

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年6月19日 (19.06.2008)

PCT

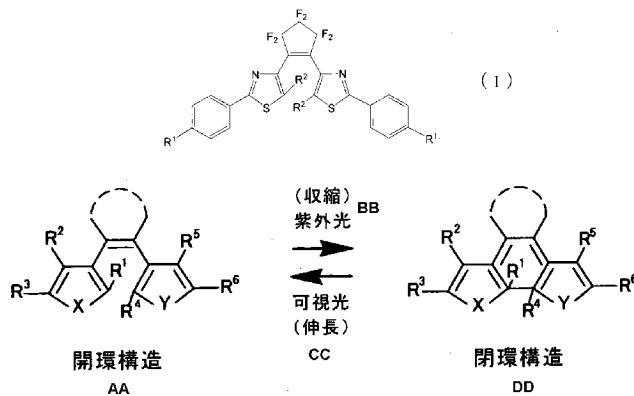
(10) 国際公開番号
WO 2008/072419 A1

- (51) 国際特許分類:
F03G 7/00 (2006.01) H02N 11/00 (2006.01)
B81B 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/070525
- (22) 国際出願日: 2007年10月22日 (22.10.2007)
- (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 2006-337814
2006年12月15日 (15.12.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人九州大学 (KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 入江 正浩 (IRIE, Masahiro) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 高見 静香 (TAKAMI, Shizuka) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 筒井 知, 外 (TSUTSUI, Satoru et al.); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前3-30-15ライオンズマンション博多1308号 Fukuoka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-ACTIVATED ACTUATOR ELEMENT

(54) 発明の名称: 光駆動アクチュエーター素子



AA OPEN-RING STRUCTURE
BB (SHRINKAGE) ULTRAVIOLET LIGHT
CC VISIBLE LIGHT (ELONGATION)
DD CLOSED-RING STRUCTURE

(57) Abstract: A light-activated actuator element which can have a reduced size on the order of micrometer and has the properties of, e.g., responding quickly and being repeatedly usable through reversible changes. The light-activated actuator element comprises a crystal of a diarylethene compound which changes in form upon optical isomerization [e.g., one represented by the following structural formula (I), wherein R¹ represents hydrogen or methyl and R² represents methyl]. The element can be a rod-shaped or platy microcrystal having a size on the order of micrometer. The element bends (or shrinks) upon irradiation with ultraviolet light and elongates upon irradiation with visible light to recover its original size. [Chemical formula 1] (I)

(57) 要約: マイクロメートルサイズの微小化が可能であり、応答が速く、可逆的な変化により繰り返し使用できるなどの特性を有する光駆動アクチュエーター素子を提供する。光異性化により形状変化するジアリールエテン系化合物〔例えば、

[続葉有]

WO 2008/072419 A1



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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

下記の構造式 (I) のもの。式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 はメチル基を表す] の結晶から成る光駆動アクチュエーター素子。棒状結晶または板状結晶としてマイクロオーダーサイズの微小結晶にすることができ、紫外光の照射により屈曲し (または収縮)、可視光を照射すると伸長して元の大きさに復元する。【化1】

明 細 書

光駆動アクチュエーター素子

技術分野

[0001] 本発明は、マイクロマシンないしはマイクロマシニングの技術分野に属し、特に、フォトクロミック化合物の光異性化を利用した微細なアクチュエーター素子に関する。

背景技術

[0002] マイクロマシンは、マイクロメカニクス、生物、化学などの分野において利用が期待される超小型機械であり、それを作動させるためには超微細な構造体であるアクチュエーター素子が必要である。一般的なアクチュエーター装置は、電動で駆動するタイプのため配線等が必要であり微細化には適さない。しかし、光照射を利用した外部刺激で駆動する光アクチュエーター素子は、センサーと駆動部分を一体化して構成できるため配線等が不必要であるという利点を有するのでアクチュエーターの微細化が可能となる。特許文献1には光照射で起電力効果を有する素子が発生させる電圧を利用し、該電圧に起因する静電気力により変位可能なアクチュエーター素子が報告されている。しかしながら、構成する素子のマイクロレベルの微細化は困難である。特許文献2には光ファイバーを利用した、簡単な構成でマイクロ化も可能なアクチュエーター素子が報告されている。しかし、光源をアクチュエーターに連結しなくてはならず微細な構造を構成するのは困難である。

[0003] 配線が不要な電気駆動アクチュエーターとしてイオン性高分子フィルムを用いる報告例がある。特許文献3には水と極性有機溶媒との混合溶媒中で電圧を印加することにより高分子フィルムの駆動が報告されている。しかし、これは、液体中においてのみ働くもので、ドライ系では機能しない。

特許文献4には有機化合物の化学変化により機械的変形を生じるケモメカニカル材料について報告されているが、応答性ならびに発生力が小さいという問題点がある。特許文献5には光照射により相転移で変形するポリジアセチレン化合物を光駆動型のマイクロアクチュエーターとして用いる報告例があるが、可逆な光誘起相転移は特定の温度領域でのみ可能であり、またその光誘起相転移効率は非常に低く、繰り返

し用いるのは困難である。

[0004] 光の照射で色の異なる二つの構造異性体を可逆的に生成する化合物をフォトクロミック化合物という。本発明者らは、フォトクロミズムを示す優れた化合物としてジアリールエテンを提案している。この誘導体(ジアリールエテン系化合物)は、本発明者らによる非特許文献1に記載されているように光異性化に伴う繰り返し耐久性に優れ、生成する両異性体が安定性であるという特徴を有する。更には、やはり本発明者らによる非特許文献2に示すように結晶状態でフォトクロミズムを示す誘導体も発見され、光記録材料、表示材料としての用途が検討されている。また、本発明者らは特許文献6に記載している1, 2-ビス(5-メチル-2-フェニル-4-チアゾリル)ペルフルオロシクロペンテンは、チアゾール環をアリール部位にもつジアリールエテン系化合物であり、チオフェンをアリール部位にもつジアリールエテン系化合物と比較して安定性が高いという特徴を有することを見出した。しかし、この化合物の結晶フォトクロミズムについては報告されていない。

特許文献1:特開2001-145379号公報

特許文献2:特開平5-180148号公報

特許文献3:特開2006-54951号公報

特許文献4:特開平8-86272号公報

特許文献5:特開2001-232600号公報

特許文献6:特開平10-45732号公報

非特許文献1:Chem.Rev.,100,1685-1716 (2000).

非特許文献2:Bull.Chem.Soc.Jpn.,77,195-210(2004).

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、既述の従来技術における問題点を解決し、マイクロメートルサイズの微小化が可能であり、応答速度が速く、可逆的な変化により繰り返し使用できるなどの特性を有する新しいタイプの光駆動アクチュエーター素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、フォトクロミック化合物の中で、マイクロオーダーサイズの結晶が容易に作製可能で、これに光照射を行うと、結晶が可逆に収縮・伸長し(部分的収縮により屈曲・復元し)、しかも、光照射による形状変化の応答速度のきわめて速い分子材料を見出し、本発明を導き出した。

かくして、本発明は、光異性化により形状変化するジアリールエテン系化合物の結晶から成ることを特徴とする光駆動アクチュエーター素子を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の光駆動アクチュエーター素子に適用されるジアリールエテン系化合物の光異性化による構造変化を示す。

[図2]本発明の光駆動アクチュエーター素子に用いられるジアリールエテン系化合物の結晶の分子配列を例示する。板状結晶(1)(010)面、(2)(00-1)面 棒状結晶(3)(021)面、(4)(0-11)面

[図3]本発明の光駆動アクチュエーター素子に用いられるフォトクロミックジアリールエテン系化合物の具体例について開環体(Ia)と閉環体(Ib)の化学構造を示す。

[図4]本発明の光駆動アクチュエーター素子に用いられるジアリールエテン系化合物の板状結晶および棒状結晶に、紫外光を照射したときの偏光吸収スペクトル変化を例示する(実施例2, 3)。

