

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-207573

(P2017-207573A)

(43) 公開日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.		F 1		テーマコード (参考)
GO2F 1/19 (2006.01)		GO2F	1/19	2H141
GO2B 1/02 (2006.01)		GO2B	1/02	2K101
GO2B 26/02 (2006.01)		GO2B	26/02	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2016-98658 (P2016-98658)
 (22) 出願日 平成28年5月17日 (2016.5.17)

(71) 出願人 504157024
 国立大学法人東北大学
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
 (74) 代理人 100095359
 弁理士 須田 篤
 (74) 代理人 100143834
 弁理士 楠 修二
 (72) 発明者 長尾 大輔
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
 国立大学法人東北大学内
 (72) 発明者 今野 幹男
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
 国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

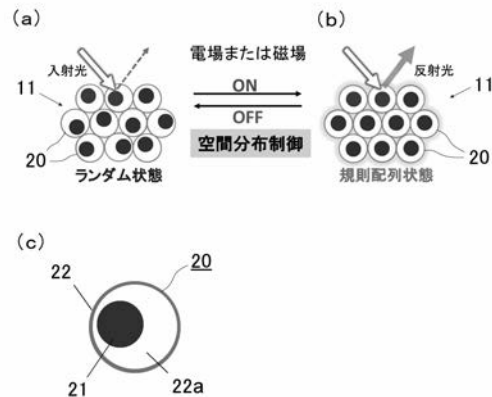
(54) 【発明の名称】 光学素子、光学素子を用いたデバイスおよび光学素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光学特性を制御することができる新規な光学素子を提供する。

【解決手段】 配列体 11 が、複数のコア粒子内包型中空粒子 20 を分散媒中に配列して成っている。コア粒子内包型中空粒子 20 は、コア粒子 21 と中空粒子 22 とを有し、中空粒子 22 の内部にコア粒子 21 を入れて形成されている。各コア粒子 21 は、電場応答性または磁場応答性を有し、それぞれ対応する中空粒子 22 の内部を移動可能に、その中空粒子 22 の内側面との間に間隙をあけて設けられている。各中空粒子 22 は、光を透過可能な単分散粒子から成っている。印加手段が、各コア粒子 21 を移動させるよう、各コア粒子 21 の応答性に応じて、配列体 11 に電場または磁場を印加可能に設けられている。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コア粒子を内部に入れた複数の中空粒子を、分散媒中に配列して成る配列体と、前記配列体に電場または磁場を印加可能に設けられた印加手段とを有し、各コア粒子は、電場応答性または磁場応答性を有し、それぞれ対応する中空粒子の内部を移動可能に、その中空粒子の内側面との間に間隙をあけて設けられ、前記印加手段は、各コア粒子を移動させるよう、各コア粒子の応答性に応じて電場または磁場を印加可能であることを特徴とする光学素子。

【請求項 2】

各中空粒子は、単分散粒子であることを特徴とする請求項 1 記載の光学素子。

【請求項 3】

各コア粒子は、球形状または回転楕円体形状を成していることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の光学素子。

【請求項 4】

前記分散媒は、水またはエタノールであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の光学素子。

【請求項 5】

各中空粒子は、 SiO_2 を含み、
各コア粒子は、 SiO_2 または TiO_2 から成ることを
特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の光学素子。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の光学素子を含むことを特徴とするデバイス。

【請求項 7】

コア粒子を内部に入れた複数の中空粒子を準備する工程と、
前記中空粒子を分散媒中に配列して成る配列体を作成する工程と、
前記配列体を 1 対の電極間に設ける工程と、
前記電極間にリード線を接続する工程とを、
含むことを特徴とする光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学素子、光学素子を用いたデバイスおよび光学素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、単分散微粒子を周期的に配列した粒子配列体が開発されており、特定の波長帯の光伝播を制御することができるため、光学材料（フォトニック結晶）としての応用が期待されている（例えば、非特許文献 1 参照）。

【0003】

また、従来、中空粒子の内部にコア粒子を入れたコア粒子内包型中空粒子（明細書中「コア粒子内包型中空粒子」と記述する）が開発されている。この粒子は、中空粒子の内部に物質を封入できることや、優れた比表面積を有すること、コア粒子の凝集を抑制できること等の特徴を有するため、触媒や薬物輸送担体、ガスセンサ、メモリデバイスなどへの応用が提案されている（例えば、非特許文献 2 乃至 5 参照）。

【0004】

なお、このコア粒子内包型中空粒子を製造する方法として、固体粒子を鋳型として用いて、単分散性に優れた粒子を合成することができるハードテンプレート法が開発されている。ハードテンプレート法では、中空粒子の内部の犠牲層を除去するために、有機溶媒や NaOH 溶液、水などを用いる方法が提案されている（例えば、非特許文献 6、7、3 参

10

20

30

40

50

照)。また、焼成により犠牲層を除去した後、NaOH水溶液などで選択的エッチングを行うことにより、可動性のコア粒子を有するコア粒子内包型中空粒子を製造する方法が、本発明者等によって開発されている(例えば、非特許文献8参照)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Y. Xia, B. Gates, Z.-Y. Li, "Self-Assembly Approaches to Three-Dimensional Photonic Crystals", *Adv. Mater.*, 2001, 13, p.409-413

【非特許文献2】C. Lin, X. Liu, S. Wu, K. Liu and C. Mou, "Corking and Uncorking a Catalytic Yolk-Shell Nanoreactor: Stable Gold Catalyst in Hollow Silica Nanosphere", *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2, p.2984-2988 10

【非特許文献3】L. Zhang, T. Wang, L. Yang, C. Liu, C. Wang, H. Liu, Y. Wang and Z. Su, "General Route to Multifunctional Uniform Yolk/Mesoporous Silica Shell Nanocapsules: A Platform for Simultaneous Cancer-Targeted Imaging and Magnetically Guided Drug Delivery", *Chem. European Journal*, 2012, 18, p.12512-12521

