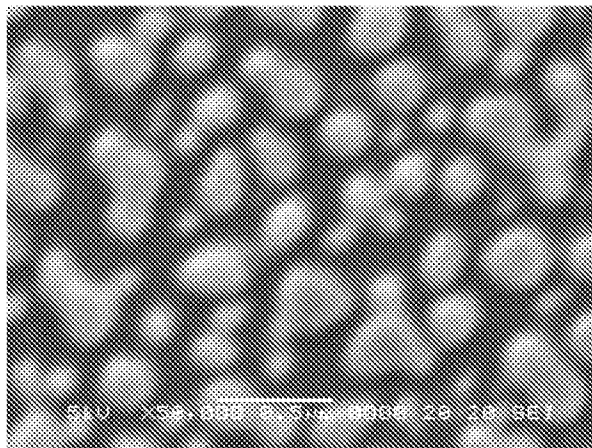


[図3]

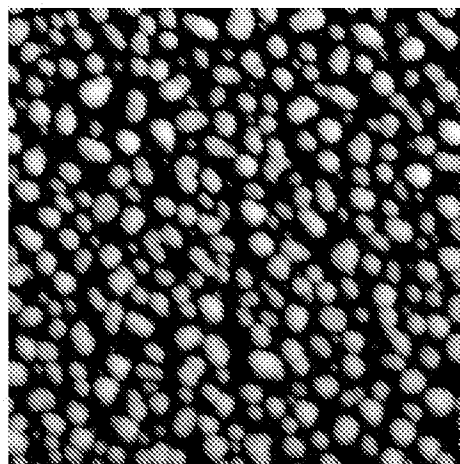
(a)



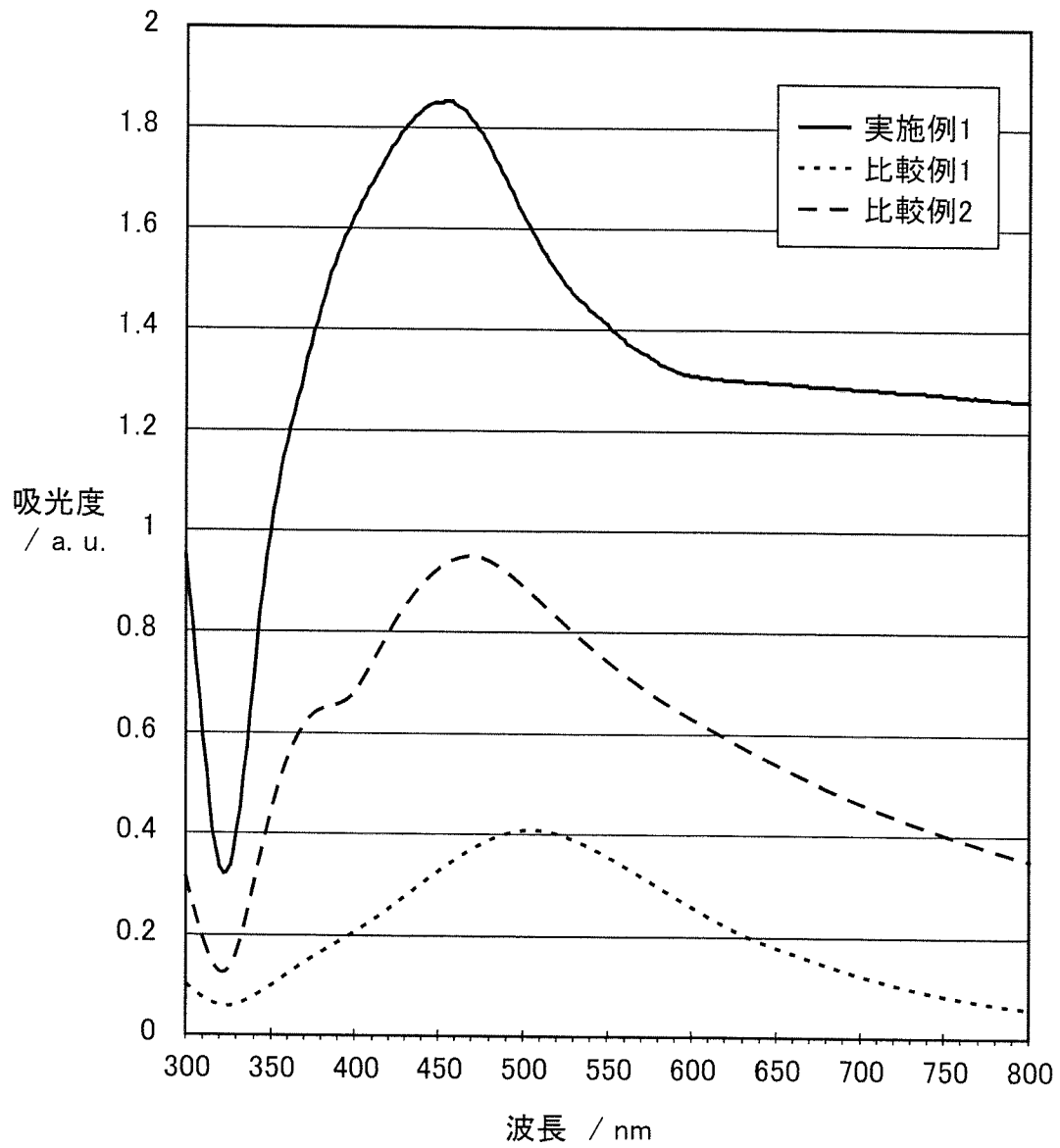
(b)



