(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5055750号

(P5055750)

(45) 発行日 平成24年10月24日(2012.10.24)

- (24) 登録日 平成24年8月10日 (2012.8.10)
- (51) Int.Cl. F I GO2F 1/17 (2006.01) GO2F 1/17

諸求項の数	17	(全	23	百)
	Τ 4		<u> </u>	/

(21) 出願番号 (22) 出願日 (65) 公開番号	特願2005-336142 (P2005-336142) 平成17年11月21日 (2005.11.21) 特開2007-140290 (P2007-140290A)	(73)特許権者	音 000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂九丁目7番3号 100070040
(43) 公開口 審査請求日	平成20年10月22日 (2008.10.22)		100079049 弁理士 中島 淳
		(74)代埋入	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74)代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74)代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72)発明者	中山 大輔 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多色表示材料組成物、光学素子及びその表示方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

内部に外部と連通し、下記移動性粒子が出入り可能である空隙構造を有し、屈折率の異 なる2つ以上の領域が周期的に並べられた周期構造を持つと共に構造色を呈するフォトニ クス結晶構造体からなる周期構造体と、

前記周期構造体の前記空隙構造の内部又は外部に選択的に配置し、前記周期構造体の前 記空隙構造の内部に配置することで前記周期構造体の構造色を変化させる体積平均粒径が 1 nm~1 µmの移動性粒子と、

を含む、多色表示材料組成物。

【請求項2】

前記周期構造体が多孔質構造体である、請求項1に記載の多色表示材料組成物。

【請求項3】

前記周期構造体の素材色が有色である、請求項1に記載の多色表示材料組成物。

【請求項4】

前記周期構造体の素材色が無色である、請求項1に記載の多色表示材料組成物。

【請求項5】

前記移動性微粒子が金属ナノ粒子である、請求項1に記載の多色表示材料組成物。 【請求項6】

前記金属ナノ粒子が、金、銀、酸化チタン、シリカ、及び酸化亜鉛から選択される少な くとも1種の微粒子である、請求項5に記載の多色表示材料組成物。

【請求項7】

一対の基板と、

前記一対の基板間に備える多色表示材料組成物であって、内部に外部と連通し、下記移動性粒子が出入り可能である空隙構造を有し、屈折率の異なる2つ以上の領域が周期的に 並べられた周期構造を持つと共に構造色を呈するフォトニクス結晶構造体からなる周期構造体と、前記周期構造体の前記空隙構造の内部又は外部に選択的に配置し、前記周期構造体の前記空隙構造の内部に配置することで前記周期構造体の構造色を変化させる体積平均 粒径が1nm~1µmの移動性粒子と、を含む多色表示材料組成物と、

前記移動性粒子を前記周期構造体の前記空隙構造の内部又は外部に選択的に配置させるための選択配置手段と、

を有する光学素子。

【請求項8】

前記周期構造体が多孔質構造体である、請求項7に記載の光学素子。

【請求項9】

前記周期構造体の素材色が有色である、請求項7に記載の光学素子。

【請求項10】

前記周期構造体の素材色が無色である、請求項7に記載の光学素子。

【請求項11】

前記移動性微粒子が金属ナノ粒子である、請求項7に記載の光学素子。

【請求項12】

20

30

10

前記金属ナノ粒子が、金、銀、酸化チタン、シリカ、及び酸化亜鉛から選択される少な くとも1種の微粒子である、請求項11に記載の光学素子。

【請求項13】

- 前記一対の基板のうち一方が有色である、又は有色体を有する、請求項7に記載の光学 素子。
- 【請求項14】
 - 一対の基板と、

前記一対の基板間に備える多色表示材料組成物であって、内部に外部と連通し、下記移動性粒子が出入り可能である空隙構造を有し、屈折率の異なる2つ以上の領域が周期的に 並べられた周期構造を持つと共に構造色を呈するフォトニクス結晶構造体からなる周期構造体と、前記周期構造体の前記空隙構造の内部に配置することで前記周期構造体の構造色を変化させる体積平均粒径が1nm~1umの移動性粒子と、を含む多色表示材料組成物と、

前記移動性粒子を前記周期構造体の前記空隙構造の内部又は外部に選択的に配置させるための選択配置手段と、

を有する光学素子の表示方法であって、

前記移動性粒子を前記周期構造体の前記空隙構造の内部に移動させる内部微粒子移動工程と、

前記移動性粒子を前記周期構造体の前記空隙構造の外部に移動させる外部微粒子移動工程と、

を有する、光学素子の表示方法。

【請求項15】

前記移動性微粒子の前記周期構造体の前記空隙構造の内部への存在率の変化によって多 色表示を行う、請求項14に記載の光学素子の表示方法。

【請求項16】

前記移動性微粒子を前記周期構造体の前記空隙構造の内部で偏在させて多色表示を行う 、請求項14に記載の光学素子の表示方法。

【請求項17】

前記周期構造体がその構造色が無色である場合、又は移動性粒子を前記周期構造体の前 記空隙構造の内部に移動させて前記周期構造体の構造色が無色となる場合、周期構造体の ⁵⁰

(2)

20

30

40

素材色を表示する、請求項14に記載の光学素子の表示方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、周期構造体を利用した多色表示<u>材料</u>組成<u>物に</u>関する。また、本発明は、例え ば、表示素子や調光素子に適用される光学素子及びその表示方法。

【背景技術】

【0002】

近年、サブマイクロスケールの周期構造体(規則構造体)を利用した『構造色』による 発色機構を用いた表示・調色システムが提案されている。現在までにシリカやポリマーの 10 単分散微粒子を用いたコロイド結晶、ブロック共重合体のミクロドメイン構造、界面活性 剤のラメラ構造等による周期構造体を利用した構造色の発色が報告されている。 【0003】

特に、コロイド結晶による周期構造体は多くの報告がなされており、粒子同士の斥力を 利用した非最密充填型、及び粒子を密にパッキングした最密充填型の2種に分類すること ができる。

[0004]

例えば、コロイド結晶を刺激応答性ゲルの中に固定化し刺激の入力にともなうゲルの膨 潤度変化により構造色を変化させることが提案されている(例えば、非特許文献1)。ま た、コロイド結晶を固定するマトリックスの酸化還元を利用した調色(例えば、非特許文 献2)、溶媒添加による膨潤・屈折率変化による調色(例えば、非特許文献3)も提案さ れている。また、積層膜に電界を作用させることで接触 - 剥離による構造色の消色 - 発色 システムを用いたディスプレイが提案されている(例えば、非特許文献4)が提案さてい る。

【非特許文献1】K. Lee, S. A. Asher, J. Am. Chem. Soc., 122, 9534 (2000). 【非特許文献2】T. Iyoda, et al., Polymer Preprints, Japan, 50 (3), 472 (2001). 【非特許文献3】H. Fudouzi and U. Xia, Adv. Mater., 15, 892-896 (2003). 【非特許文献4】Iridigm社(米国)資料 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

これら提案での構造色は、色素や顔料を用いることなく、用いる材料の誘電特性及びメ ソスケールオーダーの構造に由来する特定波長の反射を利用しているため、単一素子で多 色を発色させるためには最も有効な手法と思われる。

[0006]

しかし、非特許文献1~3では、ゲルの膨潤度変化により表示部位そのものの大きさが 変化してしまったり、ほとんどのコロイド結晶が電気的に不活性であったりするため、表 示素子への適用は難しいのが現状である。また、非特許文献4では、電気駆動により消色 と発色を行うディスプレイであるものの、発色と消色の2値のみで多色表示することがで きず、構造色の特性を活用できてはいないのが現状である。さらに、これら提案では、メ モリ性を有する発色(表示)が実現し難いといったこともある。