[図5]本発明の光駆動アクチュエーター素子に用いられるジアリールエテン系化合物の開環体および閉環体の単結晶X線構造解析の図を例示する(実施例2, 3)。

[図6]本発明の光駆動アクチュエーター素子を構成するジアリールエテン系化合物の板状結晶の光応答形状変化の様子を例示する(実施例3)。

[図7]本発明の光駆動アクチュエーター素子を構成するジアリールエテン系化合物の板状結晶における光量と変位特性を例示する(実施例3)。

[図8]本発明の光駆動アクチュエーター素子を構成するジアリールエテン系化合物に光を照射したときに可逆的な折れ曲がり繰り返し生じることを例示する(実施例4)。

[図9]本発明の光駆動アクチュエーター素子を構成するジアリールエテン系化合物に紫外光を照射したときの動画画像を例示する(実施例5)。

[図10]本発明の光駆動アクチュエーター素子を構成するジアリールエテン系化合物

が紫外光照射により、シリカ粒子に及ぼす効果を例示する(実施例6)。

[図11]本発明の光駆動アクチュエーター素子を構成するジアリールエテン系化合物が紫外光照射により、金粒子に及ぼす効果を例示する(実施例7)。

[図12]本発明の光駆動アクチュエーター素子を構成するジアリールエテン系化合物の混晶(棒状結晶および板状結晶)の光応答形状変化を例示する。

[図13]ジアリールエテン系化合物の混晶(モル比: Ia/IIa = 1/9)の分子配列を例示する。(1) (001)面、(2) (100)面

[図14]光形状変化を示さないジアリールエテン系化合物の分子配列を例示する。(1) (-111)面、(2) (0-11)面

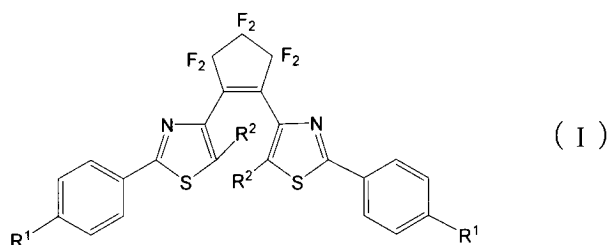
[図15]本発明の光駆動アクチュエーター素子の応用例を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の対象とするジアリールエテン系化合物とは、中央にエテンの環があり、その両側にアリール基が結合した構造をもつ一群の化合物である。このジアリールエテン系化合物は、紫外光を照射すると中央のヘキサントリエン部位が開環構造から閉環構造へと変化し、可視光を照射すると元に戻る。この構造変化が色の変化をもたらす。開環構造では無色であったものが、置換基の違いに応じて、閉環構造では赤、青、黄、緑などと発色が変わる。本発明のアクチュエーター素子は、このようなフォトクロミック反応するジアリールエテン系化合物の結晶で、フォトクロミック反応により形状変化するもの、具体的には、例えば、紫外光の照射により収縮し(または部分的収縮により屈曲し)、可視光を照射すると伸長して元の大きさに復元するものから構成される(図1参照)。このため、本発明で用いられるジアリールエテン系化合物の結晶は、後述するような結晶構造を有していることを特徴としている。

[0009] 例えば、本発明の光駆動アクチュエーター素子に用いられるのに好ましいジアリールエテン系化合物として、下記の構造式(I)で表される化合物が挙げられ、この化合物は、紫外光の照射により赤色を呈する。

[0010] [化3]



式(I)において、 R^1 は水素原子、またはメチル基を表し、 R^2 はメチル基を表す。

[0011] 本発明の光駆動アクチュエーター素子に用いられるジアリールエテン系化合物は、収縮・伸長可動方向の結晶軸に対して各分子が互いに平行にスタッキングして(積層して)配列している結晶構造を呈していることがX線構造解析により明らかにされている。後記の対照実験1, 2において述べるように、この条件を満たさないジアリールエテン系化合物の結晶は光誘起形状変化を示さない。

[0012] 例えば、図2は、式(I)において R^1 が水素原子であるジアリールエテン系化合物(図3参照)の板状結晶の(010)面における分子配列(1)と(00-1)面における分子配列(2)を示すものである。(010)面は結晶の表面、(00-1)面は結晶の側面に相当する。側面(00-1)を見ると、結晶の長軸(図2(2)中、a軸の方向に相当)に対して各分子が互いに平行にスタッキングして配列していることがわかる。また、棒状結晶の(021)面における分子配列(3)と(0-11)面における分子配列(4)を示す。板状結晶同様、収縮可動方向に分子がスタッキングして配列している。このような化合物に光(紫外光/可視光)を照射すると、図中のa軸に沿った矢印の方向へと結晶が収縮・伸長(部分的収縮による屈曲・復元)して、結晶の形状が変化する。屈曲変形は、収縮の程度の異なる金属を2枚はり合わせたバイメタルの挙動と同様である。光異性化により開環体から閉環体へと分子構造の変化にともない各分子の厚みが小さくなり、これらがa軸方向に対し分子間相互作用が働くため各分子の分子間距離が狭まり収縮する。逆に、閉環体から開環体へと変化すると各分子の厚みは増し、結晶は伸長する。すなわち、紫外光の照射により結晶は収縮し(または部分的収縮により屈曲し)、可視光を照射すると元の形状に復元する。

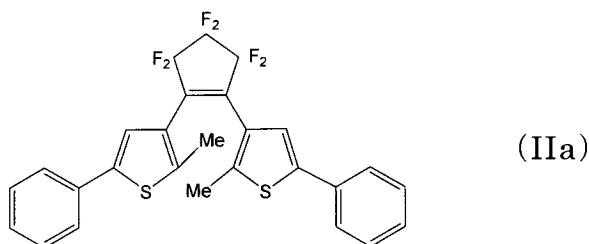
[0013] 各分子が結晶軸に沿って平行に積層配列した面に対し、その垂直方向から力を加えると、分子の配列のずれが生じ、その結晶が屈曲することが知られているが(非特

許文献3)、本発明の光駆動アクチュエーターは、それとは異なり、外部的な力を加えることなく、光照射という非接触駆動力により、結晶の分子間距離が変化して、結晶の形状変化を誘起することに基くものである。すなわち、本発明の光駆動アクチュエーター素子は、光異性化により形状変化するジアリールエテン化合物の結晶からなることを特徴とする。このジアリールエテン系化合物の結晶は、収縮・伸長可動方向の結晶軸に対して分子が平行に積層配列している結晶構造を有することを特徴とする。

非特許文献3:C.M.Reddy et al., Chem. Commun.,2005, 3945-3947

[0014] 本発明の光駆動アクチュエーター素子は、以上のような単一種類のジアリールエテン系化合物の単結晶から構成される場合のみならず、結晶の格子構造に実質的な変化が無く、上述したような分子配列が保持される限り、少量の他の種類のジアリールエテン系化合物との混晶から構成することもできる。例えば、既述の式(I)においてR¹が水素原子であるジアリールエテン系化合物[図3の化合物Ia:1, 2-ビス(5-メチル-2-フェニル-4-チアゾリル)ペルフルオロシクロペンテン]と、下記の式(IIa)で表されるジアリールエテン系化合物との混晶(モル比:Ia/IIa = 9/1)に光(紫外光/可視光)を照射しても結晶の可逆的な形状変化が起こることが認められている。しかし、対照試験1に述べるように、(IIa)の量比が増え、積層した分子配列が維持されなくなると、光誘起形状変化は認められなくなった。

[0015] [化4]



式(IIa)中、Meはメチル基を表す。

[0016] 本発明の光駆動アクチュエーター素子に用いられるジアリールエテン系化合物のバルク単結晶は、有機溶媒から再結晶することにより作製でき、その際、有機溶媒の種類に応じて、結晶の形態を変えることができる。例えば、ヘキサンから再結晶すると板状結晶が得られ、エタノールから再結晶すると棒状結晶が得られる。

- [0017] 得られたバルク単結晶は、昇華法で結晶育成することにより容易にマイクロメートルサイズの微結晶とすることができる。例えば、得られたバルク単結晶を薬包紙上で粉々にすりつぶした後に、サンプルパンに入れて、その上にガバーガラスをかぶせて融点155°C付近までゆっくりと上昇させてマイクロオーダーサイズの微結晶を得ることができる。
- [0018] 本発明の光駆動アクチュエーター素子に用いられるジアリールエテン系化合物は、単結晶状態でフォトクロミック反応性を示すものである。単結晶状態でのフォトクロミック反応性は偏光顕微鏡による観察、単結晶X線結晶構造解析法などによって確認される。
- [0019] 本発明は、光照射により可逆的に二つの分子構造を生成するフォトクロミック分子を用いた微小アクチュエーター素子であり、配線等が不要な非接触駆動方式のアクチュエーターとして繰り返し使用が可能である。本発明の光駆動アクチュエーター素子は、センサー部と駆動部とが分子レベルで一体化しているため、マイクロメートル以下の微小化が可能である。また、その応答速度はマイクロ秒オーダーという驚異的な速さであり、これはピエゾ素子の振動周期に相当する優位点を有するものである。さらに、本発明の光駆動アクチュエーター素子は、その変位量が光の量で決まる(変位量を光の量で制御できる)という利点も有する。
- [0020] 本発明の光駆動アクチュエーター素子は、空気中で、一般的には室温下に駆動される。本発明で使用するジアリールエテン系フォトクロミック化合物は、高い熱的安定性および繰り返し耐久性を有しており、アクチュエーター製品への応用を考えた場合、実用上極めて優れた特性を備える。
- [0021] 以下、本発明の特徴をさらに具体的に示すため実施例に沿って本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。また、以下に示す実施例中の生成物の特性の記述における¹H-NMRは、それぞれのプロトン核磁気共鳴スペクトルを表す。CDCl₃は重クロロホルムを表す。プロトン核磁気共鳴スペクトルデータの表示のうち、括弧の中に示されたs、d、およびmはそれぞれ、シングレット、ダブルレット、マルチプレットを表し、1H、2H、3Hなどはそれぞれプロトン1個、2個、3個相当分のスペクトル強度を意味する。

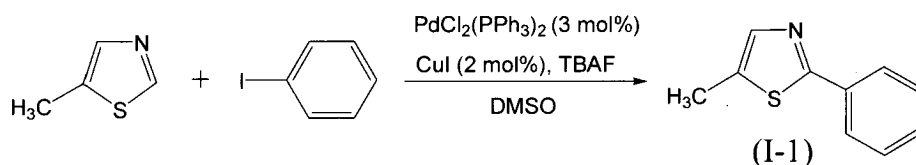
実施例 1

[0022] フォトクロミック化合物の合成

本発明の光駆動アクチュエーター素子に用いられる結晶性フォトクロミックジアリールエテン系化合物として、図3に示すIaの化合物を合成した。

[0023] <2-フェニル-5-メチルチアゾール(I-1)の合成>

[化5]



