

(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 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/121111 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/09 (2006.01) *C01F 17/00* (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01) *G11B 11/105* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055263
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 1 日(01.03.2012)
- (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 2011-047595 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY
CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP];
〒0600808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目
Hokkaido (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長谷川 靖
哉(HASEGAWA Yasuchika). 川島 祥(KAWASHI-
MA Akira). 熊谷 美那(KUMAGAI Mina). 伏見
公志(FUSHIMI Koji).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et
al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番
1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命

ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo
(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,
JP, 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,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 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).

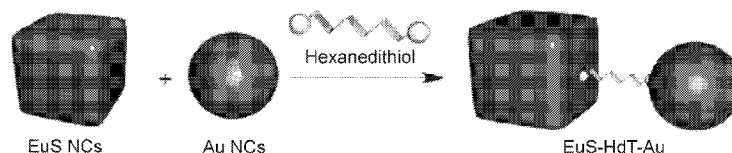
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: COMPOSITE THIN FILM AND COMPOSITE NANOCRYSTALS CONTAINING EUROPIUM(II) COMPOUND AND METAL

(54) 発明の名称: Eu (II) 化合物及び金属を含有する複合ナノ結晶及び複合薄膜

〔図4〕



(57) Abstract: By forming a composite comprising nanoparticles of a europium(II) compound and nanoparticles of a metal, it is possible to make use of surface plasmons at the surfaces of the metal nanoparticles while having the nanoparticles of the europium(II) compound exhibit the quantum size effect. This in turn allows improved magneto-optical properties. A composite thin film comprising the nanoparticles of the europium(II) compound and the metal nanoparticles may also be formed.

(57) 要約: Eu (II) 化合物ナノ粒子に金属ナノ粒子を複合化させて形成する。このように形成することで、Eu (II) 化合物ナノ粒子の量子サイズ効果を奏しつつ、金属ナノ粒子の表面プラズモンを利用することができる。このため、光磁気特性を向上させることが可能となる。また、Eu (II) 化合物ナノ粒子及び金属ナノ粒子を複合化させた薄膜を形成であってもよい。

WO 2012/121111 A1

明 細 書

発明の名称：

E u (I I) 化合物及び金属を含有する複合ナノ結晶及び複合薄膜

技術分野

[0001] 本発明の種々の側面及び実施形態は、E u (I I) 化合物及び金属を含有する複合ナノ結晶及び複合薄膜に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、超小型光アイソレータを半導体レーザに装着することにより高速で大容量の通信を実現している。光通信波長帯（ $1.3\mu\text{m}$, $1.55\mu\text{m}$ ）に対応する超小型光アイソレータの材料として、B i -置換ガーネットが知られている（例えば特許文献1参照。）。特許文献1では、B i -置換ガーネット薄膜の内部にA u、A l、A g等のナノ粒子を複合化させることで、金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴により、金属ナノ粒子に誘起される電気分極が大きくなり、これによってB i -置換ガーネットの磁気光学効果を増大させている。

[0003] ところで、E u OをはじめとするE u (I I) 化合物（ユーロピウムカルコゲナイド）は、7つの不対f電子を有するE u (I I) がf-d遷移に起因する強い光吸収及び発光を示すこと、及び強磁性を示すことから、その光磁気特性が注目されており、光アイソレータ材料としての利用が期待されている。その特性の中でも特に、磁場をかけることにより光の偏光面が回転するファラデー効果が注目されている（例えば、特許文献2, 3参照。）。特許文献2, 3では、E u Oのナノ結晶が、量子サイズ効果によって光磁気特性を室温で発現させることを示唆している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-268862号公報

特許文献2：特開2001-354417号公報

特許文献3：特開2004-354927号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来よりも優れた光磁気特性を有する新材料の開発は、光アイソレータの小型化に重要である。本発明は、光磁気特性を向上させた材料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

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、Eu(II)化合物と光照射によって表面に局在電場を形成する金属とを近接配置することによって、Eu(II)化合物のファラデー効果が大幅に増大することを見出した。

[0007] すなわち本発明の一側面に係る複合ナノ結晶は、Eu(II)化合物ナノ粒子に金属ナノ粒子を複合化させて形成される。このように形成することで、Eu(II)化合物ナノ粒子の量子サイズ効果を奏しつつ、金属ナノ粒子の表面プラズモンを利用することができる。このため、光磁気特性を向上させることが可能となる。

[0008] 一実施形態では、前記Eu(II)化合物ナノ粒子は、EuO、EuS、EuSe又はEuTeから選択される材料により形成されてもよい。また、前記金属ナノ粒子は、Ag、Au、Pt及びCuから選択される金属材料、前記金属材料の組み合わせ、又は、Ag、Au、Pt及びCuから選択される2種類以上の合金により形成されてもよい。また、同一又は異なるチオール基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、アミノ基又はピリジル基を二つ以上有する化合物によって結晶性の前記Eu(II)化合物ナノ粒子と結晶性の前記金属ナノ粒子とが複合化されてもよい。

[0009] また、本発明の他の側面に係る複合薄膜は、Eu(II)化合物ナノ粒子に金属ナノ粒子を複合化させて形成される。このように構成された複合薄膜は、上記複合ナノ結晶と同様の作用効果を奏する。

[0010] また、本発明のさらに他の側面に係る光磁気材料は、上記の複合ナノ結晶

又は複合薄膜を用いて形成される。Eu(II)化合物ナノ粒子は、光照射により磁化率が変化する特徴を有するため、例えば上記の複合ナノ結晶又は複合薄膜をファラデー回転子に採用し、光に応答して偏光面を回転させることができる光アイソレータ等、従来の技術では実現不可能な光デバイスを提供することができる。

[0011] また、本発明のさらに他の側面に係る無機ガラス又はポリマー薄膜は、上記の複合ナノ結晶又は複合薄膜を用いて形成される。これにより新規の光アイソレータ及び記録メディア等の光磁気材料を提供することができる。

[0012] また、本発明のさらに他の側面に係る光アイソレータは、上記の複合ナノ結晶、複合薄膜、光磁気材料又は無機ガラス薄膜を用いて形成されたファラデー回転子を備える。このように構成することで、ガーネット結晶製のファラデー回転子を備える光アイソレータと同様の偏光面回転効果を得ることができる。

[0013] また、本発明のさらに他の側面に係る複合ナノ結晶の製造方法は、Eu(III)を含有する錯体を熱還元反応させることによって結晶性のEu(II)化合物ナノ粒子を合成するステップと、金属を含有する錯体を熱還元反応させることによって結晶性の金属ナノ粒子を合成するステップと、前記Eu(II)化合物ナノ粒子と前記金属ナノ粒子とを同一又は異なるチオール基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、アミノ基又はピリジル基を二つ以上有する化合物によって接合して複合ナノ結晶を合成するステップと、を備えて構成される。

[0014] 上述した複合ナノ結晶の製造方法によれば、結晶性のEu(II)化合物ナノ粒子及び結晶性の金属粒子をそれぞれ作成した後に、同一又は異なるチオール基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、アミノ基又はピリジル基を二つ以上有する化合物によって接合することで複合ナノ結晶を合成することができる。

[0015] また、本発明のさらに他の側面に係る複合ナノ結晶の製造方法は、Eu(III)を含有する錯体と金属を含有する錯体とを混合するステップと、混

合した錯体を熱還元反応させることによって複合ナノ結晶を合成するステップと、を備えて構成される。

[0016] 上述した複合ナノ結晶の製造方法によれば、Eu(III)を含有する錯体と金属を含有する錯体とを混合して同時に熱還元反応させることによって複合ナノ結晶を合成することができる。

[0017] また、本発明のさらに他の側面に係る複合薄膜の製造方法は、電気化学的に複合薄膜を製造する製造方法であって、Eu(III)を含有する錯体及び金属を含有する錯体を溶媒に分散させるステップと、透明電極を作用電極とし、前記溶媒中に前記透明電極を挿入して電圧を印加することにより前記透明電極にEu(II)化合物ナノ粒子及び金属ナノ粒子からなる複合薄膜を形成するステップと、を備えて構成される。

[0018] 上述した複合薄膜の製造方法によれば、電気化学作用により複合薄膜を形成することができる。

[0019] また、本発明のさらに他の側面に係る複合薄膜の製造方法は、電気化学的に複合薄膜を製造する製造方法であって、Eu(III)を含有する錯体を溶媒に分散させるEu分散ステップと、金属を含有する錯体を溶媒に分散させる金属分散ステップと、透明電極を作用電極とし、前記溶媒中に前記透明電極を挿入して電圧を印加することによりEu(II)化合物又は金属からなる薄膜を前記透明電極に形成する薄膜形成ステップと、を備え、前記Eu分散ステップ、前記薄膜形成ステップ、前記金属分散ステップ及び前記薄膜形成ステップの順に実行し、又は、前記金属分散ステップ、前記薄膜形成ステップ、前記Eu分散ステップ及び前記薄膜形成ステップの順に実行することを特徴として構成される。

[0020] 上述した複合薄膜の製造方法によれば、Eu(II)化合物薄膜と金属薄膜からなるレイヤー構造体を形成することができる。

発明の効果

[0021] Eu(II)化合物と光照射によって表面に局在電場を形成する金属とを近接配置することによって、Eu(II)化合物のファラデー効果を大幅に

増大させることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1] E u S ナノ結晶粒子の製造工程を示す概要図である。