【0007】

従って、本発明は、上記問題点に鑑み、多色表示が可能で、かつメモリ性を有する表示 が可能な多色表示<u>材料</u>組成<u>物を</u>提供することを目的とする。また、本発明は、当該多色表 示<u>材料</u>組成<u>物を</u>利用した光学素子及びその表示方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0008]

上記課題は、以下の手段により解決される。

即ち、本発明の多色表示材料組成物は、

内部に外部と連通し、下記移動性粒子が出入り可能である空隙構造を有し、屈折率の異 50

<u>なる2つ以上の領域が周期的に並べられた周期構造を持つと共に構造色を呈</u>するフォトニ クス結晶構造体からなる周期構造体と、

前記周期構造体の前記空隙構造の内部又は外部に選択的に配置し、前記周期構造体の前 記空隙構造の内部に配置することで前記周期構造体の構造色を変化させる体積平均粒径が 1 nm~1 µmの移動性粒子と、

を含むことを特徴としている。

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 9 \end{bmatrix}$

本発明の多色表示材料組成物において、前記周期構造体が多孔質構造体であることが好 適である。

[0010]

10

40

本発明の多色表示材料組成物において、前記周期構造体の素材色が有色であってもよい し、前記周期構造体の素材色が無色であってもよい。

[0011]

本発明の多色表示材料組成物において、前記移動性微粒子が金属ナノ粒子であることが 好適である。また、前記金属ナノ粒子が、金、銀、酸化チタン、シリカ、及び酸化亜鉛か ら選択される少なくとも1種の微粒子であることが好適である。

【0012】

一方、本発明の光学素子は、

一対の基板と、

前記一対の基板間に備える多色表示材料組成物であって、内部に外部と連通し、下記移 20 動性粒子が出入り可能である空隙構造を有し、屈折率の異なる2つ以上の領域が周期的に 並べられた周期構造を持つと共に構造色を呈するフォトニクス結晶構造体からなる周期構 造体と、前記周期構造体の前記空隙構造の内部又は外部に選択的に配置し、前記周期構造 体の前記空隙構造の内部に配置することで前記周期構造体の構造色を変化させる体積平均 粒径が1nm~1µmの移動性粒子と、を含む多色表示材料組成物と、

前記移動性粒子を前記周期構造体の前記空隙構造の内部又は外部に選択的に配置させるための選択配置手段と、

を有することを特徴としている。

【0013】

本発明の光学素子において、前記周期構造体が多孔質構造体であることが好適である。 ³⁰ 【 0 0 1 4 】

本発明の<u>光学素子</u>において、前記周期構造体の素材色が有色であってもよいし、前記周 期構造体の素材色が無色であってもよい。

【0015】

本発明の光学素子において、前記移動性微粒子が金属ナノ粒子であることが好適である。また、前記金属ナノ粒子が、金、銀、酸化チタン、シリカ、及び酸化亜鉛から選択され る少なくとも1種の微粒子であることが好適である。

[0016]

本発明の光学素子において、前記一対の基板のうち一方は有色である、又は有色体を有 することがよい。

【0017】

また、本発明の光学素子の表示方法は、上記本発明の多色表示材料組成物を備えた光学 素子の表示方法であって、

前記移動性粒子を前記周期構造体の前記空隙構造の内部に移動させる内部微粒子移動工 程と、

前記移動性粒子を前記周期構造体の前記空隙構造の外部に移動させる外部微粒子移動工程と、

を有することを特徴としている。

【0018】

本発明の光学素子の表示方法において、前記移動性微粒子の前記周期構造体の前記空隙 50

(4)

構造の内部への存在率の変化によって多色表示を行うことができる。また、前記移動性微 粒子を前記周期構造体の前記空隙構造の内部内で偏在させて多色表示を行うことができる

【0019】

本発明の光学素子の表示方法において、前記周期構造体がその構造色が無色である場合 、又は移動性粒子を前記周期構造体の前記空隙構造の内部に移動させて前記周期構造体の 構造色が無色となる場合、周期構造体の素材色を表示することができる。

【発明の効果】

[0020]

本発明によれば、多色表示が可能で、かつメモリ性を有する表示が可能な多色表示<u>材料</u>10 組成<u>物を</u>提供することができる。また、本発明は、当該多色表示<u>材料</u>組成物を利用した光 学素子及びその表示方法を提供することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、実質的に同じ機能を有する部材には 、全図面同じ符号を付与し、重複する説明は省略する場合がある。

【0022】

図1は、実施形態に係る光学素子を示す概略構成図である。本実施形態に係る光学素子は、図1に示すように、スペーサー22により所定の間隙をもって対向配置された一対の透明基板10及び背面基板12を備え、当該透明基板10及び背面基板12の間隙内に、一対の第1電極14及び第2電極16と、多色表示材料組成物として周期構造体18及び分散媒20が配置されている。そして、分散媒20には、移動性微粒子として電荷移動性微粒子20Aが分散されている。

【0023】

周期構造体18は、層状に第1電極14に当接して、当該第1電極14と共に背面基板 12表面に配設されている。一方、分散媒20は基板の間隙に封入されて周期構造体18 と接触すると共に、一方の透明基板10表面に配設された第2電極16と接触されている

【0024】

まず、周期構造体18について説明する。光の波長程度の大きさで屈折率の異なる2つ 30 以上の領域がサブマイクロスケール程度で周期的に並べられた周期構造を持つものであり 、ある条件下において、当該周期構造によって可視光が干渉され、周期構造色特有の構造 色を呈するものが利用できる。無論、周期構造体18はその構造体に由来する構造色が無 色、即ち構造色が可視領域に存在せず、周期構造体18単独では素材色を呈しており、後 述する移動性微粒子によって平均屈折率が変化し、構造色が可視領域に達し所定の構造色 を呈するようにしてもよい。なお、光学素子用に最適化された周期構造体18は、フォト ニック結晶構造体とも呼ばれている。

[0025]

周期構造体18の素材色は、有色であってもよし、無色であってもよい。周期構造体1 8の構造色が無色、又は後述する移動性微粒子によって平均屈折率が変化し、構造色が無 ⁴⁰ 色である(即ち可視領域外れた)場合には、周期構造体18の素材色を表示することがで きる。例えば、周期構造体18の素材色が黒色(有色)であると、構造色が可視領域外れ たときには光学素子が黒色を表示できるようになる。また、周期構造体18の素材色が透 明(無色)であると、構造色が可視領域外れたときには光学素子が光を透過させることが できるようになる。

[0026]

周期構造体18は、電荷移動性微粒子20A(移動性微粒子)が入り込めるように、その内部に外部と連通する空隙構造を有する必要があり、このような空隙構造としては例えば多孔質構造体が挙げられる。

[0027]

周期構造体18として具体的には、コロイド結晶構造体、ミクロドメイン構造体、ラメ ラ構造体などのポジ型構造体、これらポジ型構造体を鋳型として用いたネガ型構造体が挙 げられる。ポジ型構造体の場合、単位構造体(例えば粒子等)間の間隙により空隙構造(多孔質構造)を持たせる。一方、ネガ型構造体は、ポジ型構造体の単位構造体(例えば粒 子等)間の間隙に被鋳型物質を充填し当該構造体を除去することで、空隙構造(多孔質構 造)を持たせる。これらの構造体の間隙に電荷移動性微粒子20A(移動性微粒子)が入 り込んだり、出たりすることで、その構造体に由来する構造色を変化させることができる

[0028]