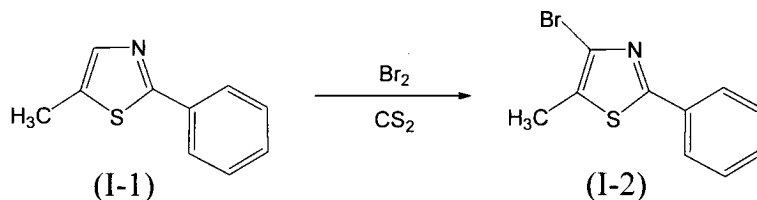
[0024] アルゴン雰囲気下、三口フラスコにCuI(210mg、1.1mmol)、PdCl₂(PPh₃)₂(800mg、1.1mmol)、ヨードベンゼン(2.9g、14mmol)を加えた。続いてシリンジで蒸留DMSO(60mL)、チアゾール(3g、35mmol)、TBAF(1M THF solution)37mLを加えた混合溶液に5、6回凍結脱気を行い、65°Cのオイルバスで40時間加熱攪拌した。反応後、大量の水を加えて有機層をジエチルエーテルで抽出を行い、無水硫酸マグネシウムを入れて乾燥させた。シリカゲルカラム(15% AcOEt/hexane)で生成物を単離した。収率84%。

黄色オイル状生成物。

¹H-NMR(200MHz, CDCl₃) δ 7.89(m, 2H)、7.45(m, 4H)、2.51(d, J = 1.2 Hz, 3H)。

[0025] <4-ブromo-5-メチル-2-フェニルチアゾール(I-2)の合成>

[化6]



[0026] 化合物(I-1)の二硫化炭素溶液(15mL)に0°Cで臭素を20分かけて滴下し1時間

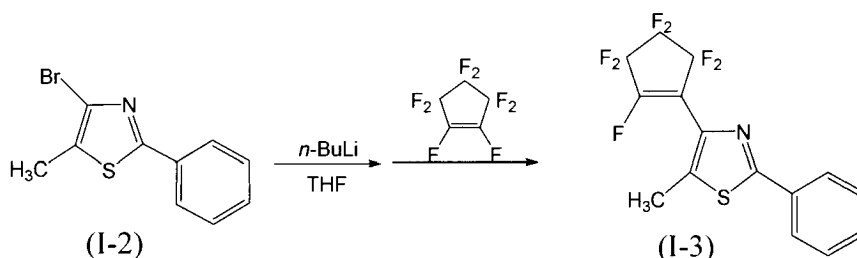
半撈拌した。さらに、室温下で20時間撈拌し、チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて反応を停止した。有機層を酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムを入れて乾燥させた。溶媒を除去したのちシリカカラムクロマトグラフィー (AcOEt/hexane = 1/9) で単離し0.3gの4-ブロモ-5-メチル-2-フェニルチアゾール (I-2) を収率35%で得、化合物 (I-1) を42%回収した。

無色オイル状生成物。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ 7.87(m, 2H)、7.42(m, 3H)、2.44(s, 3H)。

[0027] <1-(5-メチル-2-フェニル-4-チアゾリル)ペルフルオロシクロペンテン (I-3) の合成>

[化7]



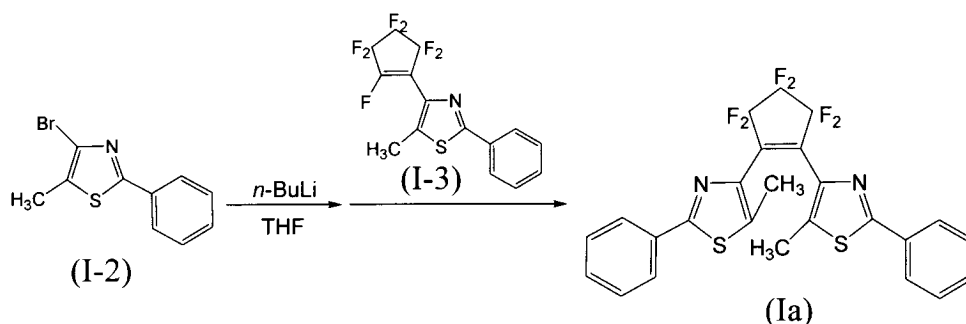
[0028] アルゴン雰囲気下、500mg (2.05mmol) の化合物 (I-2) の無水THF溶液 (16mL) を -80°C に冷却させ、1.22mL (1.95mmol) の1.6Mのn-ブチルリチウムヘキサン溶液を滴下し、15分撈拌した。次に0.27mLのペルフルオロシクロペンテン (0.93mmol) の無水THF溶液 (2mL) をゆっくりと滴下した。2.5時間撈拌後、ゆっくりと反応溶液の温度を室温にした。水を加えて反応を終了させ、有機層をエーテルで抽出を行った。硫酸マグネシウムで乾燥させ、これを濾過した後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムで展開分離 (AcOEt/hexane = 1/9)、500mgの1-(5-メチル-2-フェニル-4-チアゾリル)ペルフルオロシクロペンテン を収率69%で得た。

無色固体生成物。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ 7.94-7.86(m, 2H)、7.50-7.42(m, 3H)、2.54(s, 3H)。

[0029] <1,2-ビス(5-メチル-2-フェニル-4-チアゾリル)ペルフルオロシクロペンテン (Ia) の合成>

[化8]



[0030] アルゴン雰囲気下、930mg (3.6mmol)の化合物(I-2)の無水THF溶液(10 mL)を -80°C に冷却させ、2.4mL (3.8mmol)の1.6Mの*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液を滴下し、15分攪拌した。次に1.2gの1-(5-メチル-2-フェニル-4-チアゾリル)ペルフルオロシクロペンテン(3.2mmol)の無水THF溶液(2 mL)をゆっくりと滴下した。2.5時間攪拌後、ゆっくりと反応溶液の温度を室温にした。水を加えて反応を終了させ、有機層をエーテルで抽出を行った。硫酸マグネシウムで乾燥させ、これを濾過した後、溶媒を留去した。シリカゲルカラムを用いて展開分離(AcOEt/hexane=1/9)、800mgの1,2-ビス(5-メチル-2-フェニル-4-チアゾリル)ペルフルオロシクロペンテン(Ia)を収率46%で得た。

無色固体生成物。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3) δ 7.94–7.86(m, 2H)、7.50–7.42(m, 3H)、2.54(s, 3H)。

実施例 2

[0031] フォトクロミック反応性試験と構造解析

実施例1において合成した化合物(Ia)をヘキサンに溶解し、徐々に溶媒を蒸発させることにより濃縮し、固体結晶を析出させた。析出した無色の結晶を顕微鏡観察したところ、頂角が 70° および 110° の菱形の板状結晶を形成していることが認められた。この結晶に紫外光(365nm)を照射すると、結晶の色は無色から赤色に着色した。この赤色は、安定で暗所に保存する限り退色することはなかった。

[0032] 紫外光の照射により赤色に着色した結晶の(0-10)面を、偏光(直線偏光)下で観

測したところ図4(左)に示すスペクトルが得られた。すなわち、特定の角度において赤色になり、その角度から90度回転させるとその赤色が消失することが認められた。この550nmにおける赤色の配向係数 $(A_1 - A_2) / (A_1 + 2A_2)$ を測定したところ、0.73というきわめて高い値が得られた。なお、配向係数を定義する A_1 は最も強く赤色が観察された角度での吸光度を表し、また、 A_2 はその角度から90度回転させたときの吸光度を表す。

[0033] 化合物(Ia)をエタノールに溶解し再結晶を行うと、棒状結晶が得られた。X線結晶構造解析より板状結晶と棒状結晶は結晶学的に同一であった。紫外光照射により赤色に着色した結晶(0-2-1)面の偏光吸収スペクトルを図4(右)示す。この550nmにおける赤色の配向係数 $(A_1 - A_2) / (A_1 + 2A_2)$ を測定したところ、0.45という値が得られた。

[0034] 化合物(Ia)と化合物(Ib)のX線構造解析に関する結果(ORTEP図)を図5開環体(正面・側面)と図5閉環体(正面・側面)にそれぞれ示す。各楕円球は、炭素、またはフッ素、または窒素、または硫黄原子が50%の確率で見出される座標を表している。また、小さな球は水素原子をあらわしている。

[0035] 化合物(Ia)の解析結果:単斜晶系、空間群P2(1)/n。単位格子の長さ $A=7.236(2)$ Å、 $B=25.752(8)$ Å、 $C=12.611(4)$ Å、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=102.432(5)^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 。単位格子の体積 $2295.0(12)$ Å³、単位格子中に含まれる分子数 $Z=4$ 、密度(計算値)1.512。F2値0.989。R値($I > 2\sigma(I)$) $R1=0.058$ 、 $wR2=0.1150$ 。

[0036] 化合物(Ib)の解析結果:単斜晶系、空間群P2(1)/c。単位格子の長さ $A=11.8283(2)$ Å、 $B=18.2383(2)$ Å、 $C=11.8745(2)$ Å、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=118.5760(10)^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 。単位格子の体積 $2249.61(6)$ Å³、単位格子中に含まれる分子数 $Z=4$ 、密度(計算値)1.543。F2値1.604。R値($I > 2\sigma(I)$) $R1=0.068$ 、 $wR2=0.080$ 。