[図2] E u S ナノ結晶粒子の X R D パターンである。

[図3] A u ナノ結晶粒子の製造工程を示す概要図である。

[図4] E u S - A u 複合ナノ結晶粒子を説明する概要図である。

[図5] E u S - A u 複合ナノ結晶の T E M 画像である。

[図6] E u S - A u 複合ナノ結晶の T E M 画像である。

[図7] E u S - A u 複合ナノ結晶の吸収スペクトルである。

[図8] (A) は E u S ナノ結晶の吸収スペクトル、(B) は E u S - A u 複合ナノ結晶の吸収スペクトルである。

[図9] E u S / A u 複合薄膜の製造装置を示す概要図である。

[図10] E u S 薄膜の断面 S E M 像である。

[図11] E u S 薄膜の S E M 像である。

[図12] E u S 薄膜の電流電圧特性である。

[図13] 異なる印加電圧で作成された E u S 薄膜ごとの S E M 像である。(A) が -0.8 V、(B) が -1.2 V、(C) が -1.4 V、(D) が -1.7 V、(E) が -2.0 V である。

[図14] E u S 薄膜 (印加電圧 -1.2 V) の S E M 像である。(A) ~ (D) はそれぞれ異なるスケールで観察した結果である。

[図15] E u S 薄膜 (印加電圧 -1.2 V) の E D S マッピング結果である。

(A) が S E M 像、(B) が E u のマッピング結果、(C) が S のマッピング結果、(D) が S i のマッピング結果である。

[図16] E u S 薄膜 (印加電圧 -1.2 V) の電流値の時間変化である。

[図17] 実施例及び比較例における光吸収スペクトルの測定結果である。

[図18] 従来の光アイソレータの概略構成図である。

[図19] ファラデー回転子の偏光面をレーザ光により回転させる構成を有する光アイソレータの概略構成図である。

[図20] E u S 結晶を含有する P M M A 膜及び複合ナノ結晶を含有する P M M A 膜のベルデ定数スペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図中の寸法比率は必ずしも説明中のものとは一致していない。

[0024] (複合ナノ結晶)

本発明の実施形態に係る複合ナノ結晶は、結晶性の E u (I I) 化合物ナノ粒子及び結晶性の金属ナノ粒子が複合化された複合ナノ結晶である。ここで複合ナノ結晶とは、ナノサイズの複合結晶の意味である。E u (I I) 化合物ナノ粒子の大きさは、例えば平均粒径が約 5 n m ~ 1 0 0 n m である。E u (I I) 化合物ナノ粒子の材料としては、例えば、E u O , E u S , E u S e 又は E u T e のユーロピウムカルコゲナイドが用いられる。金属ナノ粒子の大きさは、例えば平均粒径が約 5 n m ~ 1 0 0 n m である。金属ナノ粒子の材料としては、光照射によって表面に局在電場を形成する金属材料であれば何でもよく、例えば、A g , A u , P t , C u 又はこれらの組み合わせが用いられる。あるいは、A g , A u , P t 及び C u から選択される 2 種類以上の合金であってもよい。

[0025] 複合ナノ結晶は、結晶性の E u (I I) 化合物ナノ粒子及び結晶性の金属ナノ粒子をそれらの界面が接合するように構成される。なお、界面の接合手段は何でもよく、例えば、E u (I I) 化合物ナノ粒子及び金属ナノ粒子を同時に結晶化させて合成させることによりそれぞれの粒子が密着した状態で接合させてもよいし、結晶性の E u (I I) 化合物ナノ粒子及び結晶性の金属ナノ粒子を独立に作成して接合材を用いて接合してもよい。接合材としては、例えば同一又は異なるチオール基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、アミノ基又はピリジル基を二つ以上有する化合物が用いられる。二以上のチオール基を有する化合物は、例えば、エタンジチオール、1, 3 - プロパンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール、1, 2 - ブタン

ジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、1, 10-デカンジチオール、3, 6-ジオキサオクタン-1, 8-ジチオール、2, 2'-オキシジエタンチオール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジチオエリスリトール、ジチオスレイトール、1, 4-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、4-クロロ-1, 3-ベンゼンジチオール、4-メチル-1, 2-ベンゼンジチオール、4, 5-ジメチル-1, 2-ベンゼンジメタンチオール、2, 3-キノキシレンジチオール、2-メルカプトエチルスルフィド、2-ジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-4, 6-ジチオール、2-メトキシ-1, 3, 5-トリアジン-4, 6-ジチオール、2-ジブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-4, 6-ジチオール、2-N-フェニルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-4, 6-ジチオール、チオシアヌル酸、又はビスムチオール等が用いられる。チオール基と水酸基とを有する化合物としては、例えば、1-メルカプトエタノール、2-メルカプトエタノール、1-メルカプト-1, 1-メタンジオール、1-メルカプト-1, 1-エタンジオール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール（チオグリセリン）、2-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、2-メルカプト-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メルカプト-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1-メルカプト-2, 2-プロパンジオール、2-メルカプトエチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、又は2-メルカプトエチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等が用いられる。チオール基とカルボキシル基とを有する化合物としては、例えば、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトプロピオン酸等が用いられる。チオール基とスルホン酸基とを有する化合物としては、例えば、2-メルカプトエタンスルホン酸、3-メルカプトプロパンスルホン酸、2-メルカプトベンゼンスルホン酸、3-メルカプトベンゼンスルホン酸、4-メルカプトベンゼンスルホン酸等が用いられる。チオール基とシアノ基と

を有する化合物としては、例えば、2-シアノベンゼンチオール等が用いられる。チオール基とアミノ基とを有する化合物としては、例えば、アミノチオフェノール、アミノトリアゾールチオール等が用いられる。チオール基とピリジル基とを有する化合物としては、例えば、ピリジンチオール等が用いられる。

[0026] 上述した複合ナノ結晶に光が照射されると、金属粒子の表面にプラズモンが発生し、電場増強効果を奏する。この電場増強は金属粒子に接合している $E_u(I I)$ 化合物ナノ粒子の磁気光学特性に影響を与える。結果として $E_u(I I)$ 化合物ナノ粒子自身の磁気光学効果を増大させることができる。また、 $E_u(I I)$ 化合物をナノ粒子とすることで、量子サイズ効果により、紫外域から赤外域にかけての広い範囲でのファラデー効果を室温で示すことができる。このため、広い波長領域に対応した光学素子等として用いることができる。

[0027] (複合ナノ結晶の製造方法1)

実施形態に係る複合ナノ結晶の第1の製造方法について説明する。なお、以下では説明理解の容易性を考慮し、 $E_u(I I)$ 化合物として $E_u S$ (硫化ユーロピウム)、金属として A_u (金) を用いた場合を説明する。

[0028] 最初に、 $E_u S$ ナノ結晶の合成原料である $E_u(I I I)$ カルバミド錯体： $[E_u(PPh_4)(S_2CNEt_2)]$ 、及び A_u ナノ結晶の合成原料である A_u 錯体： $[A_u(PPh_3)Cl]$ を用意する。

[0029] 次に、 $E_u(I I I)$ カルバミド錯体及び A_u 錯体を溶媒に分散させる。溶媒としては例えばオレイルアミンが用いられる。オレイルアミンは、例えば約4.5 gである。その後、得られた溶液を窒素雰囲気下で加熱する。加熱条件は例えば140℃で5分間である。これにより黒色に呈色した溶液が得られる。その後、窒素雰囲気下でさらに高温で加熱する。加熱条件は例えば180℃で10分間である。これにより濃紫色に呈色した溶液が得られる。その後、得られた溶液を遠心分離する。条件は、例えば室温で7000 rpm, 5分間であり、溶媒としてオレイルアミンを用いる。これにより凝集

体が得られる。その後、得られた凝集体をさらに遠心分離する。条件は、例えば室温で7000rpm, 5分間であり、溶媒としてクロロホルムを用いる。これによりEuS/Au複合ナノ結晶が得られる。

[0030] (複合ナノ結晶の製造方法2)

実施形態に係る複合ナノ結晶の第2の製造方法について図1～6を用いて説明する。第1の製造方法と同様に、Eu(III)化合物としてEuS、金属としてAuを用いた場合を説明する。

[0031] 最初に、第1の製造方法と同様に、EuSナノ結晶の合成原料であるEu(III)カルバミド錯体： $[\text{Eu}(\text{PPh}_4)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ 、及びAuナノ結晶の合成原料であるAu錯体： $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ を用意する。

[0032] 次に、EuSナノ結晶粒子及びAuナノ結晶粒子をそれぞれ合成する。図1に示すように、Eu(III)カルバミド錯体を溶媒に分散させた溶液を作成し加熱する。溶媒としては例えばオレイルアミンが用いられる。加熱条件は例えば140℃で10分間である。その後、得られた溶液を窒素雰囲気下で加熱する。加熱条件は例えば300℃で6時間である。このように熱還元反応によりEuSナノ結晶粒子が得られる。上記製造工程で得られたEuSナノ結晶粒子の構造評価を図2に示す。図2は、EuSのXRD(X-ray diffraction)パターンである。図2に示すように、EuSの(111)、(200)、(220)、(311)及び(222)の5つのピークが確認された。なお、EuSナノ結晶粒子は、例えば、特開2001-354417号公報に記載の、光を用いたEu(III)の還元反応を利用した方法により作製してもよい。例えば、例えば硝酸ユーロピウムと尿素をメタノールに溶解し、これに紫外光を照射することによりEuO結晶又はEuS結晶を生成する。また、図3に示すように、Au錯体を溶媒に分散させた溶液を作成し加熱する。溶媒としては例えばオレイルアミンが用いられる。加熱条件は例えば140℃で10分間である。その後、得られた溶液を窒素雰囲気下で加熱する。加熱条件は例えば300℃で6時間である。このように熱還元