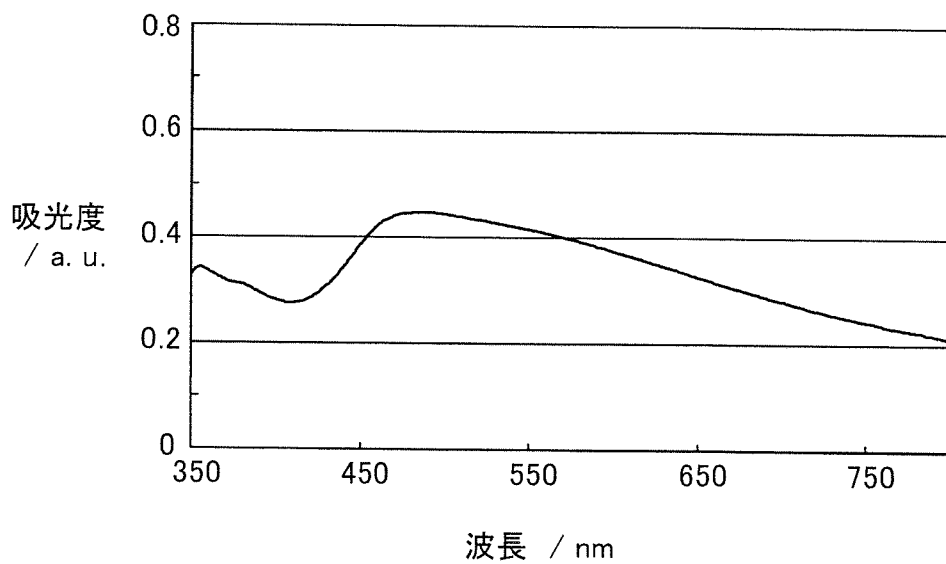
[図4]



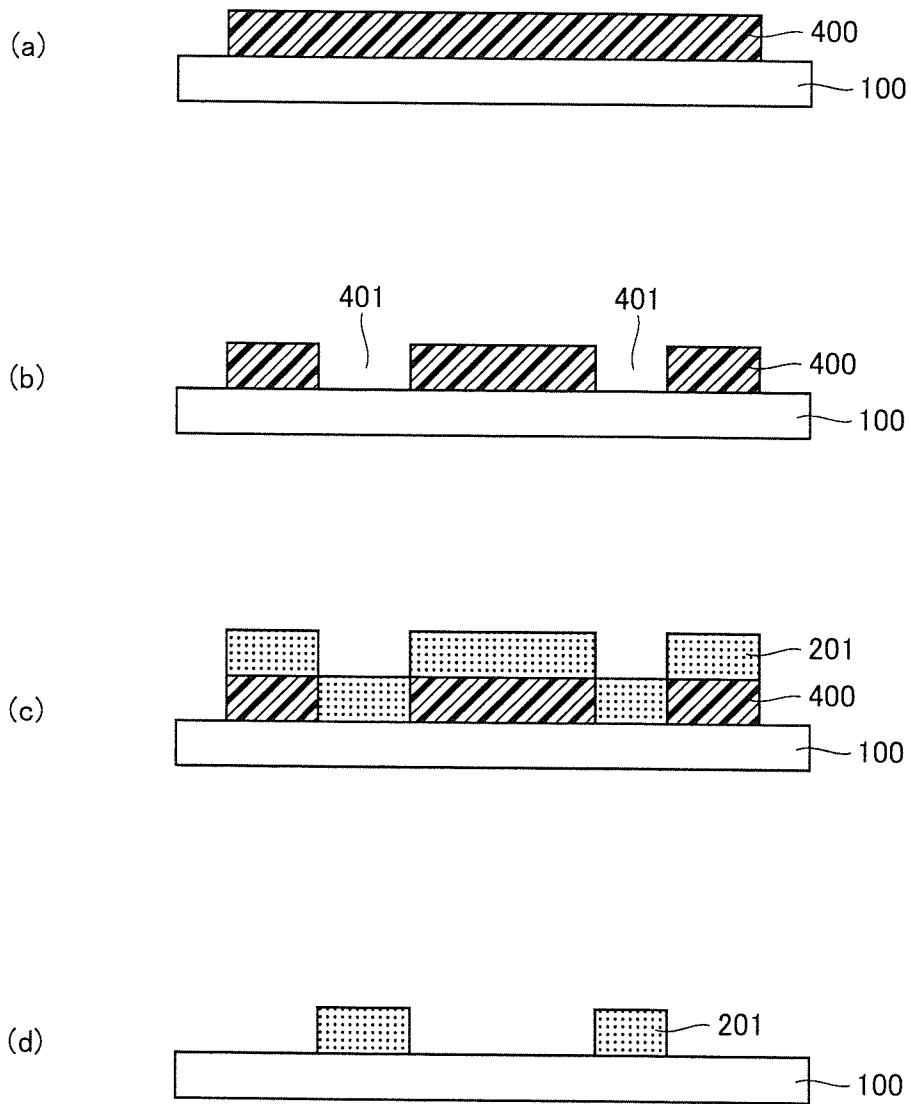
[図5]



[図6]

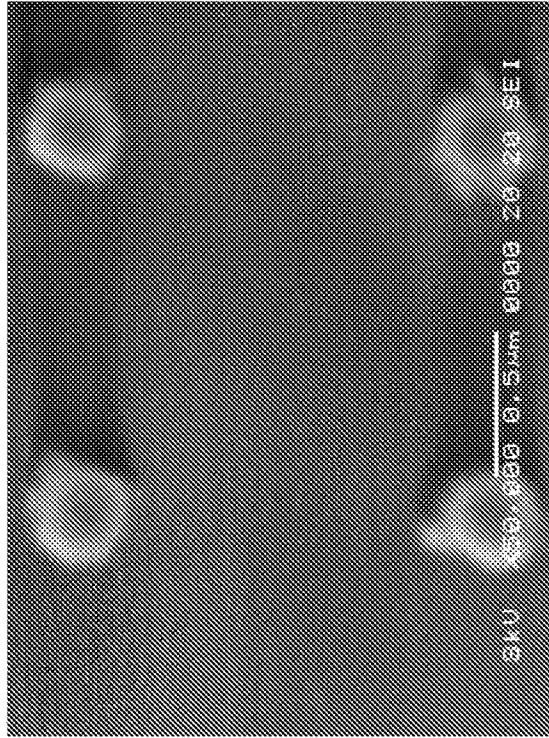


[図7]