【非特許文献4】L. Wang, H. Dou, A. Lou and T. Zhang, "Encapsulated nanoreactors (Au@SnO₂): a new sensing material for chemical sensors", *Nanoscale*, 2013, 5, p. 2686-2691

【非特許文献5】B. Zhang, T. Cai, S. Li, X. Zhang, Y. Chen, K. Neoh, E. Kang and C. Wang, "Yolk-shell nanorattles encapsulating a movable Au nanocore in electroactive polyaniline shells for flexible memory device", *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, p.5189-5197 20

【非特許文献6】T. Yao, Q. Lin, K. Zhang, D. Zhao, H. Lv, J. Zhang and B. Yang, "Preparation of SiO₂@polystyrene@polypyrrole sandwich composites and hollow polypyrrole capsules with movable SiO₂ spheres inside", *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 315, p.434-438

【非特許文献7】Q. Zhang, J. Ge, J. Goebel, Y. Hu, Z. Lu and Y. Yin, "Rattle-type silica colloidal particles prepared by a surface-protected etching process", *Nano Res.*, 2009, 2, p.583-591

【非特許文献8】A. Okada, D. Nagao, T. Ueno, H. Ishii and M. Konno, "Colloidal Polarization of Yolk/Shell Particles by Reconfiguration of Inner Cores Responsive to an External Magnetic Field", *Langmuir*, 2013, 29, p.9004-9009 30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

非特許文献1に記載の粒子配列体は、粒子そのものの配列構造しか制御することができないため、特定の波長の光に対する光学特性を得ることはできるが、その光学特性を制御することはできないという課題があった。また、非特許文献2乃至5に記載の、コア粒子内包型中空粒子を利用した触媒や薬物輸送担体、ガスセンサ、メモリデバイスなどは、全てコロイドとしての粒子の特性を利用したものであり、光学特性を制御するものではなかった。 40

【0007】

本発明は、このような課題に着目してなされたもので、光学特性を制御することができる新規な光学素子、光学素子を用いたデバイスおよび光学素子の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、コア粒子内包型中空粒子について、外場応答性のコア粒子を中空粒子の内部に入れることにより、中空粒子の配列構造に加えて、中空粒子内部のコア粒子の配列等も制御可能になることを見出し、本発明に至った。 50

【0009】

すなわち、本発明に係る光学素子は、コア粒子を内部に入れた複数の中空粒子を、分散媒中に配列して成る配列体と、前記配列体に電場または磁場を印加可能に設けられた印加手段とを有し、各コア粒子は、電場応答性または磁場応答性を有し、それぞれ対応する中空粒子の内部を移動可能に、その中空粒子の内側面との間に間隙をあけて設けられ、前記印加手段は、各コア粒子を移動させるよう、各コア粒子の応答性に応じて電場または磁場を印加可能であることを特徴とする。

【0010】

本発明に係る光学素子は、各コア粒子が電場応答性を有する場合には、印加手段により電場を印加し、各コア粒子が磁場応答性を有する場合には、印加手段により磁場を印加することにより、各中空粒子の内部でコア粒子を移動させることができる。印加する電場または磁場の大きさや周波数などにより、様々にコア粒子を移動させることができ、各中空粒子の内部のコア粒子の配列や運動などを任意に制御することができる。

10

【0011】

このように、本発明に係る光学素子は、各中空粒子の配列により、特定の波長の光に対する光学特性が得られるだけでなく、各中空粒子の内部のコア粒子の配列や運動などを制御して、その光学特性を変化させることもできる。これにより、光学特性の制御を行うことができ、この制御性を利用して、本発明に係る光学素子を用いたメモリ、センサ、演算子、トランジスタ、スイッチ、表示素子、電子ペーパーなどのデバイスを構成することができる。本発明に係る光学素子は、中空粒子の内部にコア粒子を移動可能に入れた、コア粒子内包型中空粒子を配列して成る配列体による、これまでにない新規な光学素子である。

20

【0012】

本発明に係る光学素子で、各中空粒子は、内部のコア粒子の配列や運動などを識別できるよう、光を透過可能であることが好ましく、各中空粒子の厚み（殻部の厚み）は、用いる光の波長よりも短い範囲がより好ましく、波長の $1/5$ 以下が望ましく、 $1/5 \sim 1/20$ の範囲が特に望ましい。中空粒子の厚みが小さすぎると、中空粒子の殻部を形成する強度が低下してしまう。また、中空粒子の厚みが大きすぎると、光の透過性能を低下してしまい好ましくない。

【0013】

また、各中空粒子は、単分散粒子であることが好ましい。その単分散性を示すパラメータである分散度は、通常、「分散度 10% 以下」の粒子を単分散性粒子として扱うが、本発明において粒子を規則的に良好に配列させるためには、好ましくは 9% 以下、さらに好ましくは 8% 以下の粒子を用いるのがよい。

30

【0014】

本発明においては、単分散粒子の中空粒子を用いることにより、分散媒中に均一に配列させることができ、コア粒子内包型中空粒子が配列した配列体を容易に形成することができる。配列体は、複数の中空粒子を1次元で配列していても、2次元で配列していても、3次元で配列していてもよい。

【0015】

本発明に係る光学素子で、各コア粒子は、球形状であってもよいが、回転楕円体形状であってもよい。各コア粒子が回転楕円体形状である場合、電場または磁場を印加したとき、各コア粒子に働く双極子モーメントが長軸方向に強く働くことから、各コア粒子が球形状の場合よりも明確に、各コア粒子の配列や運動などを切り替えることができる。このため、光学特性の制御性を高めることができる。