反応によりAuナノ結晶粒子が得られる。

[0033] 次に、図4に示すように、EuSナノ結晶粒子及びAuナノ結晶粒子を接合する。接合材としては、例えば1, 6-ヘキサンジチオールを用いる。これにより、EuSナノ結晶粒子及びAuナノ結晶粒子が連結され、EuS-Au複合ナノ結晶の粒子が得られる。

[0034] 上記製造工程で得られたEuS-Au複合ナノ結晶粒子の構造評価を以下に示す。TEM及び吸収スペクトル測定により構造を評価した。図5, 6は、TEM画像である。図5, 6に示すように、粒径が約15 nmのEuSに粒径が約10 nmのAuが接合していることが確認された。図7は、波長400 nm～900 nmにおける吸収スペクトルである。図7に示すように、EuS-Au複合ナノ結晶粒子の4f-5dバンドとプラズモン吸収バンドが確認された。また、図8の(A)は、EuSナノ結晶とAuナノ結晶の吸収スペクトル、図8の(B)は、EuS-Au複合ナノ結晶の吸収スペクトルである。図8の(A)と比べて、図8の(B)では矢印Yに示すようにAuの吸収が長波長側へシフトした。これはEuSの誘電率がAuプラズモン吸収に影響を与えるためである。以上より、EuS-Au複合ナノ結晶が合成されたことが確認された。

[0035] (複合薄膜)

本発明の実施形態に係る複合薄膜は、結晶性のEu(II)化合物ナノ粒子及び結晶性の金属ナノ粒子からなる複合薄膜である。膜厚は、例えば約5 nm～100 μmである。Eu(II)化合物ナノ粒子の大きさは、例えば平均粒径が約5 nm～100 nmである。Eu(II)化合物ナノ粒子の材料としては、例えば、EuO, EuS, EuSe又はEuTeのユーロピウムカルコゲナイドが用いられる。金属ナノ粒子の大きさは、例えば平均粒径が約5 nm～100 nmである。金属ナノ粒子の材料としては、光照射によって表面に局在電場を形成する金属であれば何でもよく、例えば、Ag, Au, Pt, Cu又はこれらの組み合わせが用いられる。あるいは、Ag, Au, Pt及びCuから選択される2種類以上の合金であってもよい。

[0036] 複合薄膜は、結晶性のEu(II)化合物ナノ粒子及び結晶性の金属ナノ粒子をそれらの界面が接合するように構成される。なお、界面の接合手段は何でもよく、例えば、Eu(II)化合物ナノ粒子及び金属ナノ粒子を同時に結晶化させて堆積させることにより接合させてもよいし、Eu(II)化合物ナノ粒子からなる薄膜上に金属ナノ粒子からなる薄膜を積層させてもよいし、Eu(II)化合物ナノ粒子からなる薄膜に金属ナノ粒子をドーピングさせてもよい。

[0037] 上述した複合薄膜に光が照射されると、金属粒子の表面にプラズモンが発生し、電場増強効果を奏する。この電場増強は金属粒子に接合しているEu(II)化合物ナノ粒子の磁気光学特性に影響を与える。結果としてEu(II)化合物ナノ粒子自身の磁気光学効果を増大させることができる。また、Eu(II)化合物をナノ粒子とすることで、量子サイズ効果により、紫外域から赤外域にかけての広い範囲でのファラデー効果を室温で示すことができる。このため、広い波長領域に対応した光学素子等として用いることができる。

[0038] (複合薄膜の製造方法)

実施形態に係る複合薄膜の製造方法について説明する。なお、以下では説明理解の容易性を考慮し、Eu(II)化合物としてEuS、金属としてAuを用いた場合を説明する。

[0039] 最初に、EuSナノ結晶の合成原料であるEu(III)カルバミド錯体： $[\text{Eu}(\text{PPh}_4)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ 、及びAuナノ結晶の合成原料であるAu錯体： $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ を用意する。NMR、IR、元素分析等により錯体の成分を同定する。

[0040] 次に、Eu(III)カルバミド錯体、Au錯体及び支持電解質を溶媒に分散させる。支持電解質としては、例えばヘキサフルオロリン酸テトラエチルアンモニウムが用いられる。溶媒としては、例えばアセトニトリルが用いられる。なお、Eu(III)カルバミド錯体及びAu錯体をそれぞれ異なる溶媒に分散させてもよい。

[0041] 次に、図9に示すように、薄膜の電気化学合成の作用電極WEに透明電極を用い、当該透明電極WE、参照電極RE及び対極CEを溶媒中に挿入してArで脱気しながら電圧を印加する。透明電極としては、例えばスズドープ酸化インジウム(ITO: Indium Tin Oxide)が用いられ、参照電極及び対極には白金(Pt)が用いられる。

[0042] Eu(III)カルバミド錯体及びAu錯体を溶媒に分散させている場合には、透明電極を溶媒中に挿入して電圧を印加することにより、透明電極にEuSナノ粒子及びAuナノ粒子からなる複合薄膜が形成される。このように電気化学的に複合薄膜を製造することができる。また、Eu(III)カルバミド錯体及びAu錯体を別々の溶媒に分散させている場合には、Eu(III)カルバミド錯体が分散されている溶媒に透明電極を挿入して電圧を印加することにより、透明電極にEuSナノ粒子からなるEuS薄膜が形成される。次に、Au錯体が分散されている溶媒に透明電極を挿入して電圧を印加することにより、Auナノ粒子からなるAu薄膜をEuS薄膜上に形成する。Au薄膜及びEuS薄膜の形成工程は交互に実行すればよい。これにより、EuS/Au複合薄膜のレイヤー構造体が形成される。

[0043] 上述した電気化学還元によるEuS薄膜の形成工程によって得られたEuS薄膜の構造評価を以下に示す。図10、11は、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)の画像である。図10に示すように、透明電極に100 μ m程度の薄膜が形成されていることが確認された。また、図11に示すように、ナノ粒子からなる薄膜であることが確認された。さらに、エネルギー分散型X線分析装置(EDS: Energy Dispersion Spectroscopy)で元素成分を評価した。結果、EuとSの比が1:1であることが確認された。

[0044] さらに、図9に示す製造装置を用いて、連続膜であって組成比が適切なEuS薄膜を形成することができるか否かを検証した。EuS薄膜の作成条件は、以下の通りである。

溶媒: アセトニトリル 20ml

支持電解質：ヘキサフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム 0.1 mol/l

試料：Eu(III) ジチオカルバミド錯体 0.06 mol/l

Arによる脱気：15分間

まず、上記条件で、Eu(III)からEu(II)への変化が起こるかを検証すべく、参照電極及び対極に印加する電圧を100 mV/sで変化させ、印加電圧0～2 Vの間の電流電圧特性を測定した。結果を図12に示す。図12の横軸は電圧、縦軸が電流である。図12では、溶媒に試料を入れずに測定した場合の測定結果を点線(Blank)で示しており、溶媒に試料を入れて測定した場合の測定結果を実線(Eu complex)で示している。電圧を0 Vから-2.0 Vに向けて変化させた場合には、下側の点線又は実線で示す結果となり、電圧を-2.0 Vから0 Vに向けて変化させた場合には、上側の点線又は実線で示す結果となった。このように、Eu(III) ジチオカルバミド錯体を含む溶媒に電圧を印加するほど電流が大きく流れていること、すなわちEu(III)からEu(II)へ変化していることが確認された。

[0045] 次に、参照電極及び対極に印加する好適な定電圧を検証すべく、図9に示す装置を用いてサンプルNo. 1～サンプルNo. 5のEuS薄膜を作成した。サンプルNo. 1作成時の印加電圧は-0.8 V、サンプルNo. 2作成時の印加電圧は-1.2 V、サンプルNo. 3作成時の印加電圧は-1.4 V、サンプルNo. 4作成時の印加電圧は-1.7 V、サンプルNo. 5作成時の印加電圧は-2.0 Vである。電圧の印加時間は3時間とした。得られたサンプルNo. 1～サンプルNo. 5の表面構造を観察した。図13は、EuS薄膜のSEM像である。(A)がサンプルNo. 1のSEM像、(B)がサンプルNo. 2のSEM像、(C)がサンプルNo. 3のSEM像、(D)がサンプルNo. 4のSEM像、(E)がサンプルNo. 5のSEM像である。図13の(A)に示すように、印加電圧が-0.8 Vの場合には膜とならずにアイランド構造となっていることが確認された。電流が十

分流れないことから、EuSが十分に成長しなかったためと考えられる。一方、図13の(C)～(E)に示すように、印加電圧が -1.4 V 以上の場合には膜の一部が剥がれ不連続な膜となることが確認された。電流が十分に流れ過ぎたことから、場所によってEuSが成長し過ぎて塊となり、剥離したものと考えられる。図13の(B)に示すように、印加電圧が -1.2 V の場合には連続膜が確認された。電流が適切に流れたためと考えられる。さらに、図13で説明したEuS薄膜に対して、EDSで元素成分を評価した。EuとSの比の評価結果を表1に示す。