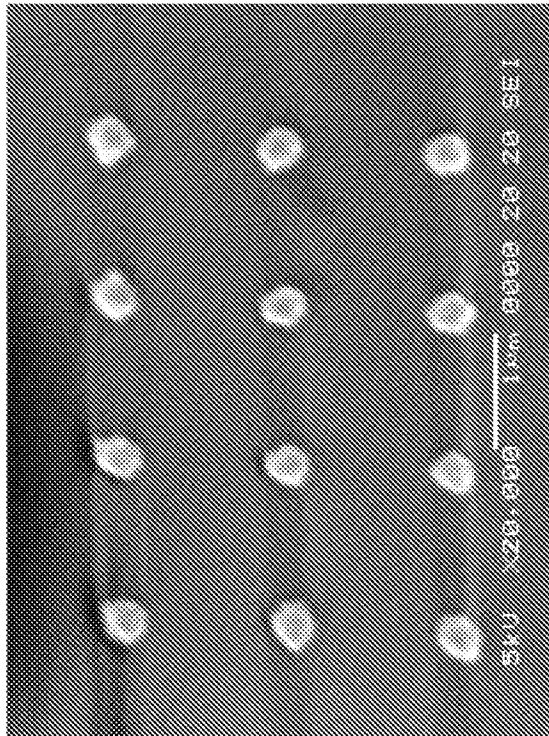


[図8]

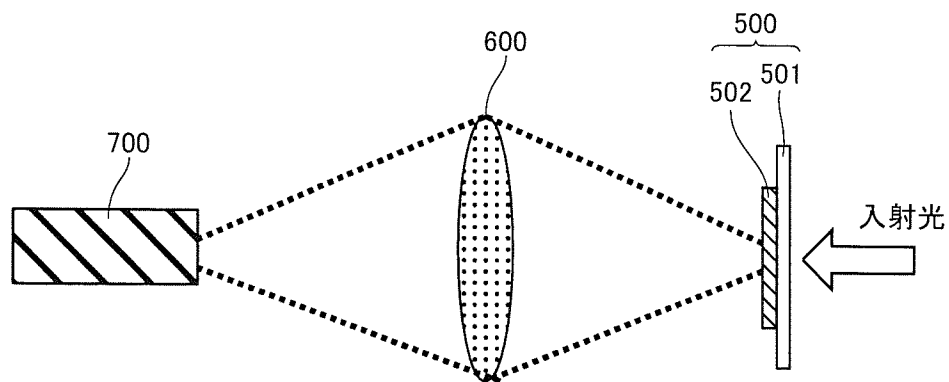
(b)



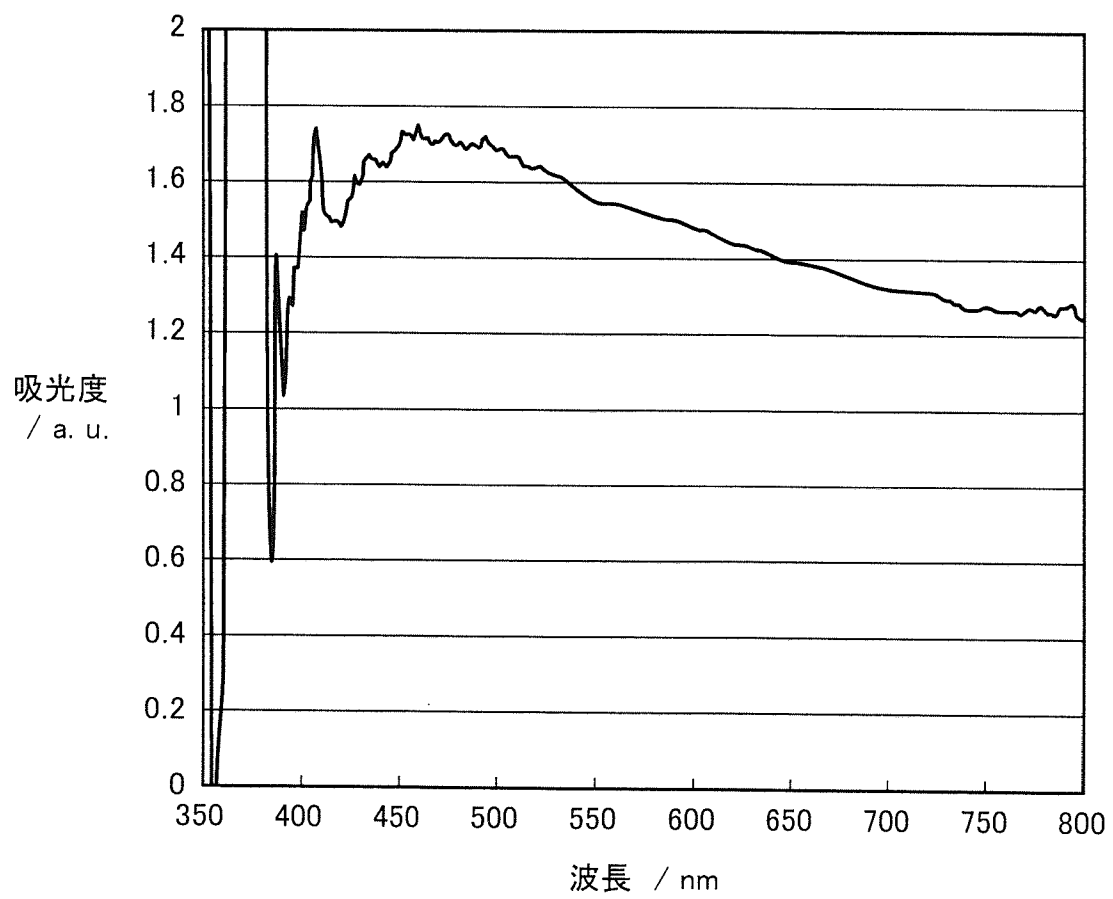
(a)