40

【0016】

本発明に係る光学素子で、前記分散媒は、コア粒子内包型中空粒子等の粒子を溶解せずに分散できる溶媒であればいかなるものであってもよく、作業性の点で揮発性の低い溶媒が好ましく、例えば水またはエタノールであることが好ましい。これにより、安価かつ容易に配列体を形成することができる。

50

【0017】

本発明に係る光学素子で、用いられる各中空粒子やコア粒子は、金属や金属酸化物からなる材料が好ましく、1つの形態として、各中空粒子は、 SiO_2 が好ましく選ばれ、各コア粒子は、 SiO_2 または TiO_2 から成ることが好ましい。また、コア粒子には、金等の金属ナノ粒子を用いてもよい。各中空粒子が多孔性であるため、その内部に分散媒を容易に浸入させることができる。また、コア粒子内包型中空粒子を容易に製造することができる。また、各コア粒子が電場応答性となる。なお、各コア粒子を磁場応答性にするために、各コア粒子が磁性ナノ粒子を含んでいてもよい。

【0018】

本発明に係る光学素子で、コア粒子の大きさは、外径(粒径) $0.5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、また $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。コア粒子の外径が 0.5 nm 未満の場合は、量子ドットレベルで製造するのが困難となり、 $5 \mu\text{m}$ を超える場合は、コアとして本発明に係る光学素子を駆動する上で好ましくない。

10

【0019】

中空粒子の外径は、 $1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、また $5 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲がさらに望ましい。中空粒子の外径が 1 nm 未満の場合、コア粒子を内包することが難しくなり、 $100 \mu\text{m}$ を超える場合は、光学素子としての応答性等を低下させてしまう恐れがある。

【0020】

本発明に係る光学素子で、用いる電場強度は、光学素子を含むデバイス性能に依存して限定できるものではないが、電場強度が高すぎると、用いる溶媒が電気分解してしまう恐れがあり好ましくない。また、電場強度が低すぎると、光学素子としての応答性能を低下してしまう恐れもあり好ましくない。このため、本発明においては、電場強度は、 $0.01 \sim 300 \text{ V/mm}$ の範囲が好ましく、 $0.01 \sim 250 \text{ V/mm}$ の範囲がより好ましく、 $0.1 \sim 200 \text{ V/mm}$ の範囲がさらに望ましい。

20

【0021】

また、周波数は、 $10 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ が好ましく、 $50 \text{ Hz} \sim 50 \text{ kHz}$ がより好ましく、 $100 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ がさらに望ましい。周波数が 10 Hz 未満の場合、コア粒子を含む各中空粒子が一方側に偏ってしまう恐れが生じる(電気泳動)。また、周波数が 100 kHz を超える場合、電場に対する応答性が低下してしまう恐れがある

30

【0022】

本発明に係る光学素子の製造方法は、コア粒子を内部に入れた複数の中空粒子を準備する工程と、前記中空粒子を分散媒中に配列して成る配列体を作成する工程と、前記配列体を1対の電極間に設ける工程と、前記電極間にリード線を接続する工程とを含むことを特徴とする。本発明に係る光学素子の製造方法により、本発明に係る光学素子を製造することができる。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、光学特性を制御することができる新規な光学素子、光学素子を用いたデバイスおよび光学素子の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、各中空粒子の配列により、特定の波長の光に対する光学特性が得られるだけでなく、各中空粒子の内部のコア粒子の配列や運動などを制御して、その光学特性を変化させることもできる。

40

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の実施形態の光学素子の、電場または磁場応答機能の作動例である。(a)は配列体を示す側面図、(b)は配列体に電場を印加したときの状態を示す側面図、(c)はコア粒子内包型中空粒子の平面図を表す。

【図2】本発明の実施形態の光学素子の、コア粒子内包型中空粒子の製造方法を示すフロー図一例である。

50

【図3】本発明の実施形態の光学素子の、電場印加実験に用いる装置の作製方法を示すフロー図の一例であり、(a)および(b)は平面図を示し、(c)は(b)の斜視図を示し、(d)はその装置の側面図である。

【図4】本発明の実施形態の光学素子の、コア粒子がSiO₂粒子(中空粒子の空隙部(ほぼ円形)の径とコア粒子の粒径との相対比:2.2)のときの電場印加実験に用いた配列体の(a)走査電子顕微鏡(SEM)像、(b)拡大した走査電子顕微鏡(SEM)像、(c)コア粒子内包型中空粒子の透過電子顕微鏡(TEM)像の一例である。

【図5】図4に示す配列体の(a)分散媒滴下前(乾燥状態)の光学顕微鏡像、(b)分散媒滴下後(ウェット状態)の光学顕微鏡像、(c)分散媒滴下後(ウェット状態)の拡大した光学顕微鏡像である。

【図6】図5(b)に示すSiO₂コアAおよびSiO₂コアBの軌跡を示すグラフの一例である。

【図7】図4に示す配列体の、(a)交流電場を印加しないとき(Electric field OFF)、(b)周波数1 kHz、電場強度50 V/mmの交流電場を印加したとき(Electric field ON)、のコア粒子の軌跡を示すグラフの一例である。

【図8】図4に示す配列体の、(a)交流電場を印加しないとき(Electric field OFF)、(b)周波数1 kHz、電場強度100 V/mmの交流電場を印加したとき(Electric field ON)、のコア粒子の軌跡を示すグラフの一例である。

【図9】図4に示す配列体の、(a)交流電場を印加しないとき(Electric field OFF)、(b)周波数1 MHz、電場強度100 V/mmの交流電場を印加したとき(Electric field ON)、のコア粒子の軌跡を示すグラフの一例である。