周期構造体18は、絶縁性であっても、導電性であってもよいが、例えば電極を兼ねる ¹⁰ 場合には少なくとも表面が導電性を有する必要がある。なお、上記ネガ型構造体は自体は 一般的に導電性を有していないため、これらの構造体の表面を導電性物質で被覆したポジ 型構造体、これらの単位構造体(例えば粒子等)の間隙に導電性物質を充填し当該構造体 を除去したネガ型構造体(所謂、中空構造体)が適用される。

[0029]

ここで、移動性粒子20A(移動性粒子)が周期構造体18の空隙構造の内部又は外部 に選択的に配置されるためには、移動性粒子20A(移動性粒子)は空隙構造に容易に出 入り可能である必要がある。このため、空隙構造(これが外部と連通する連通路も含む) は所定の大きさ以上である必要である。また、周期構造体18の構造色を呈示するために は、周期構造体18による反射光の波長が可視光範囲内であることが必須である。

【 0 0 3 0 】

このため、空隙構造を構成する孔の長径は、10nm以上1000nm以下の範囲内で あることが望ましい。空隙構造を構成する孔の長径が、10nm未満又は1000nmよ り高くなると、周期構造体18による反射光の波長が可視光範囲から大きく外れるため、 移動性粒子の作用によって得られる色変化に制限が生じることがある。また、空隙構造を 構成する孔間あるいは外部との間には連通路(穴)が存在する必要があり、その連通路(穴)の径はその長径で1nm以上1000nm以下であることが望ましい。この連通路(穴)が1nm以下であると粒子の移動を抑制してしまい、また1000nmよりも大きい と多孔質構造体の強度が低下する恐れが生じることがある。

【0031】

ここで、空隙構造を構成する孔、空隙構造を構成する孔間あるいは外部との間に存在す る連通路(穴)の大きさは、走査電子顕微鏡(SEM、VE-9800、キーエンス)で 測定した。

【 0 0 3 2 】

コロイド結晶構造体は、コロイド粒子同士の斥力を利用して充填した非最密充填型構造 体、コロイド粒子を密に充填した最密充填型構造体である。コロイド粒子としては、例え ば体積平均粒子径10nm~1000nmの粒子で、シリカ粒子、ポリマー粒子(ポリス チレン、ポリエステル、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、 ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテルスルフォン、ナイロン、ポ リウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなど)、その他、酸化チタンなどの無 機物粒子)がある。

【 0 0 3 3 】

このようなコロイド粒子は、例えば、乳化重合、懸濁重合、二段階鋳型重合、化学的気 相反応法、電気炉加熱法、熱プラズマ法、レーザ加熱法、ガス中蒸発法、共沈法、均一沈 殿法、化合物沈殿法、金属アルコキシド法、水熱合成法、ゾルゲル法、噴霧法、冷凍凍結 法、硝酸塩分解法で作製することができる。また、コロイド結晶構造体は、コロイド粒子 分散液を用いて基板上にコロイド粒子を重力沈降法や塗布乾燥法によって自己組織的に堆 積させる方法、あるいは電場や磁場の作用によって基板上に堆積させる方法、さらにはコ ロイド粒子の分散液に基板を浸漬、引き上げて、基板上に形成させる方法によって作製す ることができる。 30

【0034】

コロイド結晶構造体は厚さが100nm~5mm、好ましくは500nm~1mmであることがよい。

【0035】

また、ミクロドメイン構造体は、例えば、異種高分子を化学結合で繋げたブロック共重 合体を利用し、当該異種高分子間の反発により、数ナノメートル~サブマイクロメートル の周期構造を持つものである。ブロック共重合体としては、例えば、ポリ(スチレン・c o-イソプレン)ブロック共重合体、ポリ(スチレン・co-ブタジエン)ブロック共重 合体ポリ(スチレン・co-ビニルピリジン)ブロック共重合体、ポリ(スチレン・co - エチレンプロピレン)ブロック共重合体などがあり、繰り返し単位が複数になってもか まわない。

[0036]

このようなミクロドメイン構造体は、例えば流動温度以上に上昇させたのちに冷却して 固化させたり、溶媒に溶解させた後に溶媒を蒸散させて固化させることで作製することが できる。

[0037]

ミクロドメイン構造体は、それぞれのドメインの屈折率差が0.1~10であって、ド メインの特長距離が10nm~1000nmであることがよい。

【 0 0 3 8 】

また、ラメラ構造体は、液晶構造の一つであり、分子膜が層状にスタックし、分子膜間 ²⁰ 相互の斥力により安定化されているものである。分子膜を構成する材料としては、界面活 性剤等がある。

【0039】

このようなラメラ構造体は、例えば、界面活性剤を用いた多層二分子膜によるラメラ層 間を反応場としてアルコキシシランのゾル - ゲル合成より作製することができる。さらに この手法は界面活性剤が形成するヘキサゴナル相、逆ヘキサゴナル相を反応場に用いても 周期構造体を得ることができる。

[0040]

ラメラ構造体は、それぞれの層の屈折率差が0.1~10であって、層間距離が10n m~1000nmであることがよい。

【0041】

また、蒸着法、スパッタ法、塗布法、引き上げ法など薄膜作製法により異なる屈折率を 有する素材を積層することでも周期構造体を得ることができる。

【0042】

また、周期構造体18としてネガ型構造体を作製するための被鋳型物質としては、熱硬 化樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、ポリエステル、ポリイミド、ポリメタクリル 酸メチルなどのアクリル樹脂、ポリスチレン及びその誘導体、ポリエチレン、ポリプロピ レン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエー テルスルフォン、セルロース誘導体、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、エポキシ系樹脂 、ポリアセタール系樹脂などが挙げられる。また、導電性の周期構造体18を得るための 導電性物質としては、炭素材料、金属(銅、アルミニウム、銀、金、ニッケル、プラチナ など等)、金属酸化物(酸化スズ、酸化スズ - 酸化インジウム(ITO)等)、導電性高 分子(ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリフェニレンビニレン類 、ポリアセン類、ポリアセチレン類等)、などが挙げられる。これらの中でも、炭素材料 はその素材色が本来黒色であるため得られた構造色のコントラストが上がる点でよい。 【0043】

また、周期構造体18としてのネガ型構造体(中空構造体)を構成する被鋳型物質(導 電性物質を含む)として高分子を適用すること、光学素子にフレキシブル性(可とう性、 屈曲性)を付与できる。

[0044]

10

30

周期構造体18のうちポジ型構造体に導電性を付与する場合には、上記コロイド結晶構 造体、ミクロドメイン構造体、ラメラ構造体などの表面に、例えば、めっき、電解重合な どにより導電性物質を被覆して作製することができる。なお、導電性物質前駆体を被覆し た後、焼成などの処理を施し、導電性物質としてもよい。

【0045】

一方、周期構造体18のうちネガ型構造体(中空構造体)は、上記コロイド結晶構造体 、ミクロドメイン構造体、ラメラ構造体などの間隙に、例えば、めっき、電解重合などに より被鋳型物質(導電性物質を含む)を充填し、その後、当該構造体を除去することで作 製することができる。なお、被鋳型物質(導電性物質を含む)前駆体を被覆・充填した後 、焼成などの処理を施し、被鋳型物質(導電性物質を含む)としてもよい。

【0046】

具体的には、例えば、図2に示すように、例えばシリカ粒子からなるコロイド結晶構造 体30を作製し(図2(A))、その後、コロイド結晶構造体30の表面及び間隙(粒子 間隙)に、フルフリルアルコール樹脂などの導電性物資前駆体を被覆・充填し、焼成する ことで、結果、導電性物資32として難黒鉛化炭素を充填する(図2(B))。そして、 コロイド結晶構造体30を、フッ酸などによりエッチングして除去すると、コロイド結晶 構造体30と同じ形状の空隙34が形成される(図2(C))。このようにして、導電性 物質32からなるネガ型の周期構造体18を作製することができる。 【0047】