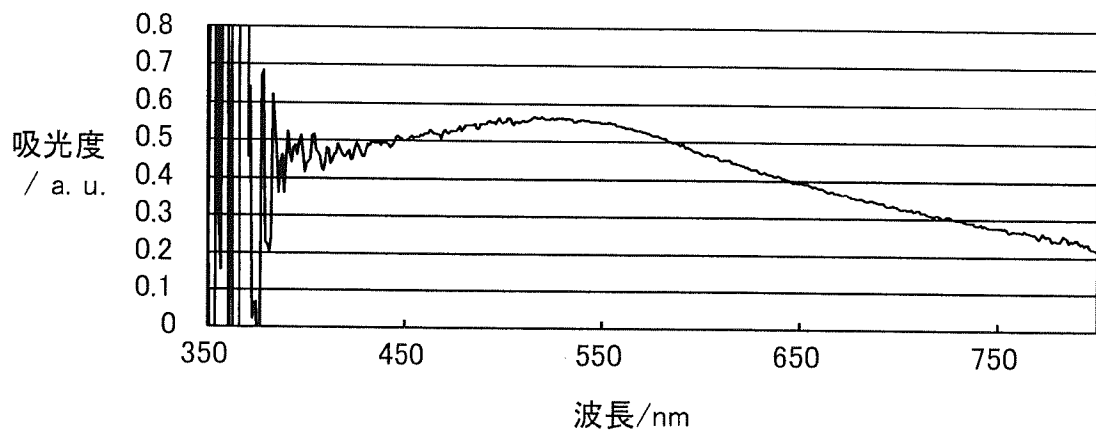
[図9]



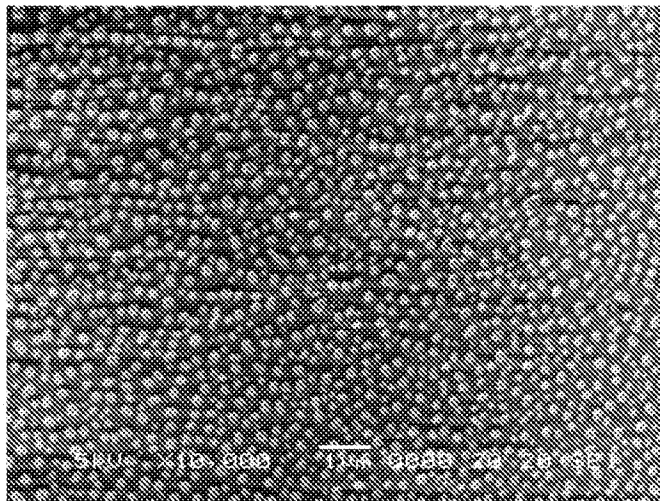
[図10]



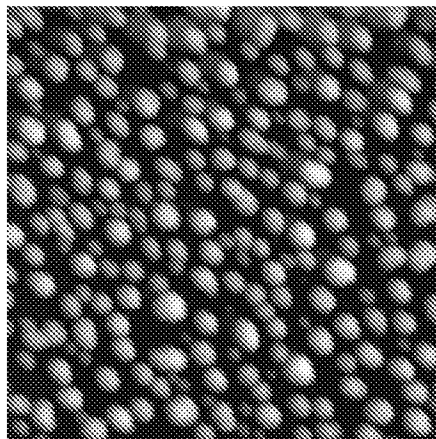
[図11]



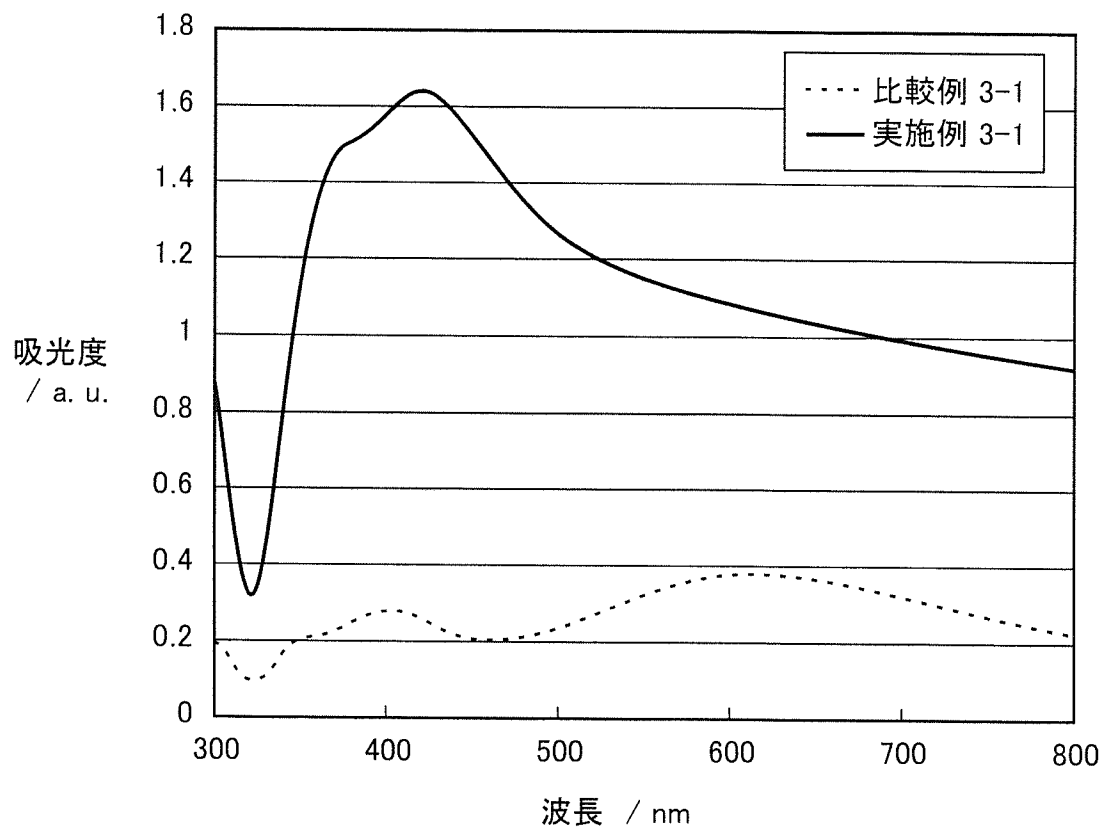
[図12]