実施例 3

[0037] 結晶の育成および光応答形状変化

実施例2において作製した化合物(Ia)の結晶を、パラフィン紙に挟み、表面積が大きくなるように上からたたいてすりつぶした。粉末にした結晶を昇華皿に入れ、その上にカバーガラスをかぶせ、融点測定器を用いて、室温から145°C(155°C融点付近)

までゆっくりと加熱した。昇華皿には、熱伝導性の良いDSC用アルミサンプルパンを用いた。カバーガラス上に数ミリから数10マイクロメートルまでの微結晶がいつもの付着し、きれいな結晶面をもつ微結晶が得られた。結晶は板状と棒状の二タイプの結晶であった。これらは、それぞれヘキサンおよびエタノールから再結晶で得られた結晶と同じであり、X線構造解析から同一であることが判明した。

[0038] 以上のようにして得られた板状結晶に紫外光365nmを照射すると、結晶の色は無色から赤色に着色し結晶の長辺(長軸)が5%ほど縮むことを見出した。これに可視光を照射すると、もとの長さに復元した(図6参照)。図7には、吸光度と収縮の割合を示している。紫外光を照射すると、結晶は無色から赤色に着色するとともに長軸(L/L_0)が5%ほど収縮し(■のプロット)、可視光を照射すると、赤色が脱色するとともに結晶長軸(L/L_0)が元の長さに復元する(●のプロット)。変位量(収縮の割合)は、光量(吸光度)に比例しており、収縮と伸長過程はほぼ同じであり、ヒステリシスは観測されない。

また、棒状の結晶は、紫外光を照射すると照射方向に結晶の先端が屈曲し、可視光照射によって元に復元する形状変化を示した。

実施例 4

[0039] 光応答形状変化の繰り返し復元性

棒状結晶(225×7.5×5マイクロメートル)に光照射にともなう形状変化の繰り返し回数について実験を行った。図8には、横軸に繰り返し回数、縦軸に結晶の先端の移動距離を表したグラフを示す。紫外光365nmを0.1秒照射すると照射方向に向かい結晶の先端が屈曲し、47マイクロメートル動いた。500nm以上の可視光を6分照射すると元の位置に復元した。この繰り返しは80回以上可能であった。

実施例 5

[0040] 光応答速度

棒状結晶(60×5×5マイクロメートル)の形状変化の光応答速度について高速度カメラ(1フレームあたり25マイクロ秒)を用いて観測を行った。図9に動画写真(6枚)を示す。光照射を確認するために、棒状結晶のとなりにアントラセンを配置した。この棒状結晶にパルスYAGレーザー(8ナノ秒)を照射すると、二枚目の画像写真でアントラ

センの蛍光が観測された。すなわち、二枚目の画像の時点で棒状結晶に光照射したことを意味する。続いて三枚目の画像でわずかに棒状結晶の先端が屈曲し、四枚目の画像でも結晶が屈曲している過程が確認できた。この光応答速度は、25マイクロ秒オーダーであることが判明した。

この応答速度はピエゾ素子の振動周期に対応しており、驚異的な速度であることを見出した。

実施例 6

[0041] 光駆動アクチュエーターとしての適用性(1)

光駆動アクチュエーターとしての適用可能性を検討した。棒状結晶(250×8×8マイクロメートル)の隣に約50倍の質量であるシリカゲル粒子を配置した。紫外光照射を行うと、棒状結晶は屈曲しそしてシリカゲル粒子を100マイクロメートル以上、弾き飛ばすことができた。さらに、可視光を照射すると棒状結晶はもとの形状に復元した。図10にこれらの画像を示す。このことから、光照射により可逆に駆動できるアクチュエーター素子として使用できることが示された。

実施例 7

[0042] 光駆動アクチュエーターとしての適用性(2)

棒状結晶(250×8×8マイクロメートル)の隣に90倍の質量を持つ金粒子を配置した。紫外光照射による棒状結晶の挙動を高速度カメラ(1フレームあたり500マイクロ秒)で観測した。図11には、その動画写真(5枚)を示す。一枚目は紫外光照射により棒状結晶は屈曲し、結晶の先端が金粒子に接触した画像である。二枚目、三枚目、四枚目の動画写真より0.0015秒間に結晶が金粒子を大きく動かしていることが判明した。特に、五枚目の動画写真では、金粒子の裏に滑り込んだ結晶の先端が、金粒子を持ち上げる現象を確認した。この一連の挙動は、0.05秒以内であった。

実施例 8

[0043] 混晶の光応答形状変化

既述の式(Ia)で表される化合物と式(IIa)で表される化合物をヘキサンに溶かして再結晶をすると二成分を含む(Ia/IIa)混晶を得た。組成を調べると、Iaを多く含むことがわかった(モル比:Ia/IIa = 9/1)。結晶の外形は、Iaと類似しておりX線構造解析か

らも実施例2に示したIaと類似する結晶学的パラメータ(単位格子パラメータ)であった。

[0044] 化合物(IaとIIaの混晶)の解析結果:単斜晶系、空間群 $P2(1)/n$ 。単位格子の長さ $A=7.091(3)\text{\AA}$ 、 $B=24.868(12)\text{\AA}$ 、 $C=12.256(6)\text{\AA}$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=102.575(5)^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 。単位格子の体積 $2109.3(17)\text{\AA}^3$ 、単位格子中に含まれる分子数 $Z=4$ 、密度(計算値) 1.507 。F2値 1.104 。R値($I>2\sigma(I)$) $R1=0.071$ 、 $wR2=0.1775$ 。

[0045] この(Ia/IIa)混晶を、粉々にすりつぶし粉末にした結晶を昇華皿に入れ、その上にカバーガラスをかぶせ、融点測定器を用いて、室温から 145°C までゆっくりと加熱した。カバーガラス上に数ミリから数十マイクロメートルまでの微結晶がいくつも付着し、きれいな結晶面をもつ微結晶が得られた。微結晶の形状はIaと類似しており、棒状および板状結晶が得られた。

得られた棒状結晶に紫外光 365nm を照射すると、結晶の色は無色から赤紫色に着色し結晶が屈曲した。これに可視光を照射すると、元に復元する形状変化を示した。板状結晶も同様に、紫外光/可視光を照射すると結晶が収縮および伸長する形状変化が観測された。(図12参照)

[0046] <対照試験1>

対照として、IIaを多く含む(Ia/IIa)混晶を得た(モル比:Ia/IIa = 1/9)。結晶の外形は、IIaと類似しておりX線構造解析からもIIaと類似する結晶学的パラメータ(単位格子パラメータ)であった。Iaとは異なる結晶学的パラメータであった。

化合物(IaとIIaの混晶)の解析結果:斜方晶系、空間群 $triclinic$ 。単位格子の長さ $A=11.808(3)\text{\AA}$ 、 $B=13.568(3)\text{\AA}$ 、 $C=14.917(3)\text{\AA}$ 、 $\alpha=81.763(3)^\circ$ 、 $\beta=82.255(5)^\circ$ 、 $\gamma=82.303(3)^\circ$ 。単位格子の体積 $2327.5(8)\text{\AA}^3$ 、単位格子中に含まれる分子数 $Z=4$ 、密度(計算値) 1.491 。F2値 1.039 。R値($I>2\sigma(I)$) $R1=0.044$ 、 $wR2=0.1105$ 。

[0047] この(Ia/IIa)混晶を、粉々にすりつぶし粉末にした結晶を昇華皿に入れ、その上にカバーガラスをかぶせ、融点測定器を用いて、室温から 135°C までゆっくりと加熱した。カバーガラス上に微結晶がいくつも付着し、きれいな結晶面をもつ微結晶が得られた。微結晶の形状はIIaと類似しており、Iaと類似した形状は得られなかった。微結晶に紫外光 365nm を照射しても光形状変化を示さなかった。

図13に結晶の表面の(1) (011)面とその側面(2) (100)面の分子配列を示す。側面を見ると分子が積層構造をもたない配列であることがわかる。

このように、ジアリールエテン系化合物Iaは紫外光を照射すると伸縮や屈曲などの形状変化を示すが、ジアリールエテン系化合物IIaの量比が増えIaがIIaに含まれた結晶になると形状変化を示さなくなる。これは、その混晶中の各分子が積層配列している結晶構造を持たなくなったためである。

[0048] <対照試験2>

1, 2-ビス(2, 5-ジメチル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテンを、粉々にすりつぶし粉末にした結晶を昇華皿に入れ、その上にカバーガラスをかぶせ、融点測定器を用いて、室温から105°Cまでゆっくりと加熱した。カバーガラス上に微結晶がいくつも付着し、きれいな結晶面をもつ微結晶が得られた。棒状および板状の形状が得られた。微結晶に紫外光365nmを照射しても光形状変化を示さなかった。

図14に、結晶の表面の(1)(-111)面とその側面(2) (0-11)面の分子配列を示す。側面を見ると、結晶の長軸に対して各分子が配列しているが(各分子が上下逆さまに配列)、図2に示すように各分子が平行に配列した積層構造をもつ分子配列ではない。