また、周期構造体18は、上記ネガ型構造体(中空構造体)を粉砕した紛体群も適用す ることができる。ネガ型構造体を粉砕することで、周期構造自体が持つ可視光の干渉がラ ンダム化され、結果、周期構造に由来する構造色の視野角依存性が改善される。ネガ型構 造体の粉砕程度は、周期構造に由来する構造色が消えない程度、即ち、周期構造が壊れな い程度、且つ粉体間で所定の間隙(多孔質体構造)を持つような程度で行われる。具体的 (粉体の大きさの程度を表す特性値)には、例えば、数平均粒径が100nm~5mm程

度となるように粉砕する。

【0048】

ここで、周期構造体18と分散媒20との相互間の屈折率差が大きくなるように材料を 選択したり、周期構造体18を細分したり、周期構造体18の厚さを薄くしたりすること で視野角依存性を改善することができる。

【0049】

30

10

20

具体的には、周期構造体18と分散媒20との相互間の屈折率差は、例えば、0.1~ 10程度とすることがよい。各屈折率はアッベ屈折率計で求めることができる。

【0050】

また、周期構造体18の細分は、例えば、一辺10μm~5mm角四方の1画素ごとで 行うことができる。また、周期構造体18の厚さは500nm~5mmとすることがよい

【0051】

次に、移動性微粒子としての電荷移動性微粒子20Aについて説明する。電荷移動性微 粒子20Aは、電界(電圧)の作用により移動可能な微粒子である。そして、電荷移動性 40 微粒子20A(移動性微粒子も含む)は、周期構造体18の空隙構造に入り込むことで平 均屈折率を変化させ、構造色を変化させることができるものである。

【0052】

電荷移動性微粒子20A(移動性微粒子も含む)は、分散媒に分散状態では光散乱する ことなく(言いかえれば移動性微粒子が分散した状態分散媒が着色せず光透過性を有する 大きさ)、周期構造体18の空隙構造へ入り込める大きさであることが好ましく、具体的 には、その体積平均粒子径が1nm~1µmであることが好ましく、より好ましくは5n m~500nmであり、さらに好ましくは10nm~100nmである。なお、図中では わかり易いように、電荷移動性微粒子20A(移動性微粒子)を表現している 【0053】

(8)

10

50

ここで、体積平均粒子径の測定方法としては、粒子群にレーザ光を照射し、そこから発 せられる回折、散乱光の強度分布パターンから平均粒径を測定する、レーザ回折散乱法を 採用する。なお、測定は動的光散乱式粒径分布測定装置(LB-550、(株)堀場製作 所)を用い、25 で測定を行った。また、金属ナノ粒子の場合は透過型電子顕微鏡(H D-2300、(株)日立ハイテクノロジーズ)により測定した。

【0054】

電荷移動性微粒子20A(移動性微粒子も含む)<u>は、</u>表面あるは内部に電荷を有してい るものが好ましく、金属粒子(金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、プラチナ等)、無 機物粒子(シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛等)、ポリマー粒子(ポリスチレン、アクリル 樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、フッ素系樹脂、シリコーン系 樹脂等)、天然粒子(たんぱく質等)があり、好ましい特性を得るために表面に官能基を 修飾してもかまわない。また、界面活性剤を添加し電荷移動性微粒子20A(移動性微粒 子も含む)表面への界面活性剤の吸着によるものでもかまわない。このとき電荷移動性微 粒子20A(移動性微粒子も含む)表面に修飾させる官能基としてはアミノ基、アンモニ ウム基、ハロゲン基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミド基、チ オール基などが挙げられる。また、上記の素材の組み合わせでコア・シェル構造を形成さ せてもかまわない。

【0055】

電荷移動性微粒子20A(移動性微粒子も含む)の濃度(重量比)は、周期構造体18 の空隙構造の体積によって変わるが、分散媒20に対して0.01重量%~70重量%が 20 好ましく、より好ましくは0.05重量%~50重量%であり、より好ましくは、0.1 重量%~20重量%である。電荷移動性微粒子20A(移動性微粒子も含む)の濃度が小 さすぎると、周期構造体18の構造色変化に寄与しにくくなることがあり、多すぎると周 期構造体18の空隙構造に入り込めなくなる粒子が出てくる。

【0056】

電荷移動性微粒子20Aとして具体的には、金属ナノ粒子(好適には金、銀、酸化チタン、シリカ、及び酸化亜鉛から選択される少なくとも1種の微粒子)が好適に挙げられる

【0057】

30 なお、本実施形態では、移動性微粒子として電荷移動性微粒子20Aを用いた形態を説 明しているが、移動性微粒子としてはその他、磁気移動性微粒子が挙げられる。磁気移動 性微粒子は、磁気の作用(磁気泳動法)により移動する微粒子であり、マグネタイト、マ グヘマイト、フェライト等の酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄;:Fe、Co、 Niのような金属あるいはこれらの金属とA1、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、 Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金 ;及びこれらの混合物等が挙げられる。具体的には、四三酸化鉄(Fe₃O₄)、三二酸化 鉄(- Fe。O。)、酸化鉄亜鉛(ZnFe。Oィ)、酸化鉄イットリウム(Y。Fe₅Oィ。)、酸化鉄カドミニウム(CdFe₂O₄)、酸化鉄ガドリニウム(Gd₃Fe₅O₁₂)、酸 化鉄銅(CuFe。O₄)、酸化鉄鉛(PbFe₁₂O₁₉)、酸化鉄ニッケル(NiFe₂O₄ 40)、酸化鉄ネオジム(NdFe₂O₃)、酸化鉄バリウム(BaFe₁₂O₁₉)、酸化鉄マグ ネシウム (MgFe₂O₄)、酸化鉄マンガン (MnFe₂O₄)、酸化鉄ランタン (LaF eOᇲ)、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が挙げられる。本 発明では磁性材料として、少なくとも磁性鉄を含有し、他に必要に応じて上述した磁性材 料を一種又は二種以上任意に選択して使用することが可能である。

【0058】

磁気移動性微粒子は好ましい特性を得るために表面に官能基を修飾してもかまわない。 また、界面活性剤を添加し表面への界面活性剤の吸着によるものでもかまわない。このと き表面に修飾させる官能基としてはアミノ基、アンモニウム基、ハロゲン基、水酸基、カ ルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミド基、チオール基などが挙げられる。また 、他の素材でコア - シェル構造を形成させてもかまわない。 [0059]

また、移動性微粒子として磁気移動性微粒子を適用する場合、選択配置手段としては磁 気発生手段(例えば電磁石、フェライト磁石、ネオジウム磁石、サマコバ磁石、アルニコ 磁石、ラバー磁石、キャップ磁石等)が適用される。

[0060]