[表1]

サンプル	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
電圧	-0.8	-1.2	-1.4	-1.7	-2.0
Eu/S(比)	1.1	0.8	1.0	1.8	2.2

表1に示すように、印加電圧が $0.8\text{ V} \sim 1.4\text{ V}$ の範囲でEuとSの比が約1:1であることが確認された。このように、印加電圧が -1.2 V の場合に好適なEuS薄膜が成長することが確認された。

[0046] 上述したサンプルNo. 2の詳細の評価結果を説明する。図14は、サンプルNo. 2のEuS薄膜のSEM像である。(A)、(B)、(C)、(D)の順にスケールが小さいSEM像であり、 μm 単位で詳細に観察した。図14に示すように、印加電圧が -1.2 V の場合には薄膜が形成されていることが確認された。次に、サンプルNo. 2の成分を測定した。なお、サンプルNo. 2において連続膜の一部が剥がれている箇所を探して測定し、ITOが塗布されているガラス基板も合わせて測定している。結果を図15に示す。図15は、サンプルNo. 2のEDSマッピング結果である。(A)がSEM像、(B)がEuのマッピング結果、(C)がSのマッピング結果、(D)がSiのマッピング結果である。(B)～(C)は、白抜きの部分が元素として検出された領域を示している。図15に示すように、Si以外の領域において、すなわち膜が形成されている領域において、EuとSの比が1:1であることが確認された。

[0047] 図16は、サンプルNo. 2の作成時の電流値の時間変化であり、横軸が時間、縦軸が電流値である。図16に示すように、電気化学合成において、一定の電圧（ -1.2 V ）を長時間印加することにより電流値は一定になった。例えば $4 \times 10^3\text{ [s]}$ 経過後には、電流値はほぼ一定値となった。電流値が一定になるということは、定常反応、つまり常に同じ反応が同じ速度で起こっていることを示す。すなわち、初めはITO表面にEuSが集積し、時間経過に伴い膜厚が厚くなると、EuS上にEuSが集積する反応のみが常に同じ速度で起こっていることが確認された。

[0048] 図17は、ガラス基板上のITOに堆積させたサンプルNo. 2及びITOを塗布したガラス基板の光吸収スペクトルの測定結果であり、横軸が波長、縦軸が強度である。図17では、ITOを塗布したガラス基板の光吸収スペクトルを点線、サンプルNo. 2の光吸収スペクトルを実線で示している。図17に示すように、光を吸収していることが確認された。すなわち、Eu(II)が存在していることが確認された。

[0049] 上述した測定結果により、印加電圧が -1.2 V の場合に、連続性のある薄膜であって、組成比が1:1となるEuS薄膜が形成されることが確認された。

[0050] （光磁気材料）

上述したEu(II)化合物を含む複合ナノ結晶及び複合薄膜は、大きなファラデー効果を奏するため、光磁気材料として応用することができる。例えば、戻り光を防止するために光通信などで用いられている光アイソレータなどへの適用が考えられる。図18は、従来から用いられている光アイソレータの概略構成図である。図18に示すように、光アイソレータは、ファラデー回転子10が偏光子11と検光子12の間に置かれ、ファラデー回転子10が磁場を印加する永久磁石13に挟まれた構造となっている。光アイソレータでは、光ファイバ14aから導入された順方向の光は偏光子11により直線偏光にされた後、ファラデー回転子10により偏光面が回転した光が検光子12を通過して光ファイバ14bに導入される。一方、逆方向の光（

戻り光)は検光子12により直線偏光にされ、ファラデー回転子10によりその偏光面が回転するが、回転後の光は偏光子11とは偏光面が一致しないため光は偏光子11を通過できず、戻り光がそこで遮断されるようになっている。ファラデー回転子10として、従来はガーネット結晶製のもの等を用いていた。上述したEu(III)化合物を含む複合ナノ結晶又は複合薄膜を用いてファラデー回転子10を形成した場合であっても、ガーネット結晶製のファラデー回転子10と同様の偏光面回転効果を得ることができる。このため、家庭用の短距離通信用光アイソレータを安価に作製することが可能である。

[0051] 現在市販されている光アイソレータは、近赤外領域にのみ対応するものであるが、上述したEu(III)化合物を含む複合ナノ結晶又は複合薄膜を用いてファラデー回転子10を形成した光アイソレータは紫外及び可視領域にも対応するものであって、近い将来多波長通信が行われるようになった場合にも使用することができる。

[0052] また、上述したEu(III)化合物を含む複合ナノ結晶及び複合薄膜は、磁気光学効果を利用した光スイッチに適用可能である。例えば、光スイッチのファラデー回転素子として採用することができる。

[0053] さらに、上述したEu(III)化合物を含む複合ナノ結晶及び複合薄膜は、光照射により磁化率が変化することから、光を用いて制御することが可能な装置への応用が期待できる。例えば、図18の構成においてEu(III)化合物を含む複合ナノ結晶及び複合薄膜をファラデー回転子10に採用するとともに、当該ファラデー回転子10へ光照射を行うことが可能なレーザ光源等の光源を用意することで、以下の2つの応用例が挙げられる。第1に、永久磁石でのファラデー回転が所望の回転まで不足しているときに、ファラデー回転子10へ光を照射して不足した分の回転を補うように制御する手法である。この手法を用いることで、磁石付きの光アイソレータの構成で光照射して所望の光波長の光アイソレータを実現することができる。第2に、例えば図18の磁石付き光アイソレータの構成において、光ファイバ14aか

ら二つの波長の光が出力される構成としておき、光を照射しない場合は、磁石付き光アイソレータでA波長の光アイソレータとし、光を照射する場合は、磁石付き光アイソレータでB波長（例えば $A + \alpha$ ）の光アイソレータとする手法である。この手法を用いることで、磁石付きの光アイソレータの構成で、光照射して2つの波長の光アイソレータを実現することができる。

[0054] さらに、図18の永久磁石を備えることなく、光に応答して偏光面を回転させる光アイソレータを作製することも可能である。このような光アイソレータの一実施例を図19に示す。この光応答アイソレータは従来の光アイソレータとほぼ同様の構造を有し、以下の点が相違する。すなわち、永久磁石の代わりにレーザ光源15を備え、レーザ光源15から出射されたレーザ光が誘電ミラー16によりファラデー回転子10に入射され、これによりファラデー回転子10の磁化率が変化して偏光面が変化している。

[0055] （無機ガラス薄膜，ポリマー薄膜）

また、上述したEu(II)化合物を含む複合ナノ結晶を無機ガラス薄膜やポリマー薄膜に含有させることにより新たな特性を有する薄膜を生成することができる。例えば、上述した複合ナノ結晶を含有した溶液を、加水分解及び縮重合反応によりコロイド溶液とし、さらに反応を促進させることにより流動性を失ったゲルを形成し、このゲルを熱処理することにより、複合ナノ結晶を含有した無機ガラス薄膜を生成することができる。また、例えば、上述した複合ナノ結晶を溶解したポリマーに分散させて板等に吹き付けて乾かすことにより、複合ナノ結晶を含有したポリマー薄膜を生成することができる。

[0056] 上述の無機ガラス薄膜やポリマー薄膜は、様々な用途で応用が考えられる。例えば、Eu(II)化合物が有する、反射光の偏光方向が回転するカー効果を利用して、データの書き込み及び読み出し可能な光磁気ディスクなどの記録メディア等を、上述したEu(II)化合物を含む複合ナノ結晶を用いて作製することができる。例えば光磁気ディスクにおいては、ディスク表面上の複合ナノ結晶を含有する樹脂薄膜製の記録面に、磁化方向が反転する

ほどは強くない磁界を磁化方向と逆の方向に加えた状態で、レーザ光を集光照射して温度を上昇させると、レーザ光が照射された部分のみ磁化方向が反転し、データが書き込まれた状態となる。また、再生の際は、書き込み光よりも弱いレーザ光を記録面に当て、ポラーカー効果を利用して反射光のカー回転角の差を検出する。つまり、カー回転角の差を偏光子を用いて光の強度変化として検出することにより、記録された信号を読み出すことができる。

[0057] 以上、光透過損失が小さい波長帯にファラデー回転係数を任意に増強できるばかりでなく、プラズモン増強波長を任意に設計することができる。このため、一つの光アイソレータで二つの波長の光アイソレータを構成する等、従来の技術では実現不可能な光デバイスを提供することができる。

実施例

[0058] (実施例)

アクリル樹脂 (PMMA : Poly (methyl methacrylate)) をクロロホルムに溶解し、PMMA 含有溶液に E u S - A u 複合ナノ結晶を分散させた。その後、キャスト法にて薄膜を作成した。膜厚は、 $1\ \mu\text{m}$ であった。

[0059] (比較例)

アクリル樹脂 (PMMA) をクロロホルムに溶解し、PMMA 含有溶液に E u S ナノ結晶を分散させた。その後、キャスト法にて薄膜を作成した。膜厚は、 $1\ \mu\text{m}$ であった。

[0060] (光磁気特性評価)