【図10】本発明の実施の形態の光学素子の、コア粒子がSiO₂粒子(中空粒子の空隙部の径とコア粒子の粒径との相対比:3.0)のときの電場印加実験に用いた配列体の(a)走査電子顕微鏡(SEM)像、(b)拡大した走査電子顕微鏡(SEM)像、(c)コア粒子内包型中空粒子の透過電子顕微鏡(TEM)像の一例である。

【図11】図10に示す配列体の(a)分散媒滴下後(ウェット状態)の光学顕微鏡像、(b)分散媒滴下後(ウェット状態)の拡大した光学顕微鏡像である。

【図12】本発明の実施の形態の光学素子の、コア粒子がTiO₂粒子(中空粒子の空隙部の径とコア粒子の粒径との相対比:2.2)のときの電場印加実験に用いた配列体の(a)走査電子顕微鏡(SEM)像、(b)拡大した走査電子顕微鏡(SEM)像、(c)コア粒子内包型中空粒子の透過電子顕微鏡(TEM)像の一例である。

【図13】図12に示す配列体の(a)分散媒滴下前(乾燥状態)の光学顕微鏡像、(b)分散媒滴下後(ウェット状態)の光学顕微鏡像、(c)分散媒滴下後(ウェット状態)の拡大した光学顕微鏡像の一例である。

【図14】図13(b)に示すTiO₂コアAおよびTiO₂コアBの軌跡を示すグラフの一例である。

【図15】図12に示す配列体の、(a)交流電場を印加しないとき(Electric field OFF)、(b)周波数1 kHz、電場強度150 V/mmの交流電場を印加したとき(Electric field ON)、のコア粒子の軌跡を示すグラフの一例である。

【図16】図12に示す配列体の、(a)交流電場を印加しないとき(Electric field OFF)、(b)周波数1 MHz、電場強度150 V/mmの交流電場を印加したとき(Electric field ON)、のコア粒子の軌跡を示すグラフの一例である。

【図17】本発明の実施形態の光学素子の、コア粒子内包型中空粒子の他の製造方法を示すフロー図の一例であり、コア粒子内包型中空粒子をSiO₂粒子群から焼結して形成するフロー図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、図面に基づいて、本発明の実施の形態について説明する。

図1乃至図17は、本発明の実施の形態の光学素子を示している。

図1に示すように、本発明の実施の形態の光学素子は、配列体11と印加手段(図示せ

10

20

30

40

50

ず)とを有している。

【0026】

図1(a)乃至(c)に示すように、配列体11は、複数のコア粒子内包型中空粒子20を分散媒中に配列して成っている。コア粒子内包型中空粒子20は、コア粒子21と中空粒子22とを有し、中空粒子22の内部にコア粒子21を入れて形成されている。各コア粒子21は、電場応答性または磁場応答性を有し、それぞれ対応する中空粒子22の内部の空隙部22aを移動可能に、その中空粒子22の内側面との間に間隙をあけて設けられている。各中空粒子22は、光を透過可能な単分散粒子から成っている。

【0027】

図1(a)および(b)に示すように、印加手段は、各コア粒子21を移動させるよう、各コア粒子21の応答性に応じて、配列体11に電場または磁場を印加可能に設けられている。印加手段は、各コア粒子21が電場応答性を有する場合には、電場を印加可能に構成され、各コア粒子21が磁場応答性を有する場合には、磁場を印加可能に構成されている。

10

【0028】

次に、作用について説明する。

本発明の実施の形態の光学素子は、各コア粒子21が電場応答性を有する場合には、印加手段により電場を印加し、また、各コア粒子21が磁場応答性を有する場合には、印加手段により磁場を印加することにより、例えば図1(b)に示すように、いずれの場合でも各中空粒子22の内部でコア粒子21を移動させることができる。印加する電場または磁場の大きさや周波数などにより、様々にコア粒子21を移動させることができ、各中空粒子22の内部のコア粒子21の配列や運動などの空間分布を任意に制御することができる。

20

【0029】

このように、本発明の実施の形態の光学素子は、各中空粒子22の配列により、特定の波長の光に対する光学特性が得られるだけでなく、各中空粒子22の内部のコア粒子21の配列や運動などを制御して、その光学特性を変化させることもできる。これにより、光学特性の制御を行うことができ、この制御性を利用して、光学的なメモリや演算子、スイッチなどのデバイスを構成することができる。本発明の実施の形態の光学素子は、中空粒子22の内部にコア粒子21を移動可能に入れた、コア粒子内包型中空粒子20を配列して成る配列体11による、これまでにない新規な光学素子である。

30

【0030】

本発明の実施の形態の光学素子で、各中空粒子22は、光を透過可能であるため、内部のコア粒子21の配列や運動などを、外部から識別することができる。また、各中空粒子22は、単分散粒子であるため、分散媒中に均一に配列させることができ、配列体11を容易に形成することができる。

【0031】

[コア粒子内包型中空粒子20および配列体11の製造方法]

本発明の実施の形態の光学素子で、コア粒子内包型中空粒子20は、例えば、非特許文献8に記載の方法により製造される。ここでは、例えば、コア粒子21が球形状のSiO₂粒子から成り、中空粒子22がSiO₂から成るコア粒子内包型中空粒子20の製造方法について説明する。すなわち、まず、図2(a)に示すSiO₂粒子から成るコア粒子21の表面を、重合性シランカップリング剤(MPTMS; 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)で修飾した後、スチレン(St)の重合反応により、コア粒子21をポリスチレン(PS)で2段階被覆して、図2(b)に示すSiO₂/PS/PS粒子を合成する。

40

【0032】

次に、図2(c)に示すように、合成されたSiO₂/PS/PS粒子の表面に、中空粒子22となるSiO₂シェルを形成する。その後、図2(d)に示すように、焼成によりPS部を除去して、中空粒子22の内部に空隙部22aを作製する。具体的な一例では、大気中焼成温度は500、焼成時間は4時間である。焼成後、図2(e)に示すように、焼成後の