次に、分散媒20について説明する。分散媒20は、電荷移動性微粒子20A(移動性 微粒子)を分散させるための媒体である。分散媒20としては、水、有機溶媒(例えば、 メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレ ングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類;アセトンやメチルエチルケト ンなどのケトン類;エーテル類;エステル類;等の他、ジメチルホルムアミド、ジメチル アセトアミド、ジメチルスルホオキシド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロ ピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ピロリドン誘導体、)、油類(例えば、脂肪 族、は芳香族系有機溶媒、シリコンオイル)、イオン液体(例えば、1-エチル-3-メ チルイミダゾリウムブロマイド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムラクテート、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - エチル -3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイドテトラフ ルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネー ト、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド、1-ブチル-3-メチルイミダ ゾリウムクロライド、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムテ トラフルオロボレート、 - 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンス ルホネート、 - 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムラクテート、 1 - ヘキシル - 3 -メチルイミダゾリウムブロマイド、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド 、 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムラクテート、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - ヘ キシル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムブロマイ ドテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタン スルホネート、1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムブロマイド、1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド、1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムラクテー ト、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - オクチル -3-メチルイミダゾリウムブロマイドテトラフルオロボレート、1-オクチル-3-メチ ルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - デシル - 3 - メチルイミダゾリ ウムブロマイド、1 - デシル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド、1 - デシル - 3 -メチルイミダゾリウムラクテート、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - デシル - 3 - メチルイミ ダゾリウム、1 - デシル - 3 - メチルイミダゾリウムブロマイドテトラフルオロボレート 1 - デシル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - ドデシ ル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウムク ロライド、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウムラクテート、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム、 1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム ブロマイドテトラフルオロボレート、1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウムトリフル オロメタンスルホネート、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムプロマイド、1 - エチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムクロライド、 1 - エチル - 2 , 3 - ジメチル イミダゾリウムラクテート、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - エチル - 2 , 3 - ジメチルイミ ダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムブロマイドテトラフルオロボ レート、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムブロマイド、1 - ブチル - 2 , 3 - ジメ チルイミダゾリウムクロライド、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチル イミダゾリウムテトラフルオロボレート、 - 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウ ムトリフルオロメタンスルホネート、 - 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムラ クテート、1 - ヘキシル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムブロマイド、1 - ヘキシル -2,3-ジメチルイミダゾリウムクロライド、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾ リウムラクテート、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - ヘキシル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリ

10



ウム、1-ヘキシル-2 ,3-ジメチルイミダゾリウムブロマイドテトラフルオロボレー ト、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - オクチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムプロマイド、 1 - オクチル - 2 , 3 - ジメ チルイミダゾリウムクロライド、1 - オクチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムラクテ ート、ヘキサフルオロリン酸 - 1 - オクチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - オ クチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムブロマイドテトラフルオロボレート、1 - オク チル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - デシル -2,3-ジメチルイミダゾリウムブロマイド、1-デシル-2,3-ジメチルイミダゾリ ウムクロライド、1 - デシル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムラクテート、ヘキサフル オロリン酸 - 1 - デシル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム、 1 - デシル - 2 , 3 - ジメ チルイミダゾリウムブロマイドテトラフルオロボレート、1 - デシル - 2 , 3 - ジメチル イミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ドデシル-2.3-ジメチルイミ ダゾリウムブロマイド、1 - ドデシル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムクロライド、1 - ドデシル - 2,3 - ジメチルイミダゾリウムラクテート、ヘキサフルオロリン酸 - 1 -ドデシル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウム、 1 - ドデシル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾ リウムブロマイドテトラフルオロボレート、1 - ドデシル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリ ウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチルピリジニウムブロマイド、1-エチルピ リジニウムクロライド、1-エチルピリジニウムラクテート、ヘキサフルオロリン酸-1-エチルピリジニウム、1-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、1-エチルピリジ ニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチルピリジニウムブロマイド、1-ブチル ピリジニウムクロライド、1-ブチルピリジニウムラクテート、ヘキサフルオロリン酸-1 - ブチルピリジニウム、 1 - ブチルピリジニウムテトラフルオロボレート、 1 - ブチルピリ ジニウムトリフルオロメタンスルホネート、 1 - ヘキシルピリジニウムブロマイド、 1 - ヘ キシルピリジニウムクロライド、1-ヘキシルピリジニウムラクテート、ヘキサフルオロ リン酸-1-ヘキシルピリジニウム、1-ヘキシルピリジニウムテトラフルオロボレート、 1-ヘキシルピリジニウムトリフルオロメタンスルホネート)が挙げられる。特に、分散 媒20の溶媒としてイオン液体を適用することがよい。イオン液体は他の溶媒に比べ特に 揮発性が低いので、素子の長期安定化が図れる。

[0061]

30 次に電極について説明する。選択配置手段(電界付与手段)としての第1電極14及び 第2電極16の構成材料としては、炭素材料、金属(銅、アルミニウム、銀、金、ニッケ ル、プラチナなど等)、金属酸化物(酸化スズ、酸化スズ - 酸化インジウム(ITO)等)、導電性高分子(ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリフェニレ ンビニレン類、ポリアセン類、ポリアセチレン類等)、導電性高分子と前述の金属や金属 酸化物の粒子との複合材料からなる電極などが好ましく用いられる。

[0062]

なお、選択配置手段(電界付与手段)としては、電極に限られず、導電性材料で構成さ れていればよく、例えば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッ ケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、銀、カドニウム、インジウムなどの金属、ポ リアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリメチルチオフェン、ポリピロール、ポリアニリ ン、ポリフェニレンビニレンなどの導電性高分子、高分子マトリックスに金属粒子あるい は炭素粒子などを混練して導電性を持たせた樹脂、炭素材料などが挙げられる。 [0063]

透明基板10及び背面基板12の構成材料としては、ポリエステル、ポリイミド、ポリ オレフィン、ポリ(メタ)アクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリエチ レン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテルスルフォン、ナイロン、ポリウレタ ン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のフイルムや板状基板、ガラス基板、金属、 金属フイルム、セラミックス等が使用可能である。特に、透明基板10及び背面基板12 として屈曲性のあるフイルム基板を用いた場合はフレキシブル性(可とう性、屈曲性)を 有する素子となる。

10

20

[0064]

また、背面基板12は、有色であってもよし、有色体を有していてもよい(例えば、着 色フィルムを基板面に貼り付ける)。例えば、周期構造体18の素材色が透明(無色)で あると、構造色が可視領域外れたときには周期構造体18が光を透過させるため、背面基 板12の色又は有色体の色を表示することができる。これにより、例えば、背面基板12 を黒色、又は有色体を黒色とすると、周期構造体18の構造色の変化のみでは表現しにく い、黒色を表示することができるようになる。なお、本実施形態の場合、有色体は電極1 4を兼ねることもできる。

[0065]

10 スペーサー22としては、例えば、樹脂、金属酸化物、ガラスなどで構成することがで きる。また、スペーサー22は、特に制限はないが、基板間の間隙が、電気絶縁性液体と 、周期構造体18及び分散媒20の配置領域が確保するために十分に均一な間隙が確保さ れるように配置する。

[0066]

スペーサー22の形状は安定して間隙を維持できるものであれば特に限定されないが、 例えば、球、立方体、柱状のものなどの独立した形状のものが好ましく用いられる。 [0067]

その他、本実施形態に係る光学素子には、上記した構成要素の他にも、表面保護層、カ ラーフィルター層、UV吸収層、反射防止層、配線、電気回路、IC、LSI、電源等の 要素を備えていてもかまわない。

[0068]

なお、各構成要素は、電界を付与する電圧においても、分解しない材料や不活性な材料 で構成することがよい。

[0069]

このような構成の本実施形態に係る光学素子では、電界付与手段としての一対の第1電 極14及び第2電極16に電圧を印加することで、周期構造体18へ電界を付与する。こ の電界により、周期構造体18の空隙構造18Aに電荷移動性微粒子20Aが入り込む(図3(A)参照)。そして、この入り込んだ電荷移動性微粒子20Aにより平均屈折率が 変化し、周期構造体18に由来する構造色から色が変化する。

[0070]