実施例及び比較例について、室温においてベルデ定数スペクトルを測定した。測定結果を図 20 に示す。図 20 の横軸は波長、縦軸は規格化されたベルデ定数 $[\text{deg Oe}^{-1} \text{abs}^{-1}]$ である。ここでは、偏光面の回転角を印加磁場及び吸収度で規格化している。図 20 に示すように、Au プラズモン吸収バンドの波長領域においてファラデー回転の大きな変化が観測された。すなわち、Au プラズモンが E u S の光磁気特性に影響を与えることが確認された。また、実施例の薄膜は、比較例の薄膜に比べて約 2 倍のファラデー

効果を奏することが確認された。

符号の説明

[0061] 1 0…ファラデー回転子、1 1…偏光子、1 2…検光子、1 3…永久磁石、
1 4…光ファイバ、1 5…レーザ光源、1 6…誘電ミラー。

請求の範囲

- [請求項1] E u (I I) 化合物ナノ粒子に金属ナノ粒子を複合化させて形成される複合ナノ結晶。
- [請求項2] 前記 E u (I I) 化合物ナノ粒子は、E u O, E u S, E u S e 又は E u T e から選択される材料により形成される請求項 1 記載の複合ナノ結晶。
- [請求項3] 前記金属ナノ粒子は、A g, A u, P t 及び C u から選択される金属材料、前記金属材料の組み合わせ、又は、A g, A u, P t 及び C u から選択される 2 種類以上の合金により形成される請求項 1 又は 2 記載の複合ナノ結晶。
- [請求項4] 同一又は異なるチオール基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、アミノ基又はピリジル基を二つ以上有する化合物によって結晶性の前記 E u (I I) 化合物ナノ粒子と結晶性の前記金属ナノ粒子とを複合化する請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の複合ナノ結晶。
- [請求項5] E u (I I) 化合物ナノ粒子に金属ナノ粒子を複合化させて形成される複合薄膜。
- [請求項6] 請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の複合ナノ結晶又は請求項 5 の記載の複合薄膜を用いて形成された光磁気材料。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の複合ナノ結晶を含む無機ガラス薄膜。
- [請求項8] 請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の複合ナノ結晶を含むポリマー薄膜。
- [請求項9] 請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の複合ナノ結晶、請求項 5 の記載の複合薄膜、請求項 6 に記載の光磁気材料又は請求項 7 に記載の無機ガラス薄膜を用いて形成されたファラデー回転子を備える光アイソレータ。
- [請求項10] E u (I I I) を含有する錯体を熱還元反応させることによって結

晶性のEu(III)化合物ナノ粒子を合成するステップと、

金属を含有する錯体を熱還元反応させることによって結晶性の金属ナノ粒子を合成するステップと、

前記Eu(III)化合物ナノ粒子と前記金属ナノ粒子とを同一又は異なるチオール基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、シアノ基、アミノ基又はピリジル基を二つ以上有する化合物によって接合して複合ナノ結晶を合成するステップと、
を備える複合ナノ結晶の製造方法。

[請求項11] Eu(III)を含有する錯体と金属を含有する錯体とを混合するステップと、

混合した錯体を熱還元反応させることによって複合ナノ結晶を合成するステップと、
を備える複合ナノ結晶の製造方法。

[請求項12] 電気化学的に複合薄膜を製造する製造方法であって、

Eu(III)を含有する錯体及び金属を含有する錯体を溶媒に分散させるステップと、

透明電極を作用電極とし、前記溶媒中に前記透明電極を挿入して電圧を印加することにより前記透明電極にEu(III)化合物ナノ粒子及び金属ナノ粒子からなる複合薄膜を形成するステップと、
を備えることを特徴とする複合薄膜の製造方法。

[請求項13] 電気化学的に複合薄膜を製造する製造方法であって、

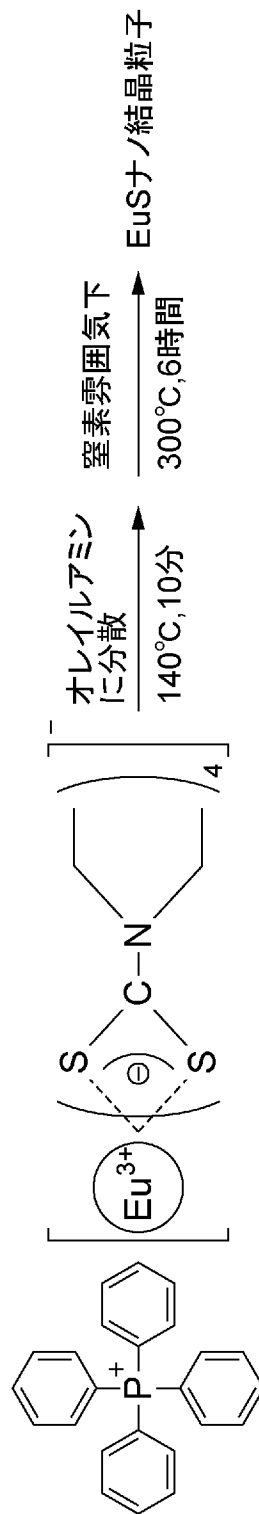
Eu(III)を含有する錯体を溶媒に分散させるEu分散ステップと、

金属を含有する錯体を溶媒に分散させる金属分散ステップと、

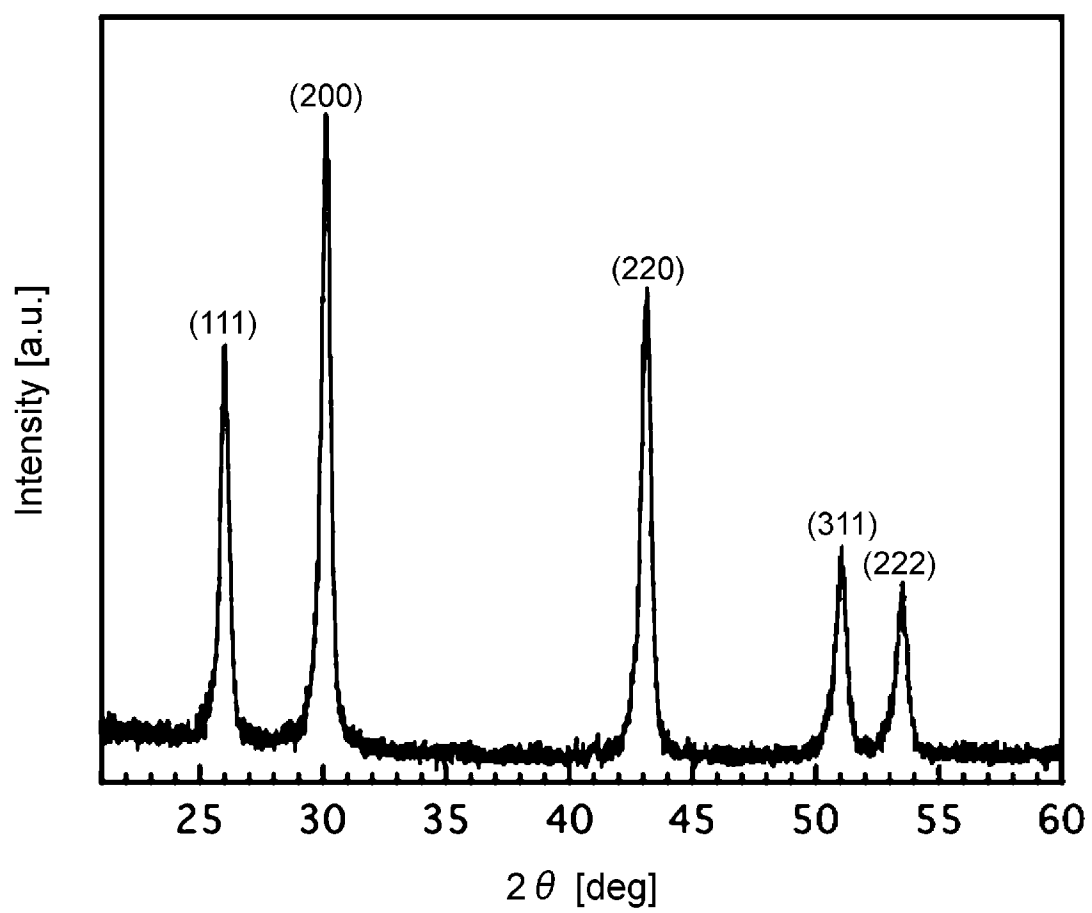
透明電極を作用電極とし、前記溶媒中に前記透明電極を挿入して電圧を印加することによりEu(III)化合物又は金属からなる薄膜を前記透明電極に形成する薄膜形成ステップと、
を備え、

前記E u分散ステップ、前記薄膜形成ステップ、前記金属分散ステップ及び前記薄膜形成ステップの順に実行し、又は、前記金属分散ステップ、前記薄膜形成ステップ、前記E u分散ステップ及び前記薄膜形成ステップの順に実行すること、
を特徴とする複合薄膜の製造方法。

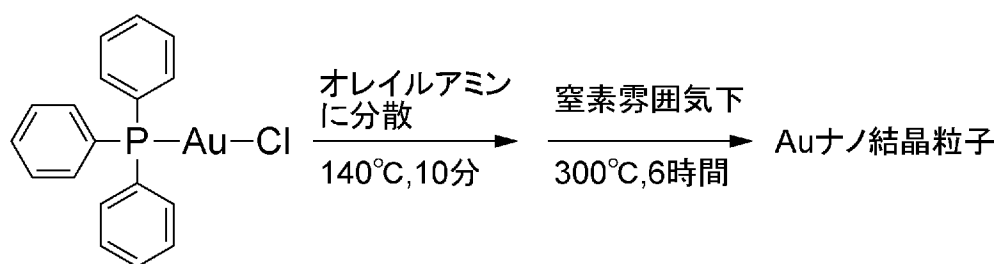
[図1]