産業上の利用可能性

[0049] 以上の記述から明らかなように、本発明で用いられるフォトクロミック化合物は、マイクロメートルサイズの結晶作製が容易で光照射により可逆に結晶の形状変化が起こる。また、この光形状変化にともない、結晶自身の質量の最大90倍以上の物質稼動が可能である。かくして、このフォトクロミック化合物から構成される本発明のアクチュエーター素子は、マイクロメカニクス分野での光駆動アクチュエーターとして、例えば、次のようないろいろな利用が期待される。

[0050] (1) マイクロリアクタのマイクロチャンネル内に埋め込む。変位量と光量の比例関係を利用してマイクロチャンネル内の材料の流量(流速)を高精度に制御できるので、反応制御が容易となり生産量などを任意にできる。薬品や機能性化学品などのオンデマンド製造などへの利用が考えられる。

[0051] (2) マイクロスキャンニングミラーとして利用する(図15のA参照)。光駆動アクチュエ

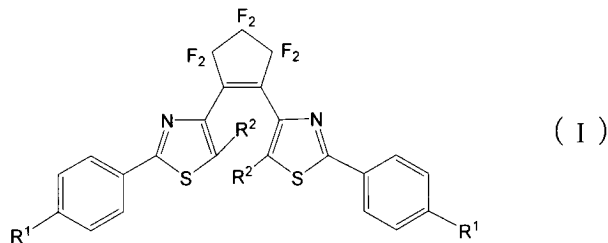
ーターと制御光源のみで構成されるので従来のPZT膜を用いるものに比べ構造がシンプルである。また、PZTがヒステリシスを有するのに対して変位量と光量が直線関係を有するので、制御が容易である。

[0052] (3)カンチレバーとして利用する(図15のB参照)。従来のカンチレバーを光駆動アクチュエーターに置き換えることで、AFMやSEM等の構成が非常に簡単になり、小型化が可能となる。また、変位量と光量が直線関係を有するので、制御が容易である。

請求の範囲

- [1] 光異性化により形状変化するジアリールエテン系化合物の結晶から成ることを特徴とする光駆動アクチュエーター素子。
- [2] ジアリールエテン系化合物の結晶が、収縮・伸長可動方向の結晶軸に対して分子が平行に積層配列している結晶構造を有することを特徴とする請求項1の光駆動アクチュエーター素子。
- [3] 結晶が棒状結晶であることを特徴とする請求項1または2の光駆動アクチュエーター素子。
- [4] 結晶が板状結晶であることを特徴とする請求項1または2の光駆動アクチュエーター素子。
- [5] ジアリールエテン系化合物の結晶が、下記の構造式(I)で表される化合物の結晶であることを特徴とする請求項1～4のいずれかの光駆動アクチュエーター素子。

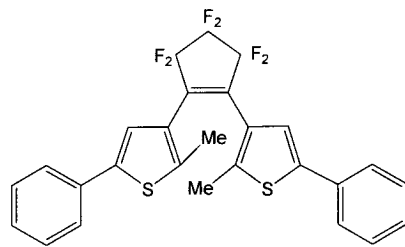
[化1]



[式(I)において、R¹は水素原子またはメチル基を表し、R²はメチル基を表す。]

- [6] 式(I)においてR¹が水素原子であることを特徴とする請求項5の光駆動アクチュエーター素子。
- [7] ジアリールエテン系化合物の結晶が、請求項5に記載の式(I)においてR¹が水素原子であるジアリールエテン系化合物と、下記の式(IIa)で表されるジアリールエテン系化合物の混晶であることを特徴とする請求項1～4のいずれかの光駆動アクチュエーター素子。

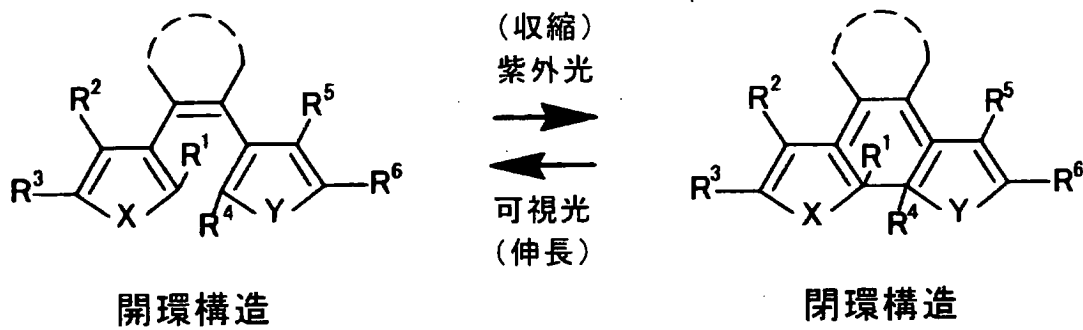
[化2]



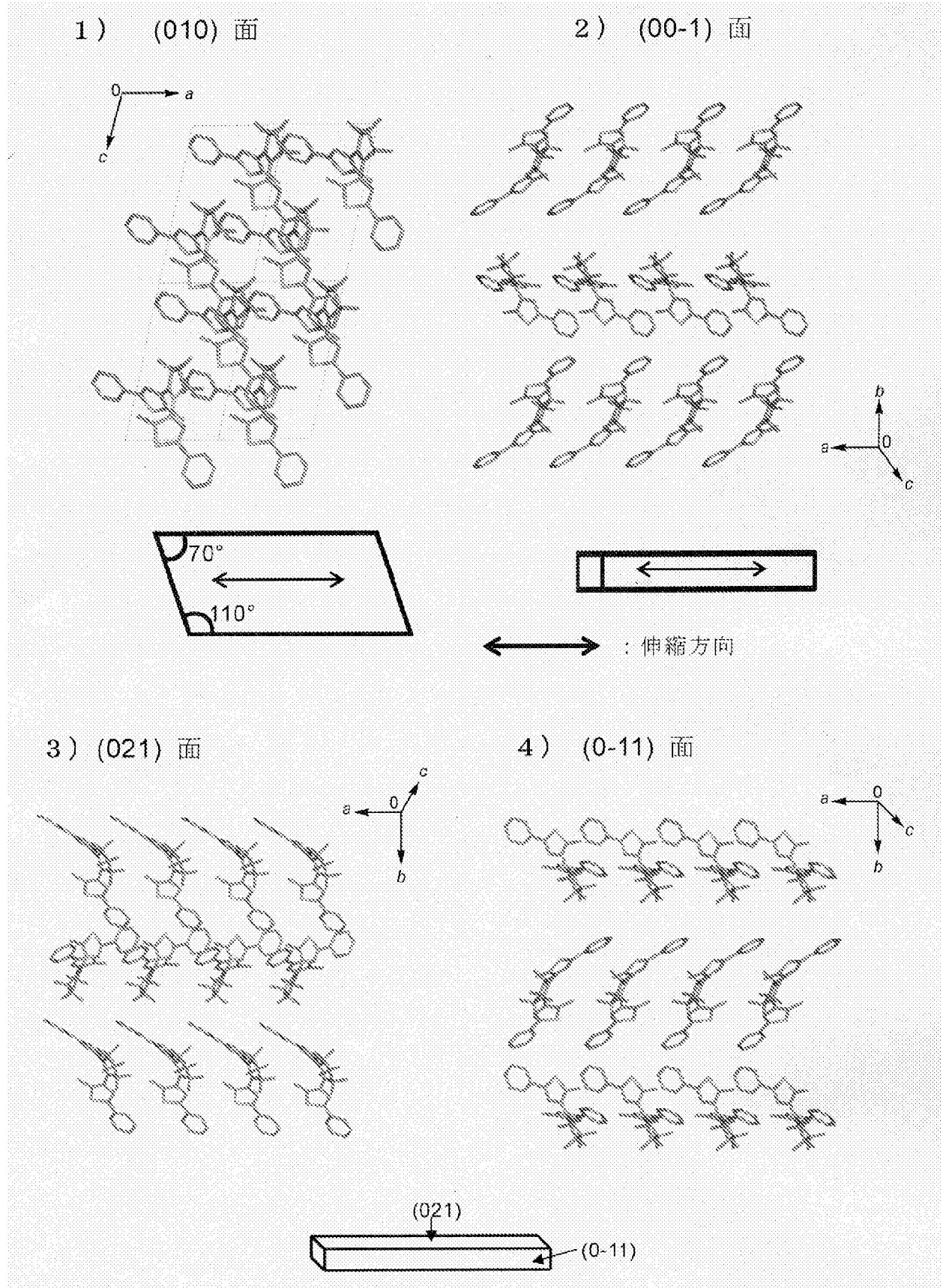
(IIa)

[式(IIa)中、Meはメチル基を表す。]

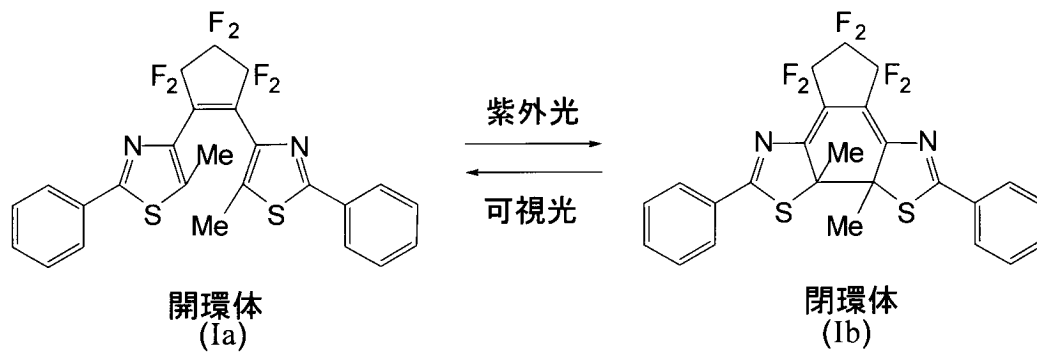
[図1]