一方、上記電圧とは逆の電圧を一対の第1電極14及び第2電極16に印加すると、上 記電界とは逆の電界が周期構造体18に付与される。この逆の電界により、周期構造体1 8の空隙構造18Aから電荷移動性微粒子20Aが出て行く(図3(B)参照)。周期構 造体18の空隙構造18Aから電荷移動性微粒子20Aが無くなることで、平均屈折率が 変化し、周期構造体に由来する構造色へ色が変化する。

[0071]

このように、電荷移動性微粒子20Aにより平均屈折率を変化させることで、色を変化 させることができるが、この電荷移動性微粒子20Aの存在率によっても平均屈折率変化 量が異なるため、当該存在率によって調色することができる。この存在率の調整は、付与 する電界強度(印加電圧、電流量)や時間により適宜行うことができる。

[0072]

なお、電荷移動性微粒子20A(移動性微粒子)の存在率とは、周期構造体18の空隙 構造の単位体積当りに、当該空隙構造に電荷移動性微粒子20Aが存在する割合(空隙構 造単位体積当りに存在する粒子体積)である。

[0073]

また、電荷移動性微粒子20A(移動性微粒子)を周期構造体18の空隙構造の内部で 偏在さるように入り込ませることで、多色表示を行うこともできる。例えば、図4に示す ように、層状の周期構造体18の下部(背面基板側の部分)の空隙構造にのみ電荷移動性 微粒子20A(移動性微粒子)を入り込ませるようにして、周期構造体18の厚み方向で 偏在させることで、電荷移動性微粒子20Aが入り込んだ領域Aのみ構造色を変化させ、

30

電荷移動性微粒子20Aが入り込まない領域Bは周期構造体18に由来する構造色を呈す るようにして、当該領域Aでの変化した構造色と当該領域Bでの周期構造体18に由来す る構造色との混色が表示され、表示色の幅が広がる。このように、層状の周期構造体18 の下部(背面基板側の部分)の空隙構造にのみ電荷移動性微粒子20A(移動性微粒子) を入り込ませるようにするには、例えば、周期構造体18の厚みを大きくしたり、周期構 造体18の空隙構造の総体積よりも、分散媒20に分散させる電荷移動性微粒子20Aの 総量を少なくする(例えば、約半分)ことで実施することができる。

[0074**]**

ここで、周期構造体18が構造色を呈するメカニズム、及び周期構造体の空隙構造に電 荷移動性微粒子20A(移動性微粒子)が入り込むことによる調色のメカニズムを、コロ ¹⁰ イド結晶構造体を例にして説明する。

【0075】

まず、図5に示すように、コロイド結晶構造体による可視光の干渉のメカニズムはX線 回折による結晶構造解析に用いられるブラッグの法則(下記式(1))を適用することが できる。

【 0 0 7 6 】 【 数 1 】

 $m\lambda = 2l\cos\theta$

(1) 20

【 0 0 7 7 】

式(1)中、mは定数、 は光の波長、1は格子定数、 は入射角である。ここではしかしX線回折による手法コロイド結晶構造体の干渉は波長と対象物のスケールの比率が大きく異なるためそのままは用いることはできない。つまり、コロイド結晶構造体は可視光の波長と同程度であるので屈折率の影響を考慮しなければならない。

【0078】

そこで、図6に示すように、 の角度で進入した光の波長(_{air})とコロイド結晶構 造体により の角度に屈折した光の波長(_{cry})との関係は、 n_{air}、 n_{cry}をそれぞれ 空気及びコロイド結晶構造体の屈折率としたとき、式(2)で表される(スネルの法則)

30

40

【 0 0 7 9 】 【 数 2 】



 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 8 & 0 \end{bmatrix}$

さらに、図7に示すように、コロイド結晶構造体はエネルギー的に最も安定な面心立方結晶の(111)面を表層にしていることから(図7中ACF面、hfda面)、コロイド粒子の粒径(体積平均粒径)をDで表すと格子定数は式(2')となり、式(1)、式(2)をまとめることで式(3)を得る。

【0081】

【数3】

$$l = \sqrt{2/3}D \tag{2'}$$

$$\lambda = 2\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} D\left[\left(\frac{n_{\text{ave}}}{n_{\text{air}}}\right)^2 - \sin^2\alpha\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

$$(n_{\rm ave}^{2} = n_{\rm air}^{2} \phi_{\rm air} + n_{\rm cry}^{2} \phi_{\rm colloid})$$

【0082】

ここで、式(3) n_{air}、 n_{cry}はそれぞれ空気、コロイド粒子の屈折率、 _{air}、 _{col} 20 _{loid}はそれぞれ空気、コロイド粒子の体積分率である。この が可視光領域(400 nm ~800 nm)に収まったとき構造色として認識できることになる。

【0083】

このようなコロイド結晶構造体にナノオーダーの構造を制御し、光の波長程度の周期構造を創り込むことで構造色を操ることができる。そして、最密充填型コロイド結晶構造体から得られる反射波長は式(3)に移動性微粒子の屈折率を加え、式(4)で表される。 【0084】

【数4】

$$\lambda = 2\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} D\left[\left(\frac{n^*_{\text{ave}}}{n_{\text{solution}}}\right)^2 - \sin^2 \alpha\right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$(n_{\text{ave}}^* = n_{\text{solution}}^2 \phi_{\text{cry}} + n_{\text{PC}}^2 \phi_{\text{air}} + n_{\text{particle}}^2 \phi_{\text{particle}})$$

【 0 0 8 5 】

式(4)中、n_{solution}、n_{PC}、n_{particle}はそれぞれ分散媒、コロイド結晶構造体及 び移動性微粒子の屈折率、 _{particle}は移動性微粒子の体積分率である。また、 _{cry} = _{colloid}である。ここで、コロイド結晶構造体の視野角を無視した場合(例えば、上記 手法で視野角依存性を改善すると視野角を無視することができる)、式(4)は式(5) と書き直すことができる。

【0086】

【数5】

 $\lambda = 2 \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} D \left(\frac{n_{\text{ave}}}{n_{\text{solution}}}\right)$ (5)

[0087]

つまり、式(5)から、移動性微粒子によりコロイド結晶構造体の構造色が変化することが示される。また、移動性微粒子の量(存在率)によって調色されることも示される。 10 【0088】

このように、本実施形態に係る光学素子は、多色表示が可能となると共に、メモリ性を 有する表示が可能となる。また、多色表示の際、多色表示<u>材料</u>組成物の大きさの変化は伴 わないので、1画素ごとの表示が簡易に行える。また、カラーフィルターのような第3手 段を必要とすることもない。

【0089】

なお、本実施形態に係る光学素子では、電界付与手段としての第1電極14及び第2電 極16を多色表示<u>材料</u>組成物としての周期構造体18及び分散媒20に接触配置させた形 態を説明したが、第1電極14及び第2電極16は周期構造体18に電界を付与できれば 、非接触配置してもよく、例えば、図8に示すように、第1電極14及び第2電極16を 透明基板10及び背面基板12の外面(非対向面)に配置した形態であってもよい。 【0090】

20

また、本実施形態に係る光学素子では、電界付与手段としての第1電極14を別途設けた形態を説明したが、図9に示すように、第1電極14を周期構造体18が兼ねることもできる。これにより、省スペース化が図れる。

[0091]

また、本実施形態に係る光学素子は、最小単位(1画素単位)の構成について説明した が、当該最小単位をマットリック状に配列させることで、容易にカラー表示が行えるよう になる。

【実施例】

【0092】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は 、本発明を制限するものではない。なお、本実施例は、図1に示す光学素子と同様な構成 のものを作製し、評価した。

【0093】

(実施例1)