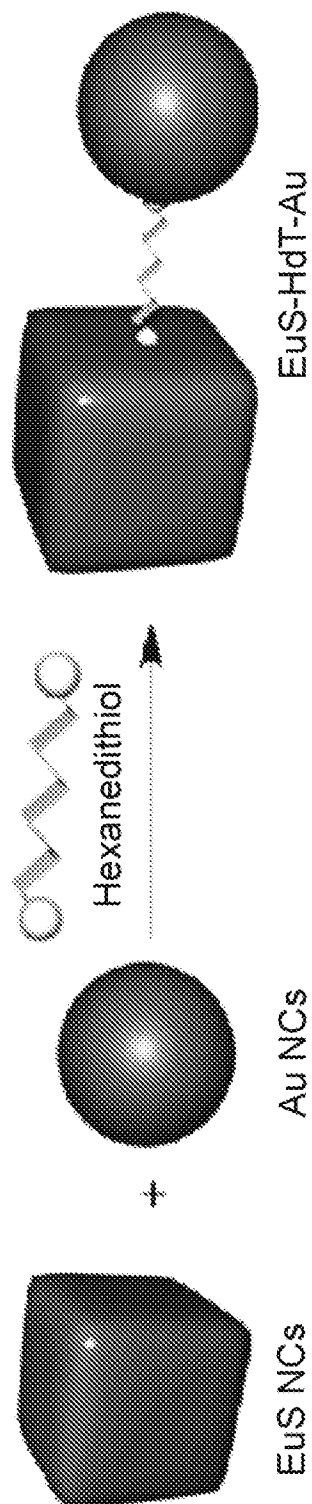
[図2]



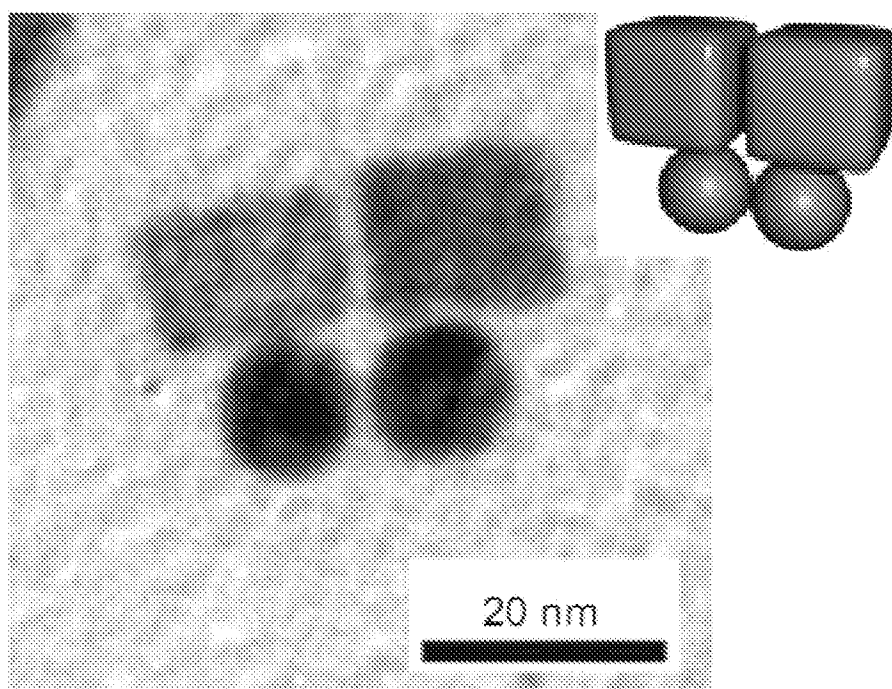
[図3]



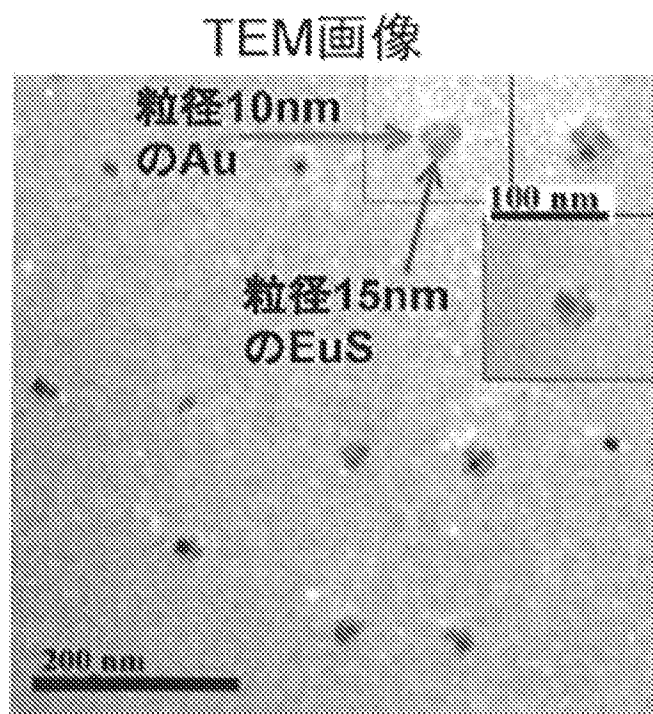
[図4]



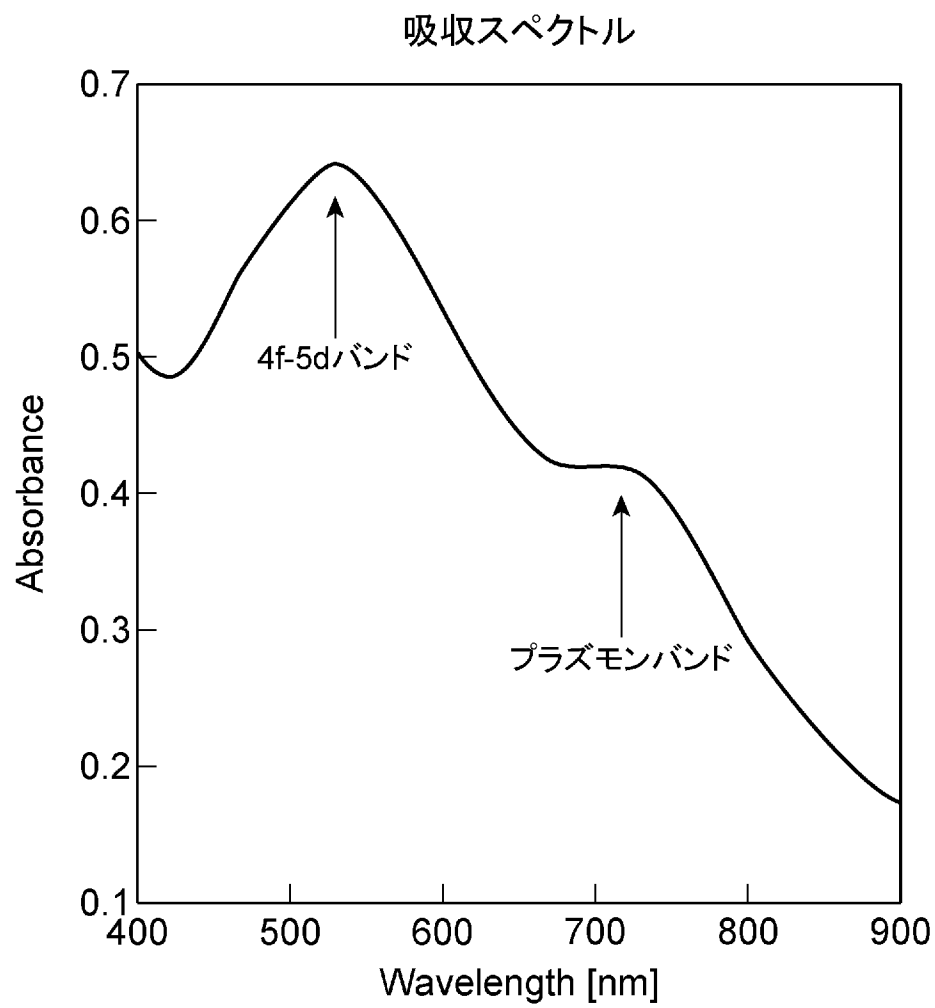
[図5]