[図2]

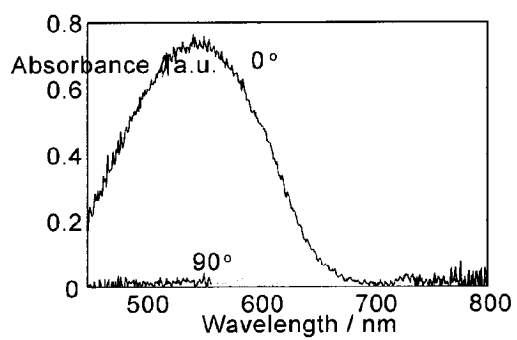


[図3]

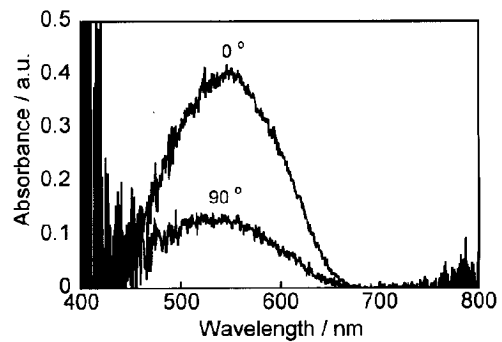


[図4]

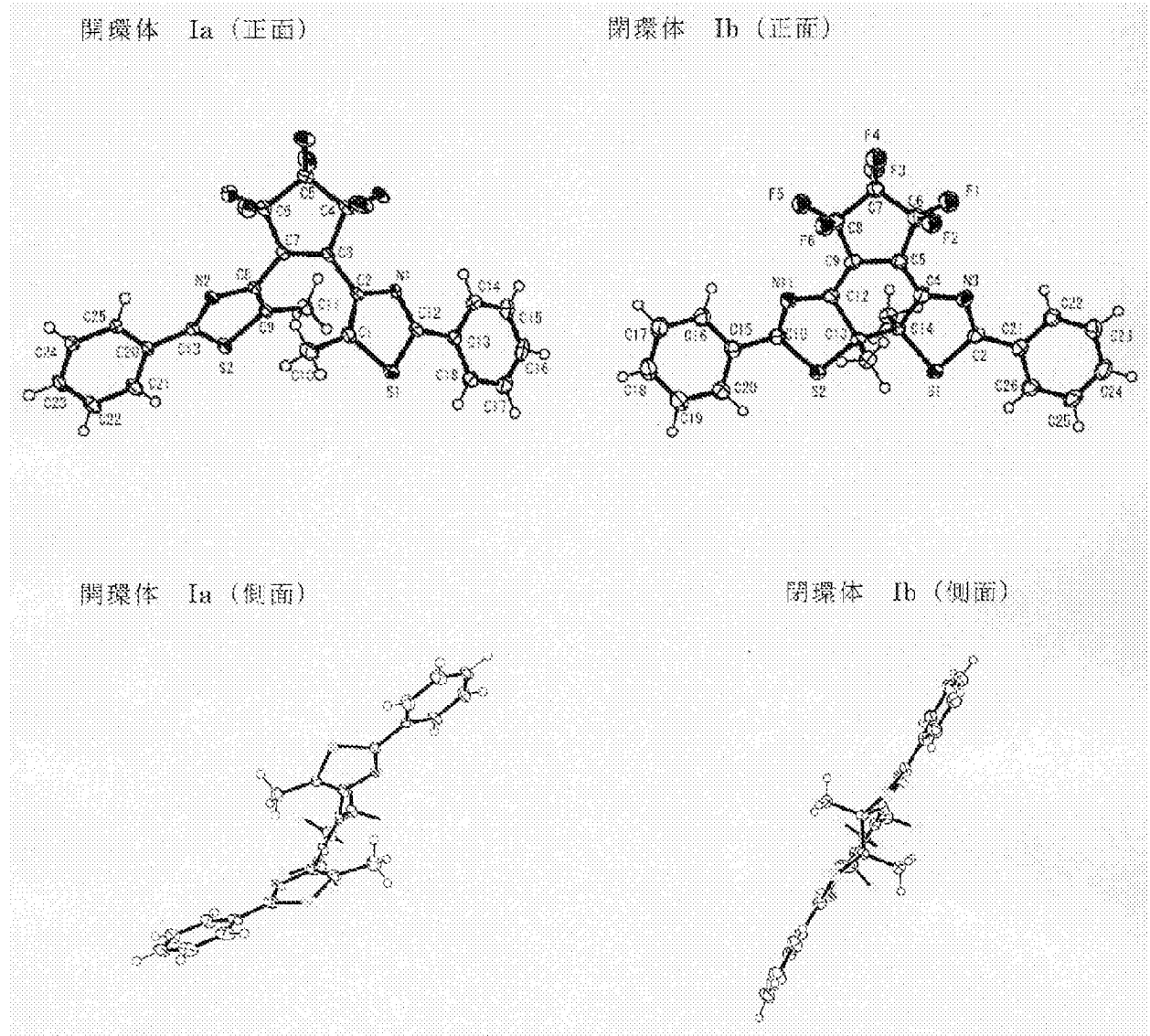
板状結晶



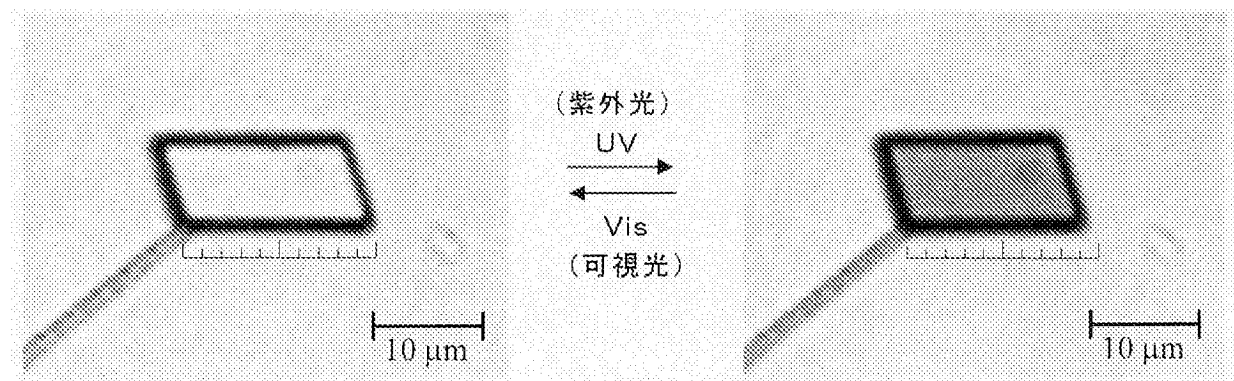
棒状結晶



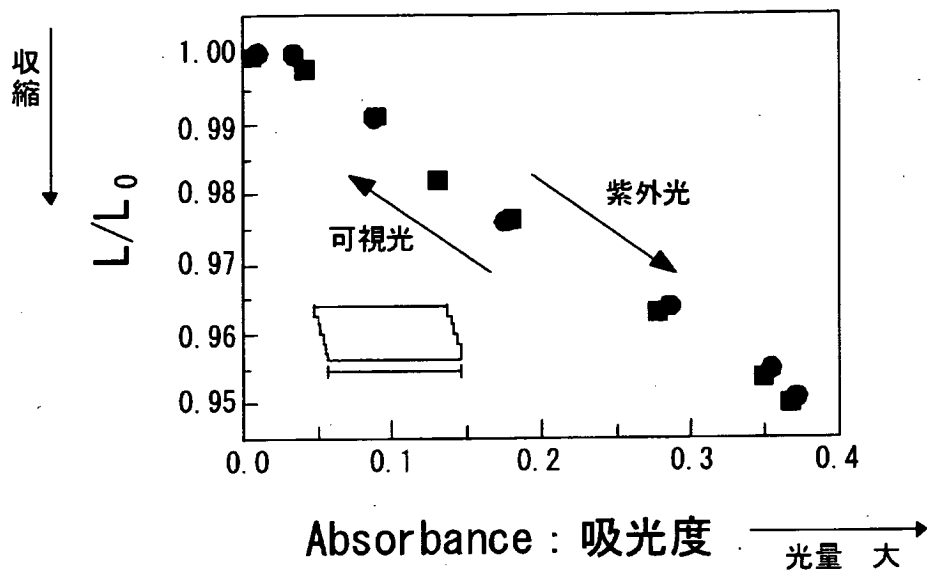
[図5]