体積平均粒径300nmの単分散シリカ微粒子(商品名:シーホスターKE-W30、 (株)日本触媒)のエタノール懸濁液に平滑なシリコン基板を浸漬しディップコート法を 用いて基板上に最密充填型コロイド結晶を作製した。なお、ここでは基板の引き上げ速度 を0.8µm/sとし、コロイド結晶を厚さ10µmで作製した。得られた最密充填型コ ロイド結晶は構造色(青)を呈しており、走査電子顕微鏡(SEM)により表層を(1, 1,1)面とした面心立方格子を形成していることが確認できた。

【0094】

次に、このコロイド結晶構造体を鋳型として、当該構造体の粒子間隙にフルフリルアル コール樹脂を充填した後、温度1000 で焼成し、フッ酸によりシリカコロイド結晶構 造体をエッチングして、厚さ5µmの炭素からなる炭素構造体(周期構造体:ネガ型構造 体)を得た。得られた炭素構造体は構造色(青)を発色していた。また、SEMにより観 察したところ、シリカコロイド結晶構造体と同形状の空隙構造が形成された多孔質体で、 全ての穴が繋がっていることが観察された。この空隙構造を構成する孔大きさは長径が3 00nm、空隙構造を構成する孔間あるいは外部との間には連通路(穴)の大きさは長径 30

が90nmであった。

【0095】

一方、金ナノ粒子(体積平均粒径15nm)を分散媒として水に分散した金ナノ粒子含 有溶液を調整した。当該溶液の金ナノ粒子の濃度は0.1重量%とした。 【0096】

(16)

得られた炭素構造体(周期構造体)を向かい合うITO電極が形成された基板の一方に 銀ペースト接着剤にて接着し、金ナノ粒子含有溶液を充填したのちに周りを封止し光学素 子を作製した(図1参照)。

【0097】

この光学素子における炭素構造体(周期構造体)を接着した側のITO電極を陰極、他 ¹⁰ 方を陽極として電圧を印加したところ、炭素構造体(周期構造体)の構造色は連続的に青 緑 黄 赤に変化した。また、この引き続き電圧を印加し続けたところ、構造色変化が 可視領域外となり、炭素構造体(周期構造体)の素材色(黒)に変化した。これにより、 炭素構造体(周期構造体)中の空隙への金ナノ粒子の泳動により入り込み、屈折率変化に より連続的な調色が可能であることがわかった。

(実施例2)

シリカナノ粒子(体積平均粒径5nm)を分散媒として水に分散したシリカナノ粒子含 有溶液を調整した。当該溶液のシリカナノ粒子の濃度は10重量%とした。

【0099】

このシリカナノ粒子含有溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして光学素子を作製した。

[0100]

この光学素子における炭素構造体(周期構造体)を接着した側のITO電極を陽極、他 方を陰極として電圧を印加したところ、炭素構造体(周期構造体)の構造色は連続的に青 緑 黄 赤に変化した。また、この引き続き電圧を印加し続けたところ、構造色変化が 可視領域外となり、炭素構造体(周期構造体)の素材色(黒)に変化した。炭素構造体(

周期構造体)中の空隙へのシリカナノ粒子の泳動による屈折率変化により連続的な調色が 可能であることがわかった。

(実施例3)

酸化チタンナノ粒子(体積平均粒径5nm、スーパータイタニア、昭和電工(株))を 分散媒として水に分散した酸化チタンナノ粒子含有溶液を調整した。当該溶液の酸化チタ ンナノ粒子の濃度は5重量%とした。

[0102]

この酸化チタンナノ粒子含有溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして光学素子を作 製した。

[0103]

この光学素子における炭素構造体(周期構造体)を接着した側のITO電極を陽極、他 方を陰極として電圧を印加したところ、炭素構造体(周期構造体)の構造色は連続的に青 緑 黄 赤に変化した。また、この引き続き電圧を印加し続けたところ、構造色変化が 可視領域外となり、炭素構造体(周期構造体)の素材色(黒)に変化した。炭素構造体(周期構造体)中の空隙への酸化チタンナノ粒子の泳動による屈折率変化により連続的な調 色が可能であることがわかった。

[0104]

(実施例4)

体積平均粒径300nmの単分散ポリスチレン微粒子(商品名:エスタポールES-К 030、メルク)のエタノール懸濁液にITO基板を浸漬しディップコート法を用いて基 板上に最密充填型コロイド結晶を作製した。なお、ここでは基板の引き上げ速度を0.5 µm/sとし、コロイド結晶を厚さ10µmで作製した。得られた最密充填型コロイド結

20

晶は構造色(緑)を呈しており、SEMにより表層を(1,1,1)面とした面心立方格 子を形成していることが確認できた。

【 0 1 0 5 】

このコロイド結晶構造体を鋳型として、SiO₂微粒子懸濁水溶液(SiO₂微粒子の体 積平均粒径6nm、濃度10重量%、商品名:カタロイド、触媒化成工業(株))をディ ップコート法により当該構造体の粒子間隙に充填し、さらに500 で1時間加熱するこ とでコロイド結晶構造体を消失させると共に、厚さ5µmのシリカ構造体(周期構造体: ネガ型構造体)を得た。得られたシリカ構造体は構造色(青)を発色していた。また、S EMにより観察したところ、ポリスチレンコロイド結晶構造体と同形状の空隙構造が形成 された多孔質体で、全ての穴が繋がっていることが観察された。この空隙構造を構成する 孔大きさは長径が300nm、空隙構造を構成する孔間あるいは外部との間には連通路(穴)の大きさは長径が90nmであった。

10

[0106]

このシリカ構造体(周期構造体)を用いた以外は、実施例2と同様にして光学素子を作 製した。

【0107】

この光学素子におけるシリカ構造体(周期構造体)を接着した側のITO電極を陽極、 他方を陰極として電圧を印加したところ、シリカ構造体(周期構造体)の構造色は連続的 に青 緑 黄 赤に変化した。また、この引き続き電圧を印加し続けたところ、構造色変 化が可視領域外となり、シリカ構造体(周期構造体)の素材色(透明)に変化し背面の色 を表現した。シリカ構造体(周期構造体)中の空隙へのシリカナノ粒子の泳動による屈折 率変化により連続的な調色が可能であることがわかった。

20

30

【0108】 (実施例5)

実施例4と同じ手法で得られたシリカ構造体を用いた以外は、実施例1と同様にして光 学素子を作製した。

[0109]

この光学素子におけるシリカ構造体(周期構造体)を接着した側のITO電極を陰極、 他方を陽極として電圧を印加したところ、シリカ構造体(周期構造体)の構造色は連続的 に青 緑 黄 赤に変化した。また、この引き続き電圧を印加し続けたところ、構造色変 化が可視領域外となり、シリカ構造体(周期構造体)の素材色(透明)に変化し背面の色 を表現した。シリカ構造体(周期構造体)中の空隙への金ナノ粒子の泳動による屈折率変 化により連続的な調色が可能であることがわかった。

[0110]

(実施例6)

実施例4と同じ手法で得られたシリカ構造体を用いた以外は、実施例3と同様にして光 学素子を作製した。

[0111]

この光学素子におけるシリカ構造体(周期構造体)を接着した側のITO電極を陽極、 他方を陰極として電圧を印加したところ、シリカ構造体(周期構造体)の構造色は連続的 に青 緑 黄 赤に変化した。また、この引き続き電圧を印加し続けたところ、構造色変 化が可視領域外となり、シリカ構造体(周期構造体)の素材色(透明)に変化し背面の色 を表現した。シリカ構造体(周期構造体)中の空隙への酸化チタンナノ粒子の泳動による 屈折率変化により連続的な調色が可能であることがわかった。

【0112】

(実施例7)