50

粒子に、アンモニア水溶液で弱塩基性に調整した溶液を添加してエッチングを行い、 SiO_2 粒子から成るコア粒子21と SiO_2 シェルの中空粒子22との焼結を解消する。具体的な一例では、アンモニア水溶液で弱塩基性に調整した溶液のpHは11程度である。こうして、コア粒子内包型中空粒子20を製造することができる。

【0033】

製造されたコア粒子内包型中空粒子20の懸濁液を、親水処理を施したカバーガラスに滴下し、乾燥させることで、2次元の配列体11を製造することができる。具体的な一例では、コア粒子内包型中空粒子20の懸濁液の濃度は、1質量%であり、直径18 mmのカバーガラスに、15 μL 滴下する。

以下に、こうして製造される配列体11に対して、電場を印加したときのコア粒子21の挙動を調べる実験を行った。

【0034】

[SiO_2 粒子の電場印加実験]

コア粒子21が SiO_2 粒子から成るコア粒子内包型中空粒子20の配列体11に対して、実験を行った。まず、図3に示すように、ガラス基板上に製造された配列体11（直径18 mm）に対して、銅テープ（厚さ35 μm ）から成る1対の電極31および銅線（ニラコ製、0.05 mm）32（リード線）を取り付け、本発明の実施の形態の光学素子を作製した（図3（b））。次いで、評価のため、各電極31と接していない粒子集積部（幅約1 mm）11aが浸るのに十分な量の分散媒（約3 μL ）を滴下した。分散媒は、 H_2O である。すなわち、本発明の実施形態の光学素子は、図3（b）で示される1対の電極（リード線に接続）間に、配列体を分散媒と共に設けてなる光学素子であって、配列体に電場を印加可能に設けられた手段により、電場応答性を有するものである。磁場を用いる場合には、磁場を印加可能に設けられた手段により印加するが、前記のような1対の電極31は少なくとも必要ではなく、配列体が分散媒と共に設けられる構造を有する光学素子であればよい。

【0035】

次にその評価実験を以下に述べる。分散媒を滴下後、分散媒の蒸発を防ぐために、カバーガラス33を重ね、ガラスボトムディッシュ（マツナミ製、ディッシュ径35 mm）34に取り付けた後、各銅線32に交流電源（エヌエフ回路設計ブロック製「HSA4011」）35を接続した。

【0036】

実験に使用した配列体11およびコア粒子内包型中空粒子20の電界放出型走査電子顕微鏡（日立製「S-4800」）像および光学顕微鏡（ニコン製「C2Si」）像を、それぞれ図4および図5に示す。コア粒子21の粒径は338 nm、中空粒子22の外径は817 nm、分散度は2.0 %、中空粒子の空隙部（ほぼ円形）の径とコア粒子の粒径との相対比（中空粒子22の空隙部径/コア粒子21の粒径であり、明細書中、単に「相対比」と記載することもある）は2.2である。

【0037】

実験では、まず、図5（b）に示す H_2O 滴下後の配列体11を用いて、コア粒子21の挙動を測定した。顕微鏡観察において H_2O 滴下後に可動性が認められた SiO_2 コアA（図5（b）中の「A」の粒子）、および、可動性が認められなかった SiO_2 コアB（図5（b）中の「B」の粒子）を選定し、それらの動きをTrackingソフト（ニコン製「NIS-A Object Tracking」）により追跡した。

【0038】

SiO_2 コアAおよび SiO_2 コアBの追跡結果を、図6に示す。なお、図6中の各コア粒子21の座標は、それぞれの粒径により規格化している。図6に示すように、 SiO_2 コアAは、ランダムに運動しており、ブラウン運動している様子が確認できた。また、 SiO_2 コアBは、 SiO_2 コアAと比較して、大きな動きは認められなかった。配列体11中の約8割のコア粒子21が、ランダムにブラウン運動しているのが確認された。

【0039】

10

20

30

40

50

次に、交流電源 3 5 により、電場強度 50 ~ 150 V/mm、周波数 0.5 kHz ~ 1 MHz の交流電場 (Electric field) を印加し、そのときのコア粒子 2 1 の挙動を測定した。測定結果のうち、周波数および電場強度がそれぞれ、1 kHz および 50 V/mm、1 kHz および 100 V/mm、1 MHz および 100 V/mm のときのコア粒子 2 1 の追跡結果を、それぞれ図 7 乃至図 9 に示す。また、実験によるコア粒子 2 1 の挙動をまとめ、表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

周波数	電場強度	コア粒子の挙動		
		SiO ₂ コア 相対比:3.0	SiO ₂ コア 相対比:2.2	TiO ₂ コア 相対比:2.2
0.5 kHz	0 V/mm	R	R	R
	50 V/mm	A	S	R
	100 V/mm	A	S	A
	150 V/mm	S	S	A
1 kHz	0 V/mm	R	R	R
	50 V/mm	A	A	R
	100 V/mm	A	S	A
	150 V/mm	S	S	A
1 MHz	0—150 V/mm	R	R	R

(A: Anisotropic, S: Suppressed, R: Random Brownian motion)