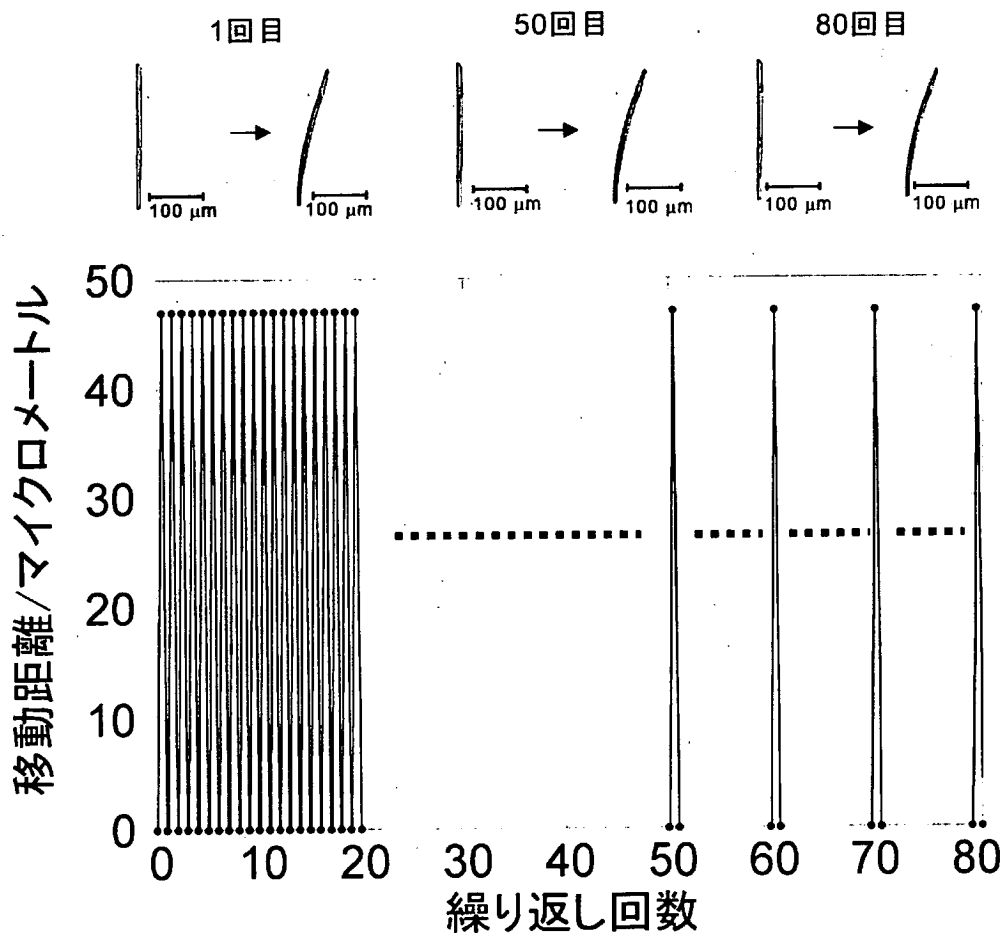
[図6]



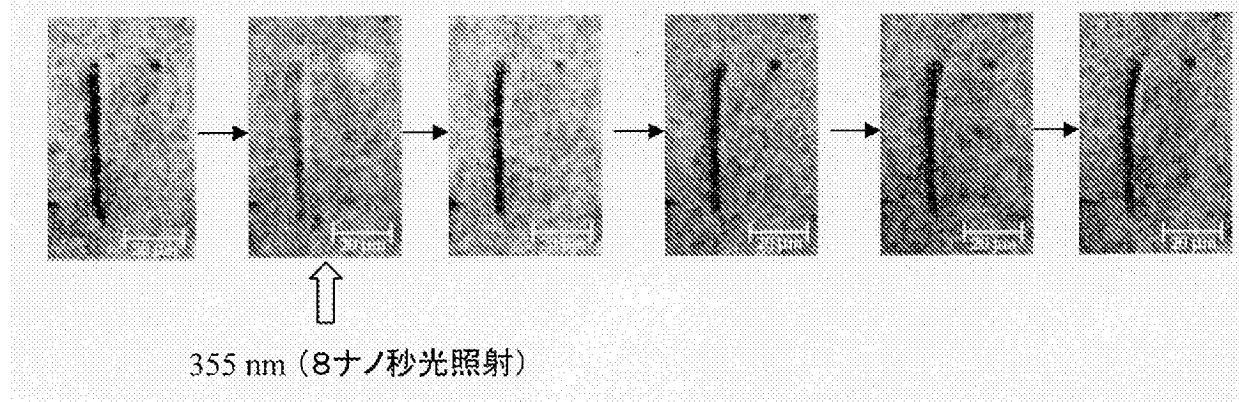
[図7]



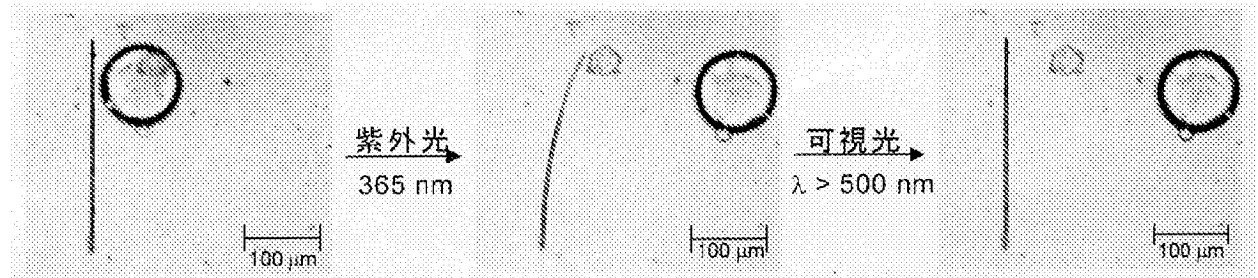
[図8]



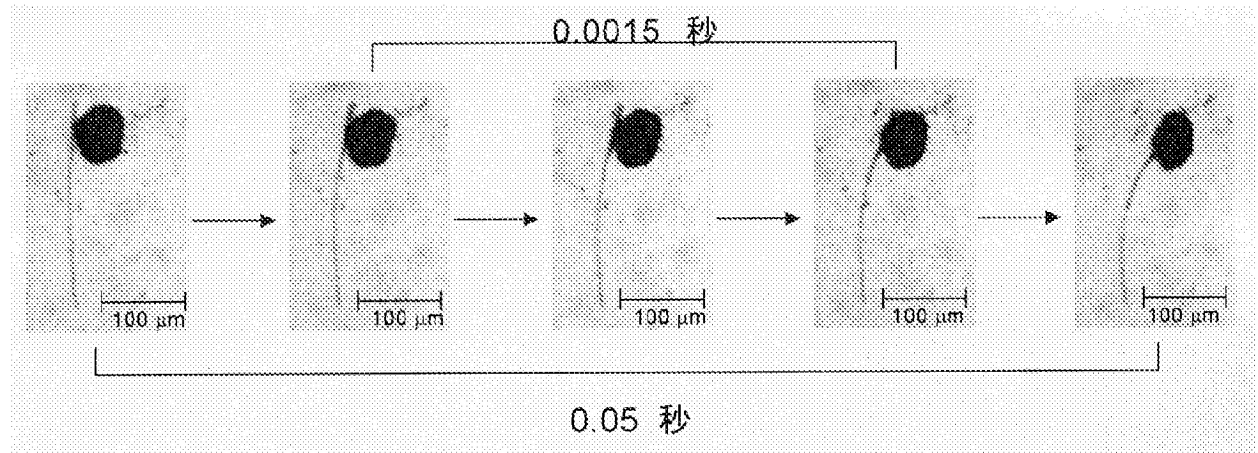
[図9]



[図10]

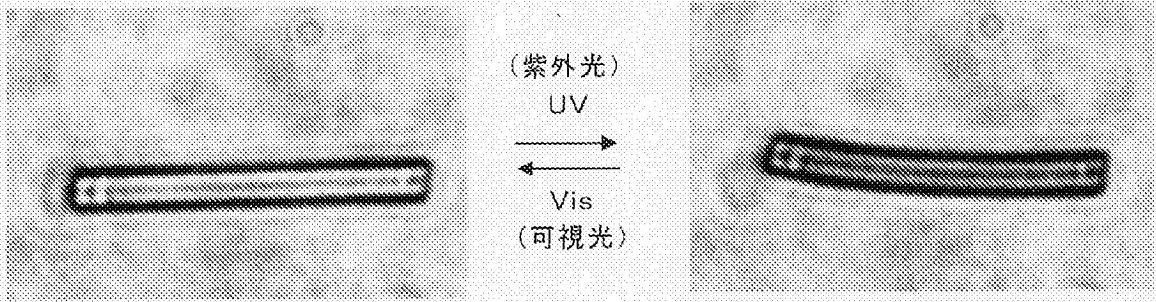


[図11]

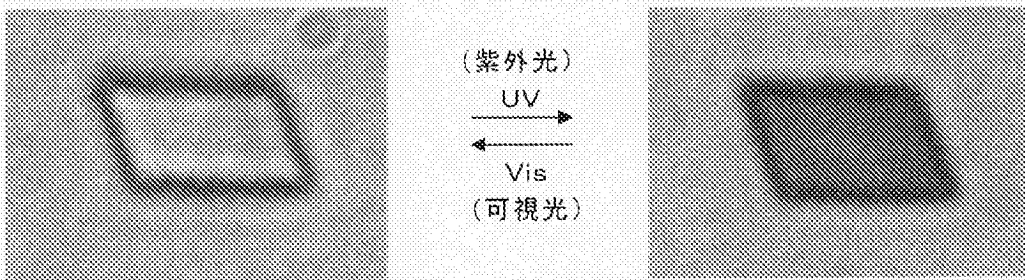


[図12]