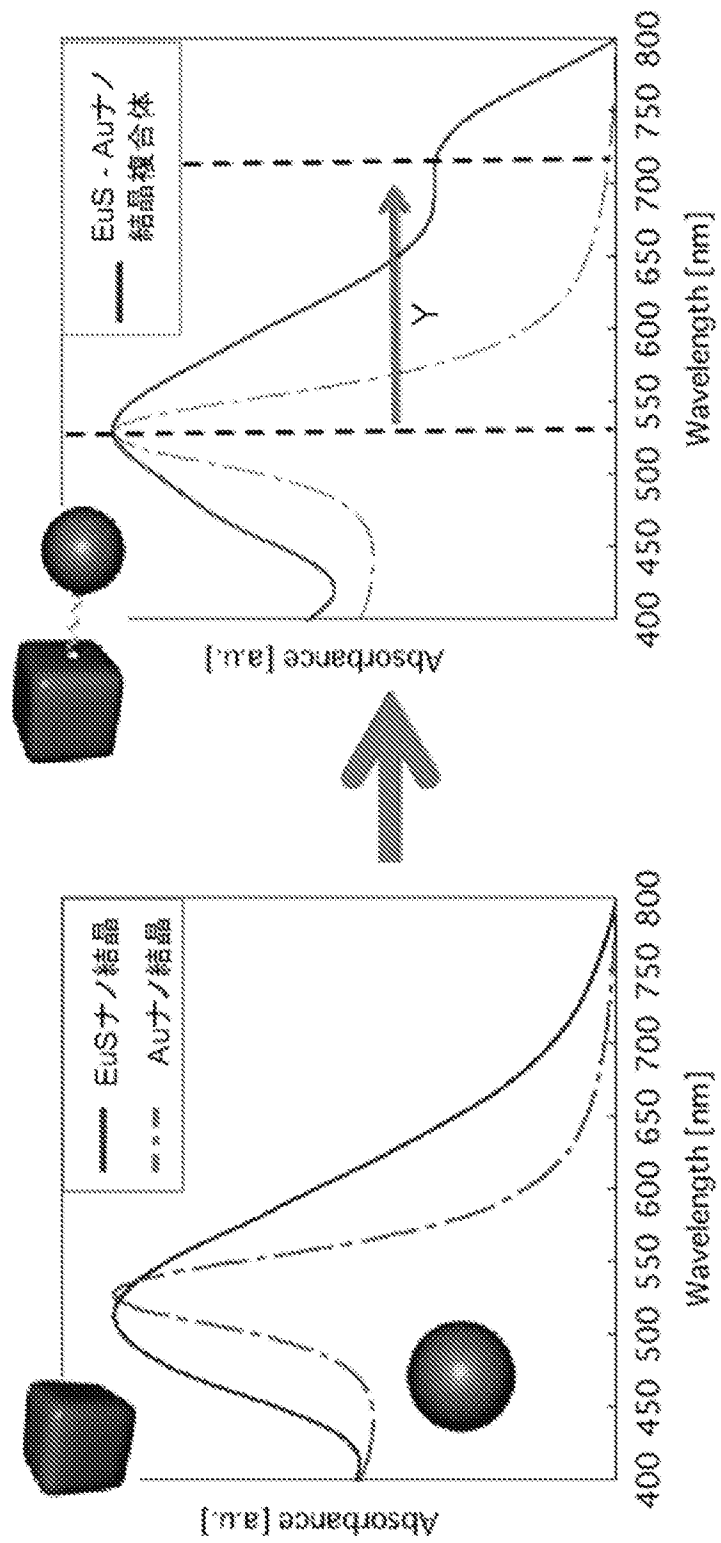
[図6]



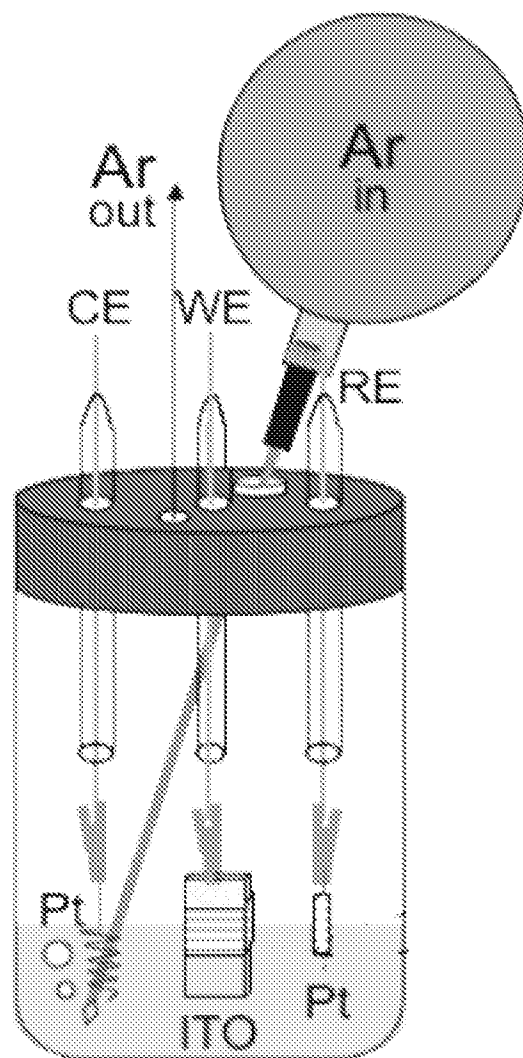
[図7]



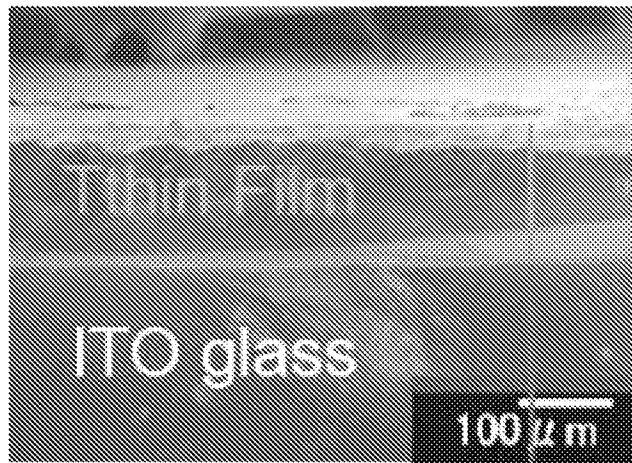
[図8]



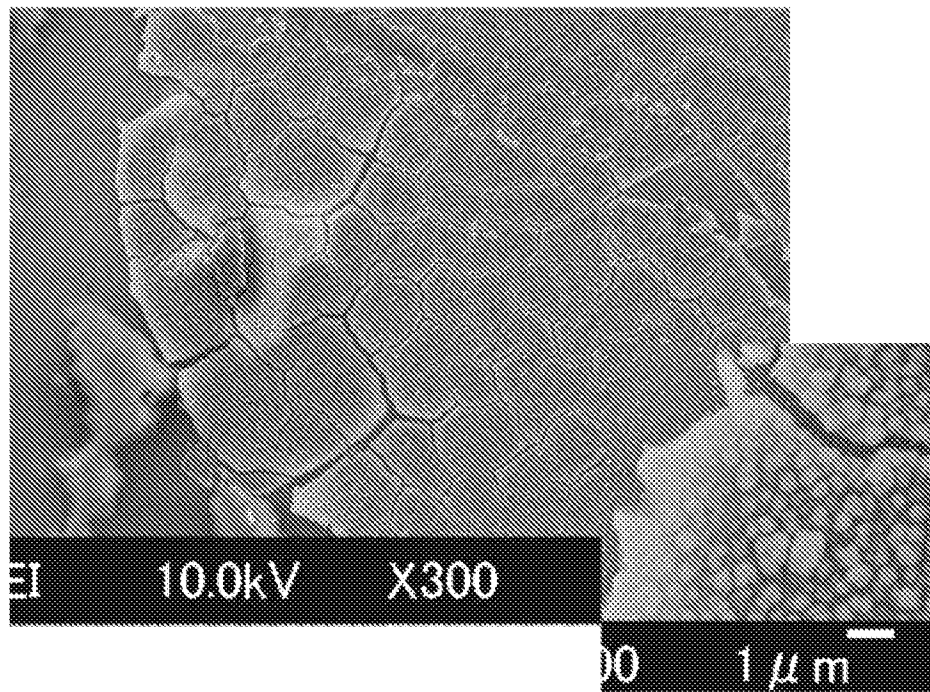
[図9]



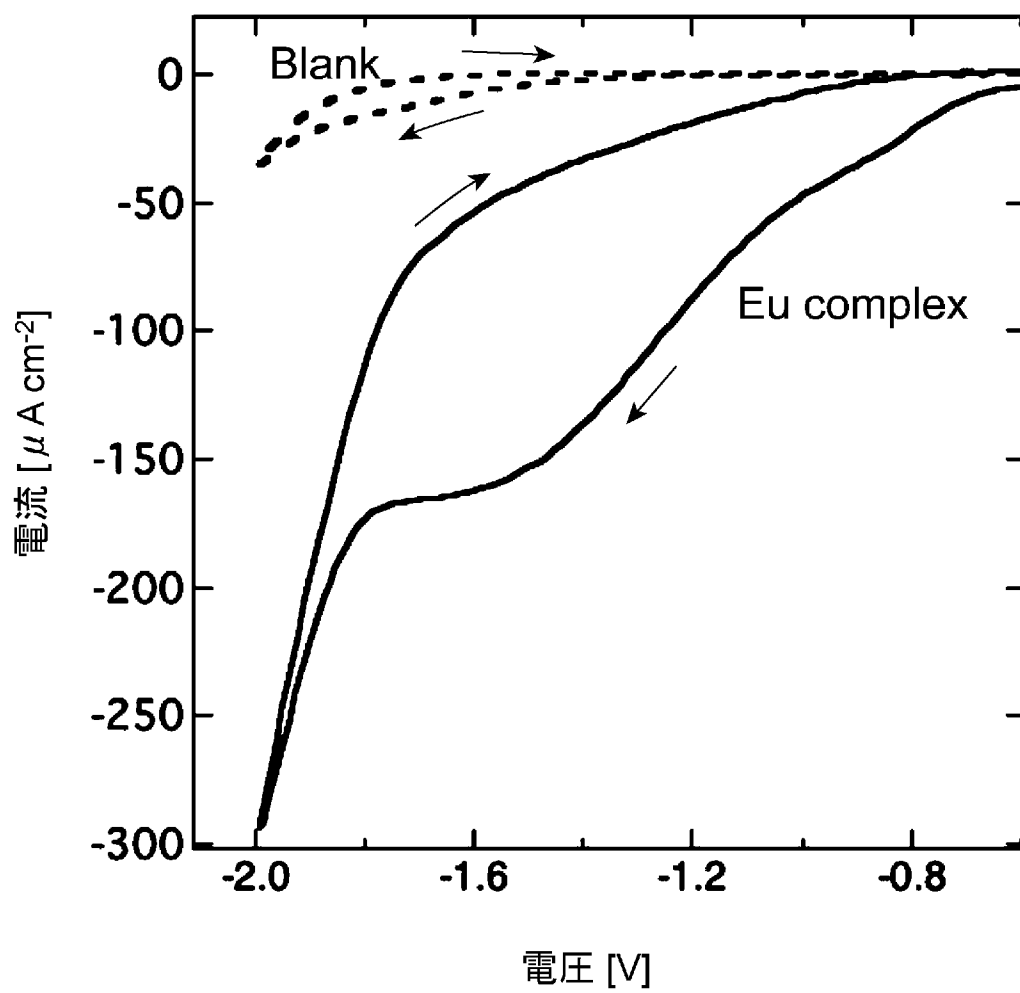
[図10]