【 0 0 4 1 】

図 7 (コア粒子内包型中空粒子 ; コア SiO₂ 粒子系 ; 相対比 : 2.2) に示すように、1 kHz、50 V/mm の電場を印加すると、コア粒子 2 1 は異方的にブラウン運動をすること (Anisotropic Brownian motion) が確認された。また、図 8 に示すように、電場強度が 100 V/mm 以上のときには、コア粒子 2 1 は電場印加方向に小刻みに運動し、ブラウン運動が強く抑制されること (Suppressed Brownian motion) が確認された。また、周波数 0.5 kHz の電場を印加すると、全ての電場強度 (50 ~ 150 V/mm) において、コア粒子 2 1 のブラウン運動が抑制されること (Suppressed Brownian motion) が確認された。また、図 9 に示すように、周波数 1 MHz の電場を印加すると、全ての電場強度 (50 ~ 150 V/mm) において、コア粒子 2 1 は応答せず、等方的なブラウン運動を継続すること (Random Brownian motion) が確認された。また、このようなコア粒子 2 1 の挙動は、電場の ON / OFF 状態を切り替えることにより、可逆的に切替可能であることも確認された。

【 0 0 4 2 】

[相対比が大きいコア SiO₂ 粒子系の電場印加実験]

コア粒子 2 1 が、相対比の大きい SiO₂ 粒子から成るコア粒子内包型中空粒子 2 0 の配列体 1 1 に対して、同様の電場印加実験を行った。実験に使用した配列体 1 1 およびコア粒子内包型中空粒子 2 0 の電界放出型走査電子顕微鏡像および光学顕微鏡像を、それぞれ図 1 0 および図 1 1 に示す。コア粒子 2 1 の粒径は 338 nm、中空粒子 2 2 の外径は 1104 nm、分散度は 1.5 %、相対比は 3.0 である。

【 0 0 4 3 】

実験では、交流電源 3 5 により、電場強度 50 ~ 150 V/mm、周波数 0.5 kHz ~ 1 MHz の交流電場を印加し、そのときのコア粒子 2 1 の挙動を測定した。実験によるコア粒子 2 1 の挙動をまとめ、表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

測定の結果、0.5~1 kHz、50~100 V/mmの電場を印加すると、コア粒子21は異方的にブラウン運動をすること（Anisotropic Brownian motion）が確認された。また、電場強度が150 V/mmのときには、コア粒子21は電場印加方向に小刻みに運動し、ブラウン運動が強く抑制されること（Suppressed Brownian motion）が確認された。また、周波数1 MHzの電場を印加すると、全ての電場強度（50~150 V/mm）において、コア粒子21は応答せず、等方的なブラウン運動を継続すること（Random Brownian motion）が確認された。また、このようなコア粒子21の挙動は、電場のON/OFF状態を切り替えることにより、可逆的に切替可能であることも確認された。

【0045】

なお、相対比が異なるコア粒子21の挙動から、電場印加により生じるイオン雰囲気歪みが、電場印加方向へのブラウン運動の抑制に寄与するものと考えられる。また、高電場強度条件で、その歪みの程度が強くなり、コア粒子21のブラウン運動が強く抑制されるものと考えられる。

【0046】

[TiO₂粒子の電場印加実験]

コア粒子21が球形状のTiO₂粒子から成るコア粒子内包型中空粒子20の配列体11に対して、同様の電場印加実験を行った。なお、TiO₂粒子は、表面電位やMPTMSとの親和性がSiO₂粒子とは異なるため、コア粒子内包型中空粒子20を製造する際、図2(b)のMPTMS修飾と1段階目のPSt重合とをワンポット反応で行い、得られた粒子をシード粒子として2段階目のPSt被覆を行っている。それ以外は、図2で説明したSiO₂粒子から成るコア

【0047】

実験に使用した配列体11およびコア粒子内包型中空粒子20の電界放出型走査電子顕微鏡像および光学顕微鏡像を、それぞれ図12および図13に示す。コア粒子21の粒径は330 nm、中空粒子22の外径は768 nm、分散度は6.2 %、相対比は2.2である。

【0048】

実験では、まず、図13(b)に示すH₂O滴下後の配列体11を用いて、コア粒子21の挙動を測定した。顕微鏡観察においてH₂O滴下後に可動性を目視できたTiO₂コアA（図13(b)中の「A」の粒子）、および、可動性が認められなかったTiO₂コアB（図13(b)中の「B」の粒子）を選定し、それらの動きをTrackingソフトにより追跡した。

【0049】

TiO₂コアAおよびTiO₂コアBの追跡結果を、図14に示す。なお、図14中の各コア粒子21の座標は、それぞれの粒径により規格化している。図14に示すように、TiO₂コアAは、ランダムに運動しており、ブラウン運動している様子が確認できた。また、TiO₂コアBは、TiO₂コアAと比較して、大きな動きは認められなかった。配列体11中の約8割のコア粒子21が、ランダムにブラウン運動しているのが確認された。

【0050】

次に、交流電源35により、電場強度50~150 V/mm、周波数0.5 kHz~1 MHzの交流電場を印加し、そのときのコア粒子21の挙動を測定した。測定結果のうち、周波数および電場強度がそれぞれ、1 kHzおよび150 V/mm、1 MHzおよび150 V/mmのときのコア粒子21の追跡結果を、それぞれ図15および図16に示す。また、実験によるコア粒子21の挙動をまとめ、表1に示す。

【0051】

図15に示すように、0.5~1 kHz、100~150 V/mmの電場を印加すると、コア粒子21は異方的にブラウン運動をすること（Anisotropic Brownian motion）が確認された。また、電場強度が50 V/mmのときには、コア粒子21は応答せず、等方的なブラウン運動を継続すること（Random Brownian motion）が確認された。また、図16に示すように、周波数1 MHzの電場を印加すると、全ての電場強度（50~150 V/mm）において、コア粒子21は応答せず、等方的なブラウン運動を継続すること（Random Brownian motion）が確認された。また、このようなコア粒子21の挙動は、電場のON/OFF状態を切り替えること

により、可逆的に切替可能であることも確認された。

【 0 0 5 2 】

なお、 SiO_2 粒子および TiO_2 粒子の異なる種類のコア粒子 2 1 の挙動を比較すると、同じ電場印加条件であってもコア粒子 2 1 の種類により挙動が異なるのは、各コア粒子 2 1 の誘電特性ではなく、表面電位の差（イオン雰囲気の厚さ）が強く影響しているためであると考えられる。