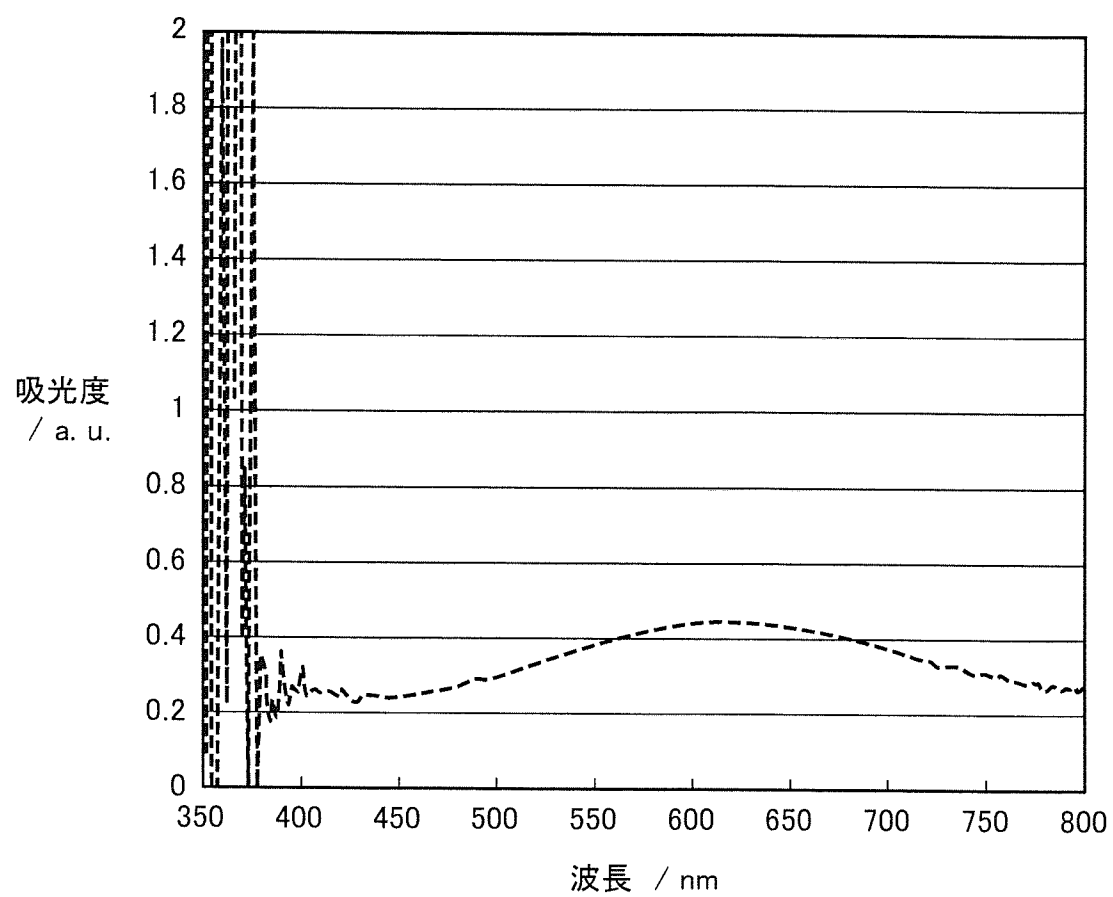
[図13]



[図14]

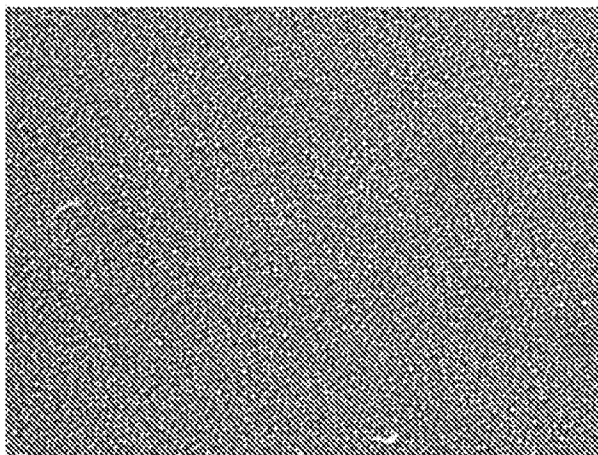


[図15]