体積平均粒径400nmの単分散ポリスチレン微粒子(商品名:エスタポールES-К 040、メルク)のエタノール懸濁液にITO基板を浸漬しディップコート法を用いて基 板上に最密充填型コロイド結晶を作製した。なお、ここでは基板の引き上げ速度を遅く0 .5µm/sとし、コロイド結晶を厚さ200µmと厚く作製した。得られた最密充填型

コロイド結晶は構造色(赤)を呈しており、SEMにより表層を(1,1,1)面とした 面心立方格子を形成していることが確認できた。

【0113】

このコロイド結晶構造体を鋳型として、SiO₂微粒子懸濁水溶液(SiO₂微粒子の体 積平均粒径6nm)をディップコート法により当該構造体の粒子間隙に充填し、さらに5 00 で1時間加熱することでコロイド結晶構造体を消失させると共に、厚さ15µmの シリカ構造体(周期構造体:ネガ型構造体)を得た。得られたシリカ構造体は構造色(赤)を発色していた。また、SEMにより観察したところ、ポリスチレンコロイド結晶構造 体と同形状の空隙構造が形成された多孔質体で、全ての穴が繋がっていることが観察され た。この空隙構造を構成する孔大きさは長径が400nm、空隙構造を構成する孔間ある いは外部との間には連通路(穴)の大きさは長径が100nmであった。

【0114】

このシリカ構造体を用いた以外は、実施例2と同様にして光学素子を作製した。 【0115】

この光学素子におけるシリカ構造体(周期構造体)を接着した側のITO電極を陽極、 他方を陰極として電圧を印加したところ、シリカ構造体(周期構造体)の構造色は連続的 に赤 黄 橙 マゼンダに変色した。これは、シリカ構造体を厚くし、シリカ構造体の空 隙構造の下部のみにシリカナノ粒子が入りこみ、シリカ構造体に由来する構造色と、シリ カナノ粒子による変化した構造色との混色が表示されためであり、これにより混色の表現 が可能であることが確認できた。

20

10

【0116】 (実施例8)

実施例4と同じ手法で得られたシリカ構造体が積層されたITOガラス基板電極と非処理のITOガラス基板電極を対向させ酸化チタンナノ粒子含有溶液を充填したのちに周りを封止した。この素子の最背面に黒色の基板を配した光学素子を作製した。

【0117】

この光学素子のシリカ構造体積層電極を側を陰極、他方を陽極として電圧を印加したと ころ、シリカ構造体電極の構造色は連続的に青 緑 黄 赤に変化し、さらに電圧を印加 することでシリカ構造体電極の構造色は可視領域を外れ透明となり背面の黒色が表現され た。電圧を反転すると黒 赤 黄 緑 青と先ほどと逆の行程をたどり、この現象は可逆 であることも確認できた。すなわち構造体電極による構造色と背面色との表現を可逆に表 現することが可能であった。

30

【 0 1 1 8 】

(実施例9)

鋳型粒子を体積平均粒子径200nmのポリスチレン粒子(エスタポールES-K02 0、メルク)として実施例4と同様の手法で得られたシリカ構造体が積層されたITOガ ラス基板電極と非処理のITOガラス基板電極を対向させ酸化チタンナノ粒子含有溶液を 充填したのちに周りを封止した。この素子の最背面に黒色の基板を配した光学素子を作製 した。このときこの光学素子中のシリカ構造体の構造色は可視光領域を外れているため透 明であり、背面の黒色が表現された状態であった。また、SEMにより観察したところ、 ポリスチレンコロイド結晶構造体と同形状の空隙構造が形成された多孔質体で、全ての穴 が繋がっていることが観察された。この空隙構造を構成する孔大きさは長径が200nm 、空隙構造を構成する孔間あるいは外部との間には連通路(穴)の大きさは長径が70n

[0119]

この光学素子のシリカ構造体積層電極を側を陰極、他方を陽極として電圧を印加したと ころ、シリカ構造体電極の構造色は連続的に黒 青 緑 黄 赤に変化し、さらに電圧を 反転すると赤 黄 緑 青 黒と先ほどと逆の行程をたどり、この現象は可逆であること も確認できた。すなわち構造体電極による構造色と背面色との表現を可逆に表現すること が可能であった。

[0 1 2 0 **]**

(実施例10)

体積平均粒径300nmの単分散ポリスチレン微粒子(商品名:エスタポールES-K 030、メルク)のエタノール懸濁液にITO基板を浸漬しディップコート法を用いて基 板上に最密充填型コロイド結晶を作製した。なお、ここでは基板の引き上げ速度を0.5 µm/sとし、コロイド結晶を厚さ10µmで作製した。得られた最密充填型コロイド結 晶は構造色(緑)を呈しており、SEMにより表層を(1,1,1)面とした面心立方格 子を形成していることが確認できた。

[0121]

このコロイド結晶構造体を鋳型として、SiO₂微粒子懸濁水溶液(SiO₂微粒子の体 ¹⁰ 積平均粒径6nm、濃度10重量%、商品名:カタロイド、触媒化成工業(株))をディ ップコート法により当該構造体の粒子間隙に充填し、さらに500 で1時間加熱するこ とでコロイド結晶構造体を消失させると共に、厚さ5µmのシリカ構造体(周期構造体: ネガ型構造体)を得た。得られたシリカ構造体は構造色(青)を発色していた。また、S EMにより観察したところ、ポリスチレンコロイド結晶構造体と同形状の空隙構造が形成 された多孔質体で、全ての穴が繋がっていることが観察された。この空隙構造を構成する 孔大きさは長径が300nm、空隙構造を構成する孔間あるいは外部との間には連通路(穴)の大きさは長径が90nmであった。

【0122】

得られたシリカ構造体をガラス基板に積層し、当該ガラス基板と他のガラス基板を対向 ²⁰ させ常磁性金属酸化物(フェライト)ナノ粒子含有溶液を充填したのちに周りを封止し光 学素子を作製した。

【0123】

この光学素子のシリカ構造体に永久磁石を近づけたところ、シリカ構造体による構造色 は連続的に青 緑 黄 赤に変化し、シリカ構造体の空隙への磁性粒子の浸入による屈折 率変化により連続的な調色が可能であった。

【図面の簡単な説明】

【0124】

【図1】実施形態に係る光学素子を示す概略構成図である。

【図2】実施形態に係る光学素子における周期構造体の製造例を説明する模式的な図であ 30 る。

【図3】実施形態に係る光学素子における周期構造体の空隙構造に移動性粒子を偏在させた例を示す模式図であり、(A)が空隙構造に移動性粒子が入り込んだ例であり、(B) が空隙構造から移動性粒子が出て行った例を示す。

【図4】実施形態に係る光学素子(周期構造体)に移動性粒子を偏在させた例を示す概略 構成図である。

【図5】ブラッグの法則を説明するための図である。

【図6】スネルの法則を説明するための図である。

【図7】面心立法結晶の結晶構造を示す概略図である。

【図8】他の実施形態に係る光学素子を示す概略構成図である。

【図9】他の実施形態に係る光学素子を示す概略構成図である。

【符号の説明】

[0125]

- 10 透明基板
- 12 背面基板
- 14 第1電極(選択配置手段)
- 16 第2電極(選択配置手段)
- 18 周期構造体
- 1 8 A 空隙構造
- 20 分散媒

- 20A 電荷移動性微粒子(移動性微粒子)
- 22 スペーサー
- 30 コロイド結晶構造体
- 3.2 導電性物資
- 34 空隙

【図1】



【図2】











【図5】

【図9】



【図6】



【図8】









フロントページの続き

(72)発明者 明石 量磁郎神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 高木尚哉

- (56)参考文献
 国際公開第2005/096066(WO,A1)

 特開2006-243343(JP,A)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名) G02F 1/15-1/19