【 0 0 5 3 】

以上の電場印加実験の結果から、表 1 に示すように、コア粒子 2 1 が SiO_2 粒子から成る場合は 3 種類、コア粒子 2 1 が TiO_2 粒子から成る場合は 2 種類の異なる挙動を示すため、これらの挙動を識別することにより、光学的なメモリや演算子、スイッチなどのデバイスに利用できることがわかる。

10

【 0 0 5 4 】

なお、各実験では、各コア粒子 2 1 は、ほぼ球形状であったが、回転楕円体形状であってもよい。この場合、電場または磁場を印加したとき、各コア粒子 2 1 に働く双極子モーメントが長軸方向に強く働くことから、各コア粒子 2 1 が球形状の場合よりも明確に、各コア粒子 2 1 の配列や運動などを切り替えることができる。このため、光学特性の制御性を高めることができる。

【 0 0 5 5 】

また、各実験では、各中空粒子 2 2 は電場応答性を有していたが、各中空粒子 2 2 が磁性ナノ粒子を含み、磁場応答性を有し、印加手段が、磁場を印加可能に構成されていてもよい。また、各実験では、配列体 1 1 は、コア粒子内包型中空粒子 2 0 を 2 次元に配列して形成されていたが、コア粒子内包型中空粒子 2 0 を 1 次元に配列して形成されていても、3 次元に配列して形成されていてもよい。

20

【 0 0 5 6 】

また、本発明の実施の形態の光学素子として、図 1 7 (c) に示すようなコア粒子内包型中空粒子 4 0 を用いることもできる。このようなコア粒子内包型中空粒子 4 0 は、複数の SiO_2 粒子 4 1 のような粒子が自己組織化により配列してなる配列体で形成されるものであり、配列体はその後の焼成により焼結される。その配列体は、複数の中空部 4 2 が形成され、各中空部 4 2 には開口 4 3 を有している。これにより、電場応答性または磁場応答性を有するコア粒子 4 4 は、配列体の各中空部 4 2 の内側で移動することができる。また、配列体の各中空部 4 2 は、開口 4 3 を有していなくともよい。

30

【 0 0 5 7 】

図 1 7 に示すように、コア粒子内包型中空粒子 4 0 は、図 2 (b) の方法に従って SiO_2 /PSSt/PSSt 粒子 4 5 を合成した後、所定濃度を有する SiO_2 ナノ粒子 4 1 の分散水溶液に投入し、図 1 7 (a) に示す分散液 4 6 を調製する。次いで、この分散液 4 6 を用いてガラス基板 4 7 上に、図 1 7 (b) の構造 (Top view と Side view) を形成し、PSSt/PSSt 部を焼成・除去して、各中空部 4 2 の内側にコア粒子 4 4 を内包し、 SiO_2 ナノ粒子 4 1 の群からなる焼結構造の配列体を調製することができる (図 1 7 (c) 参照) 。なお、図 1 7 (b) に示す構造体において、 SiO_2 ナノ粒子 4 1 の群は、 SiO_2 /PSSt/PSSt 粒子 4 5 の表面に自己組織化 (堆積) して形成され、その後焼結されて図 1 7 (c) に示す配列体が形成される。

40

【 0 0 5 8 】

図 1 7 (c) に示すコア粒子内包型中空粒子 4 0 は、光学素子に用いられる時には所定の溶媒 (水又はアルコール等) と共に用いられる。すなわち、この実施の形態の光学素子において、図 1 7 (c) で示される配列体を分散媒と共に 1 対の電極 (リード線に接続) 間に設けて用いられ、電場印加手段により駆動される。磁場を用いる場合には、磁場を印加可能に設けられた手段により印加するが、前記のような 1 対の電極 3 1 は少なくとも必要ではなく、配列体が分散媒と共に設けられる構造を有する光学素子であればよい。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 9 】

1 1 配列体

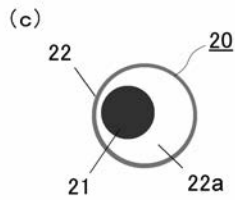
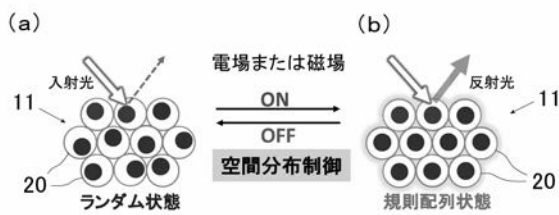
50

- 2 0 コア粒子内包型中空粒子
- 2 1 コア粒子
- 2 2 中空粒子
- 2 2 a 空隙部

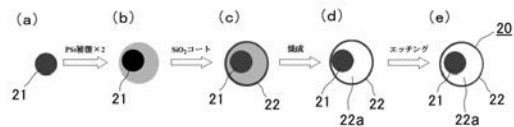
- 3 1 電極
- 3 2 銅線
- 3 3 カバーガラス
- 3 4 ガラスボトムディッシュ
- 3 5 交流電源

- 4 0 コア粒子内包型中空粒子
- 4 1 SiO₂ 粒子
- 4 2 中空部
- 4 3 開口
- 4 4 コア粒子
- 4 5 SiO₂/PSt/PSi 粒子
- 4 6 分散液
- 4 7 ガラス基板