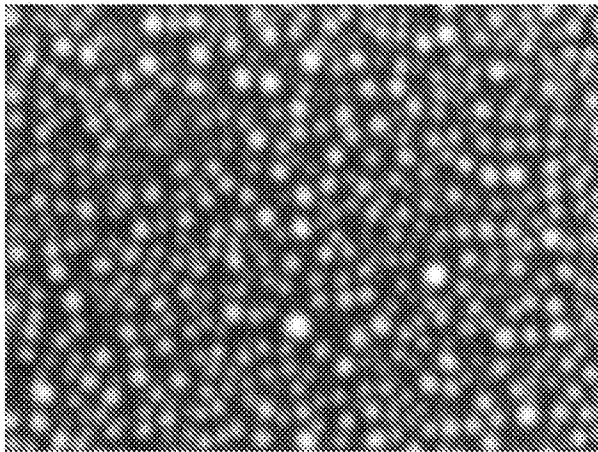


[図16]

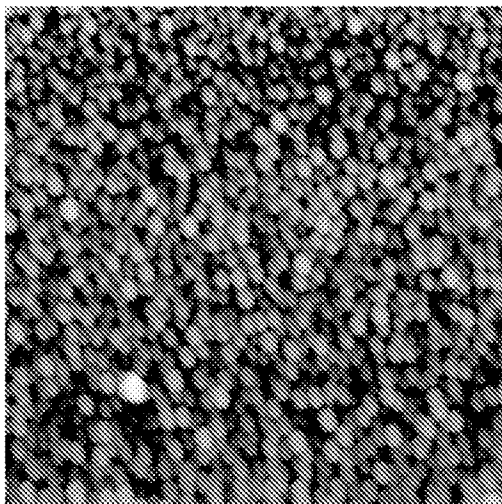
(a)



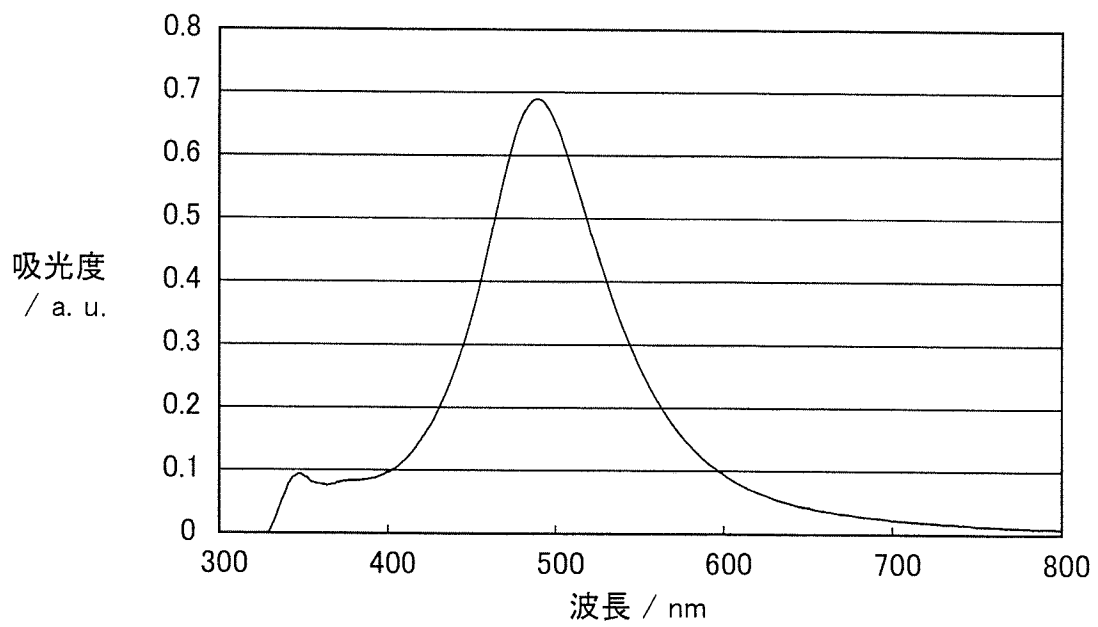
(b)



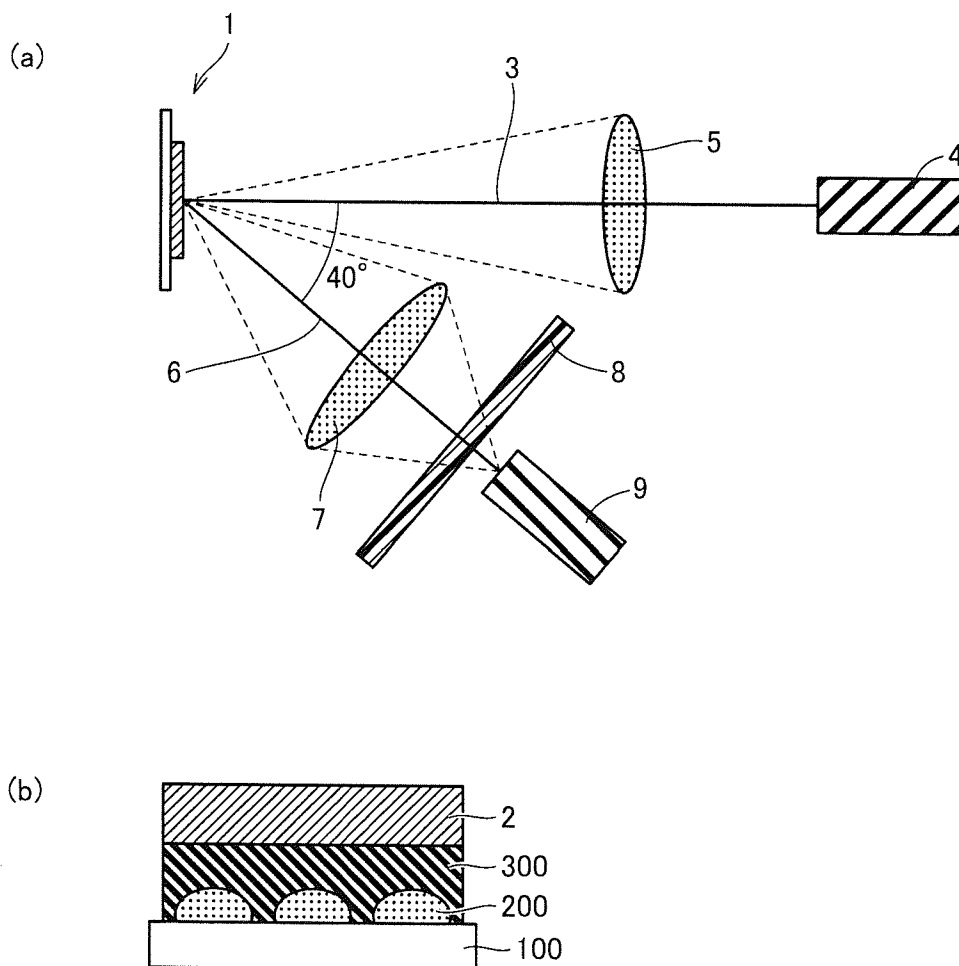
[図17]