棒状結晶

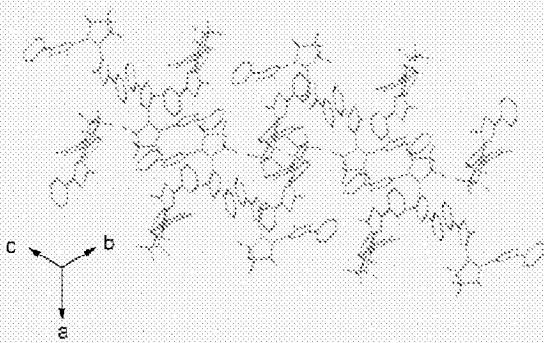


板状結晶

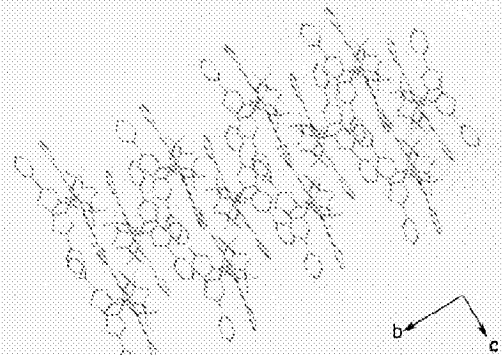


[図13]

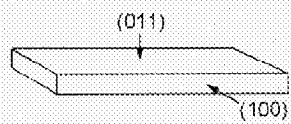
1) (011) 面



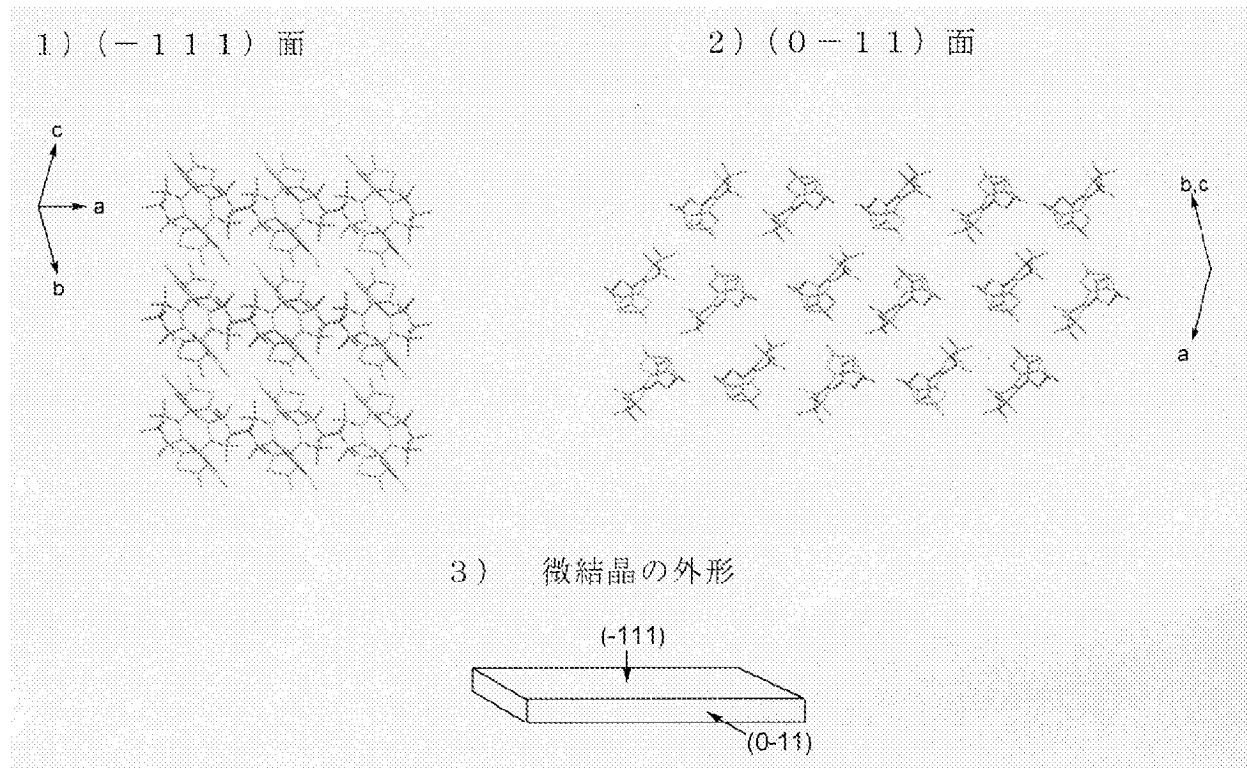
2) (100) 面



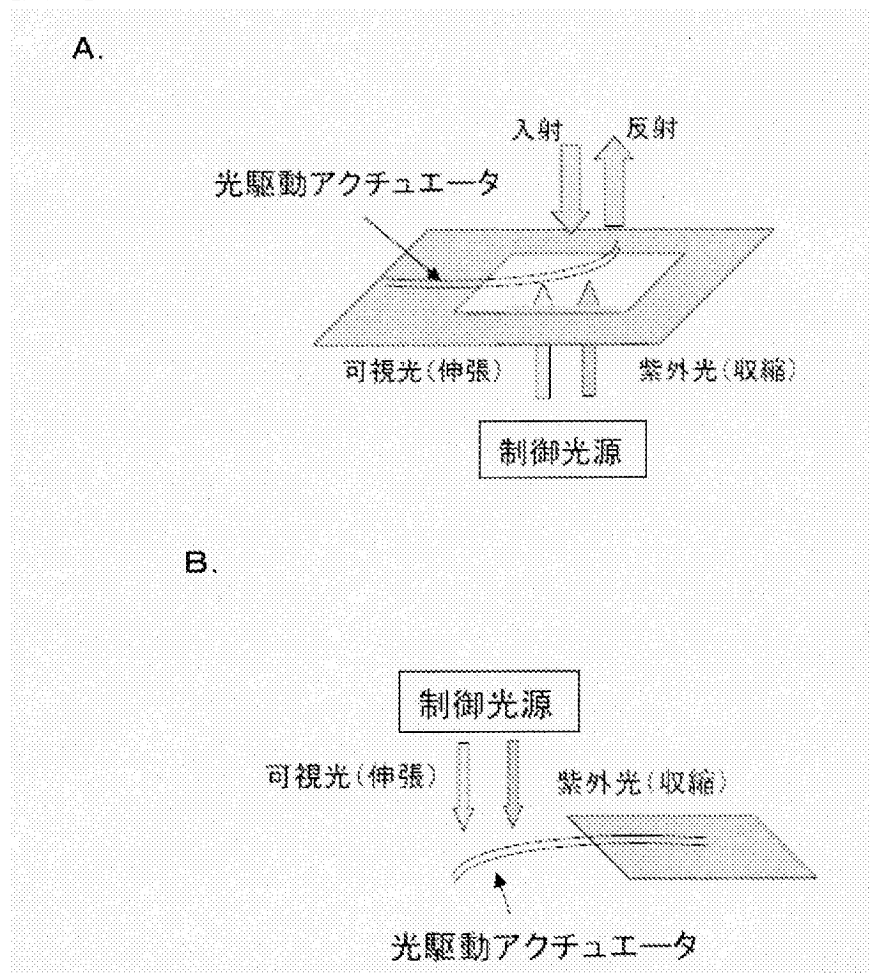
3) 微結晶の外形



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/070525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
F03G7/00(2006.01) i, B81B3/00(2006.01) i, H02N11/00(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)
F03G7/00, B81B3/00, H02N11/00

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-72266 A (Olympus Corp.), 16 March, 2006 (16.03.06), Par. Nos. [0019], [0107], [0108]; Fig. 47 (Family: none)	1
A	JP 2005-23151 A (JSR Corp.), 27 January, 2005 (27.01.05), (Family: none)	1-7
A	JP 8-86272 A (Olympus Optical Co., Ltd.), 02 April, 1996 (02.04.96), (Family: none)	1-7
A	JP 6-299951 A (Canon Inc.), 25 October, 1994 (25.10.94), (Family: none)	1-7

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 January, 2008 (15.01.08)	Date of mailing of the international search report 29 January, 2008 (29.01.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. F03G7/00(2006.01)i, B81B3/00(2006.01)i, H02N11/00(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. F03G7/00, B81B3/00, H02N11/00

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 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2006-72266 A (オリンパス株式会社) 2006.03.16, 段落【0019】, 【0107】, 【0108】, 図47 (ファミリーなし)	1
A	JP 2005-23151 A (JSR株式会社) 2005.01.27, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-86272 A (オリンパス光学工業株式会社) 1996.04.02, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 6-299951 A (キャノン株式会社) 1994.10.25, (ファミリーなし)	1-7

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

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 15.01.2008	国際調査報告の発送日 29.01.2008
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) 中川 隆司 電話番号 03-3581-1101 内線 3395

3T 8509