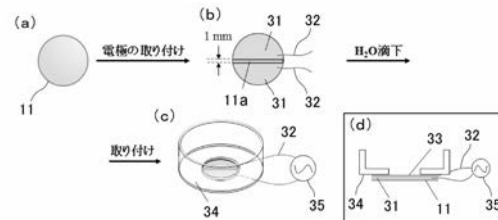
【 図 1 】



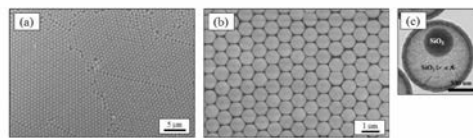
【 図 2 】



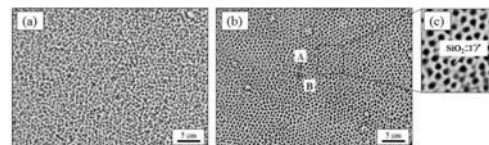
【 図 3 】



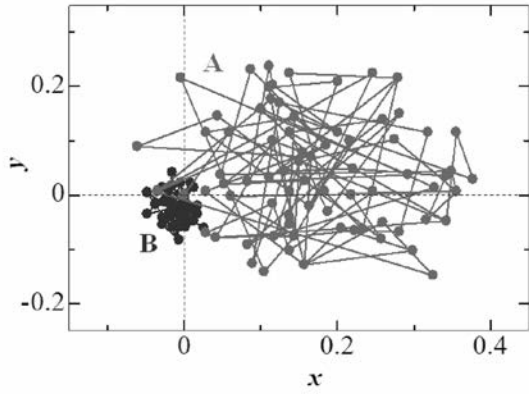
【 図 4 】



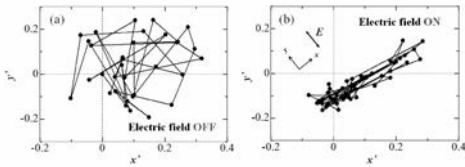
【 図 5 】



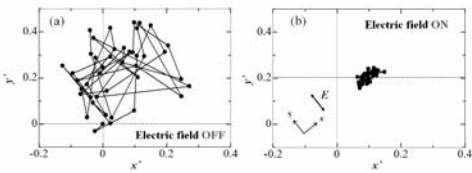
【 図 6 】



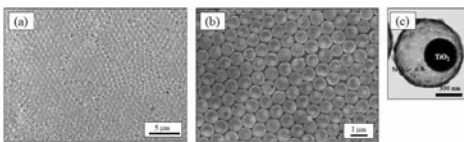
【 図 7 】



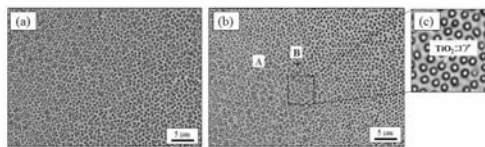
【 図 8 】



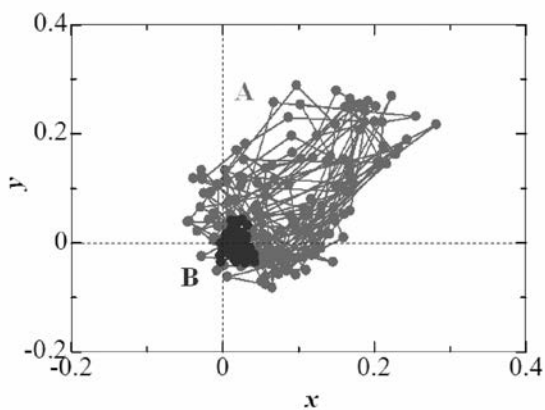
【 図 1 2 】



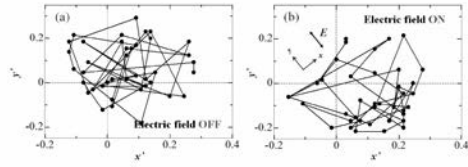
【 図 1 3 】



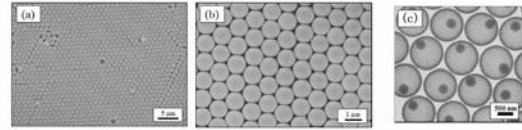
【 図 1 4 】



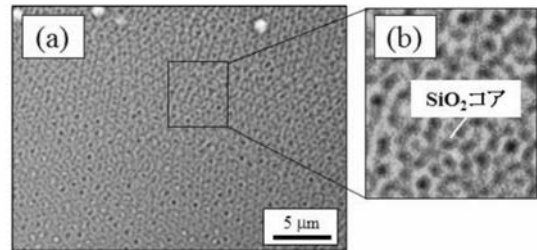
【 図 9 】



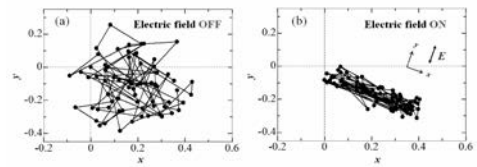
【 図 1 0 】



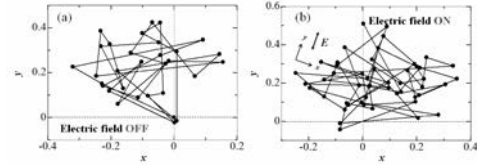
【 図 1 1 】



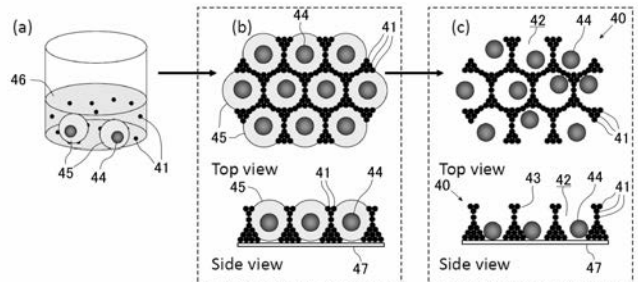
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 渡部 花奈子

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

Fターム(参考) 2H141 MA01 MB39 MB49 MC04 MC06

2K101 AA33 AA34 AA53 AA54 BE09 EE01 EE11