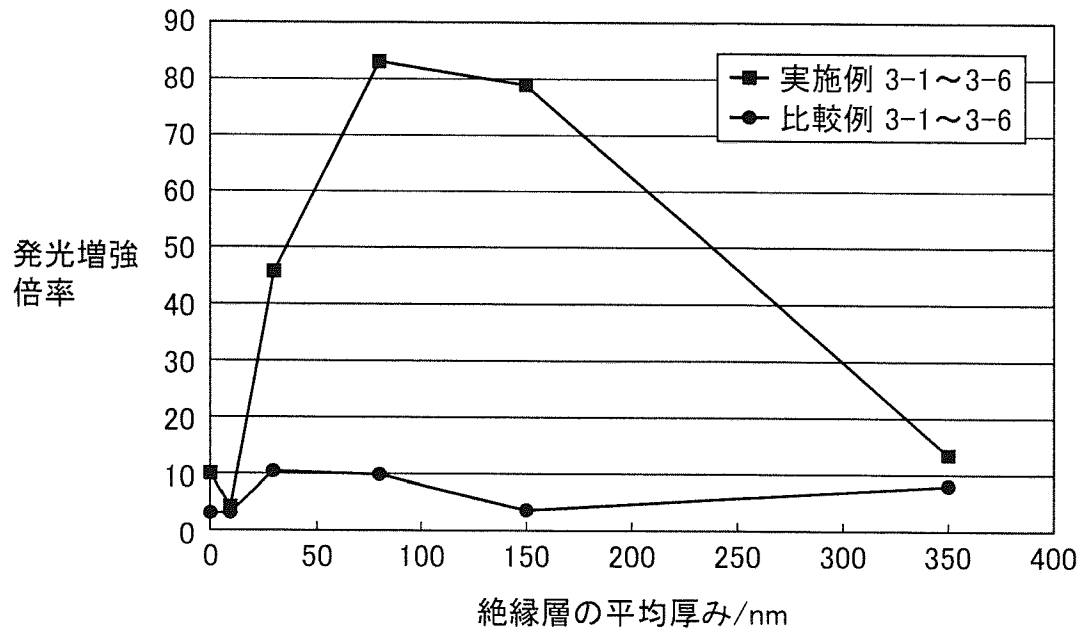
[図18]



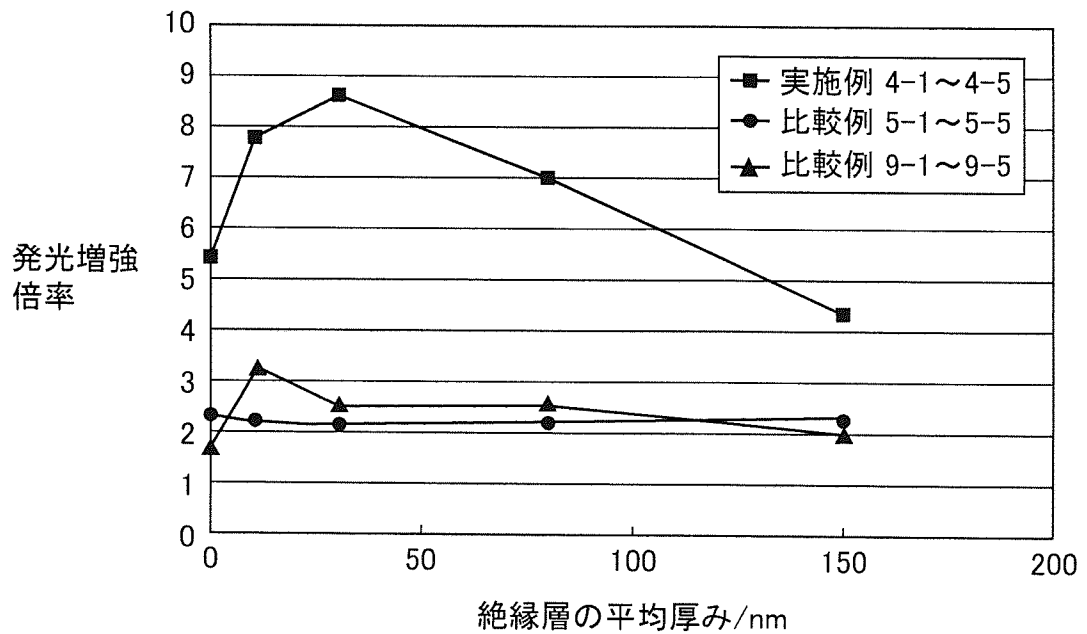
[図19]



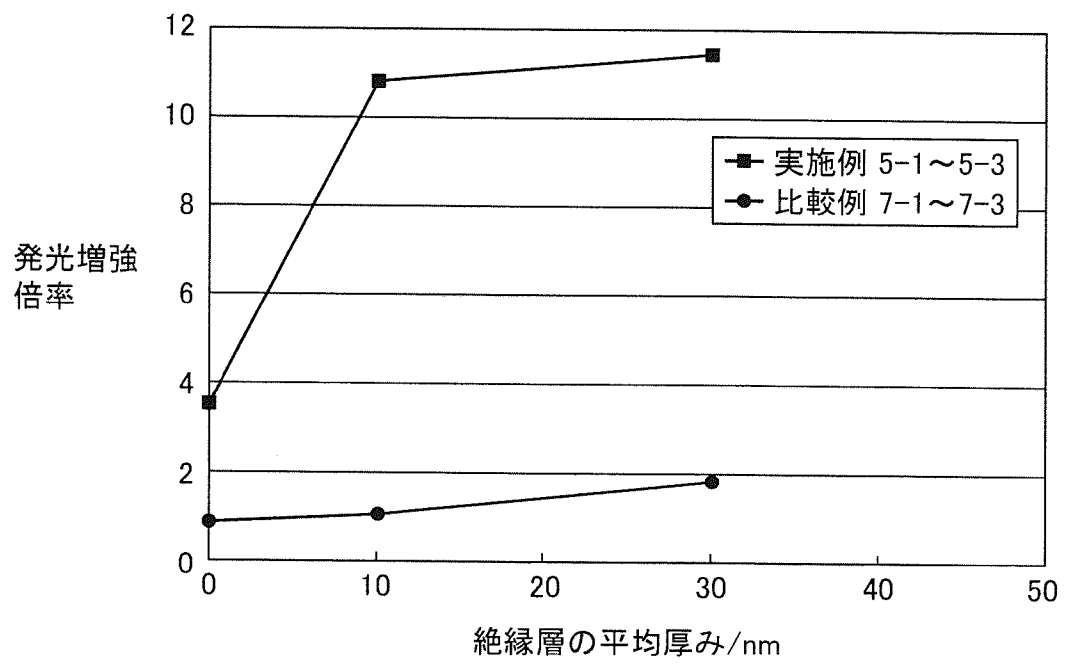
[図20]



[図21]



[図22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/22(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, H01L31/052(2006.01)i, H01L33/44(2010.01)i, H01L51/50(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/22, B82Y20/00, H01L31/052, H01L33/44, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), CiNii

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/082569 A1 (NANOLAMBDA, INC.), 10 July 2008 (10.07.2008), page 2, line 25 to page 4, line 6; page 5, line 7 to page 7, line 3; fig. 1 to 6 & US 2010/0046077 A1	1-10
A	WO 2011/027830 A1 (National University Corporation Hokkaido University), 10 March 2011 (10.03.2011), paragraphs [0009] to [0011], [0023] to [0027], [0045] to [0046]; fig. 7, 8 (Family: none)	1-10
A	JP 2007-17432 A (Canon Inc.), 25 January 2007 (25.01.2007), paragraphs [0020] to [0029]; fig. 1, 4 & US 2006/0279738 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 May, 2012 (29.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058599

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-501391 A (University of Pittsburgh), 25 January 2007 (25.01.2007), claim 1; paragraphs [0110] to [0117], [0155] to [0158]; fig. 19, 23 & US 2008/0135739 A1 & US 2006/0273245 A1 & US 2009/0073434 A1 & EP 1661182 A & WO 2005/017570 A2 & KR 10-2006-0130543 A	1-10
A	JP 2009-74947 A (Hitachi High-Technologies Corp.), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraphs [0026] to [0027], [0033]; fig. 1 & US 2009/0079988 A1 & EP 2040060 A1 & CN 101393123 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05B33/22(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, H01L31/052(2006.01)i, H01L33/44(2010.01)i,
H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05B33/22, B82Y20/00, H01L31/052, H01L33/44, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CiNii.

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/082569 A1 (NANOLAMBDA, INC.) 2008.07.10, 第2頁第25行-第4頁第6行; 第5頁第7行-第7頁第3行, Fig.1 - 6 & US 2010/0046077 A1	1-10
A	WO 2011/027830 A1 (国立大学法人北海道大学) 2011.03.10, 段落【0009】-【0011】 , 【0023】-【0027】 , 【0045】-【0046】 , 【図7】 , 【図8】 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.05.2012

国際調査報告の発送日

05.06.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 洋平

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

20

4844

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-17432 A (キヤノン株式会社) 2007. 01. 25, 段落【0020】 - 【0029】 , 【図 1】 , 【図 4】 & US 2006/0279738 A1	1-10
A	JP 2007-501391 A (ユニバーシティー オブ ピッツバーグ) 2007. 01. 25, 【請求項 1】 , 段落【0110】 - 【0117】 , 【0155】 - 【0158】 , 【図 19】 , 【図 23】 & US 2008/0135739 A1 & US 2006/0273245 A1 & US 2009/0073434 A1 & EP 1661182 A & WO 2005/017570 A2 & KR 10-2006-0130543 A	1-10
A	JP 2009-74947 A (株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2009. 04. 09, 段落【0026】 - 【0027】 , 【0033】 , 【図 1】 & US 2009/0079988 A1 & EP 2040060 A1 & CN 101393123 A	1-10