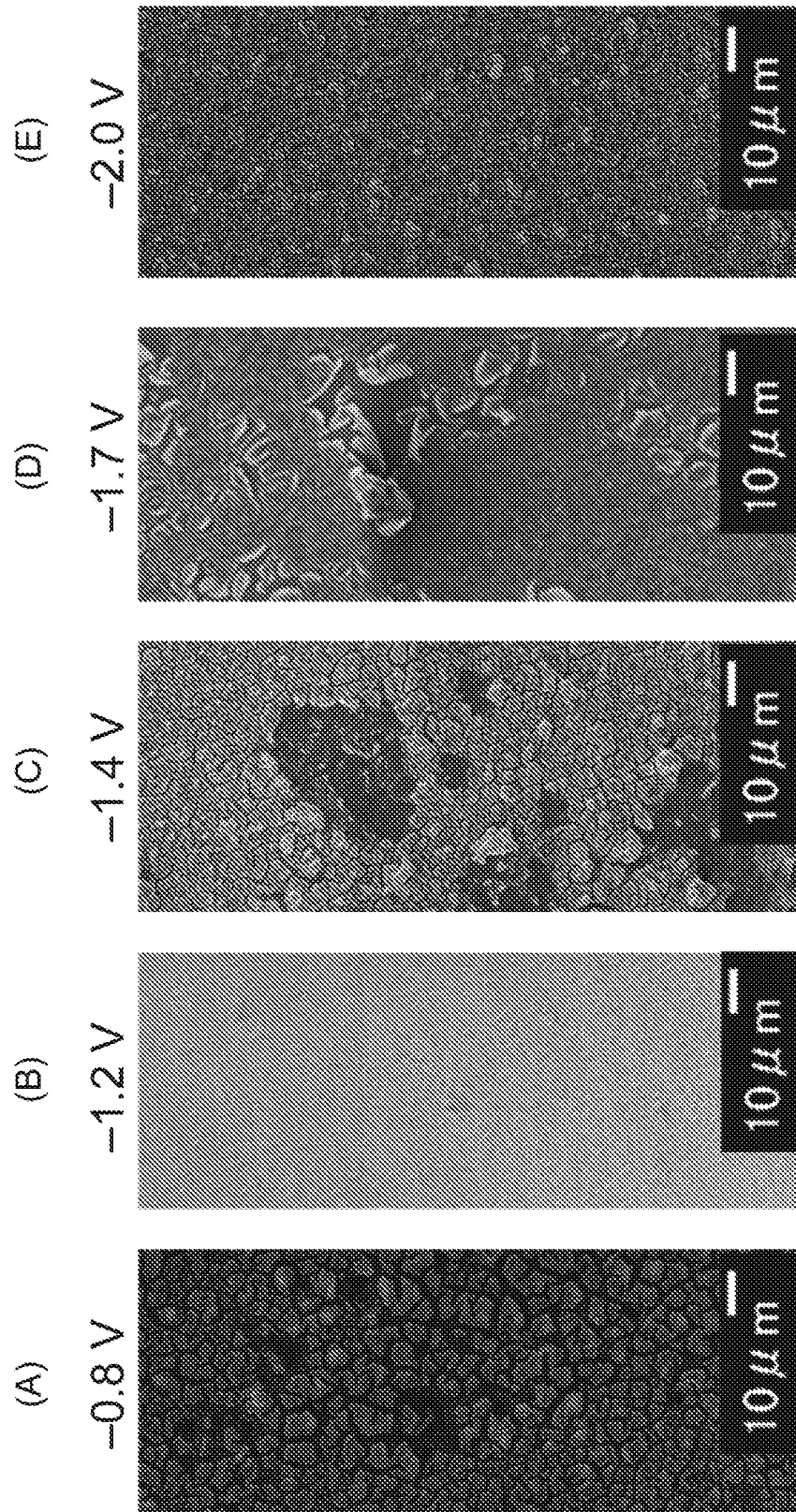
[図11]



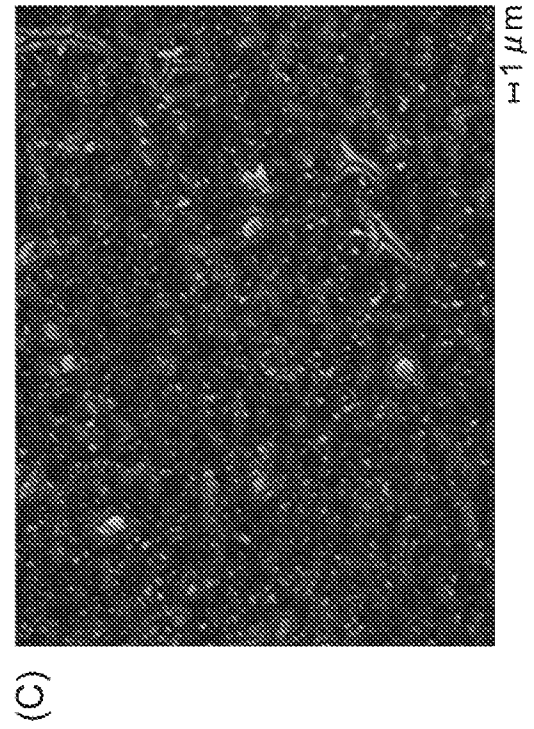
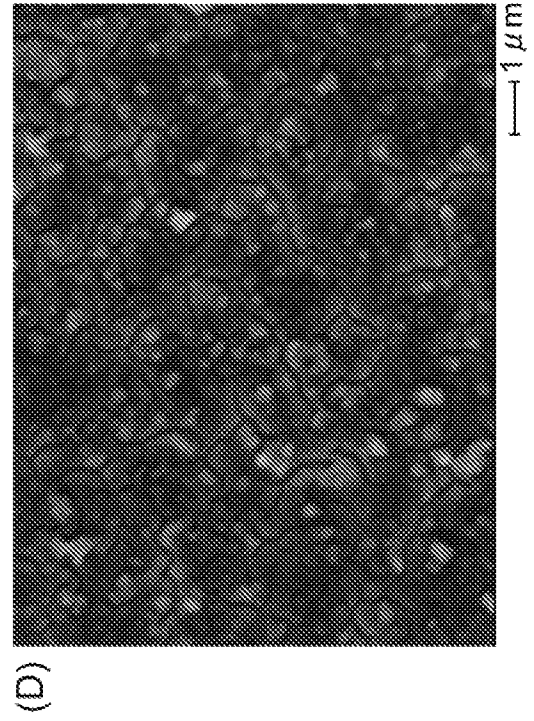
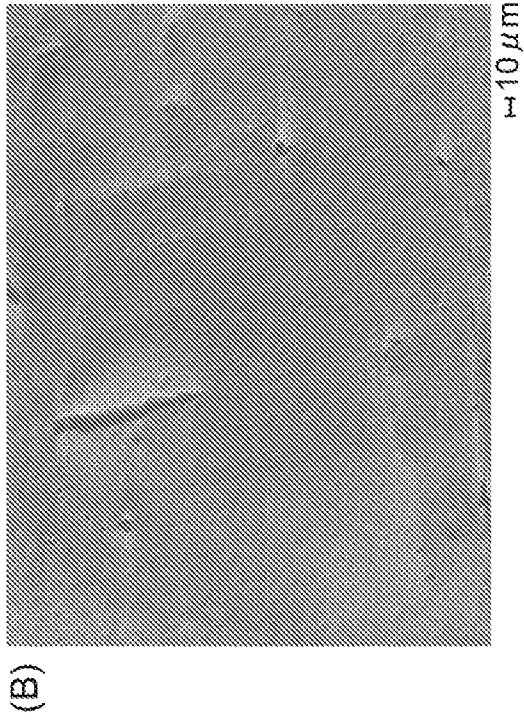
[図12]



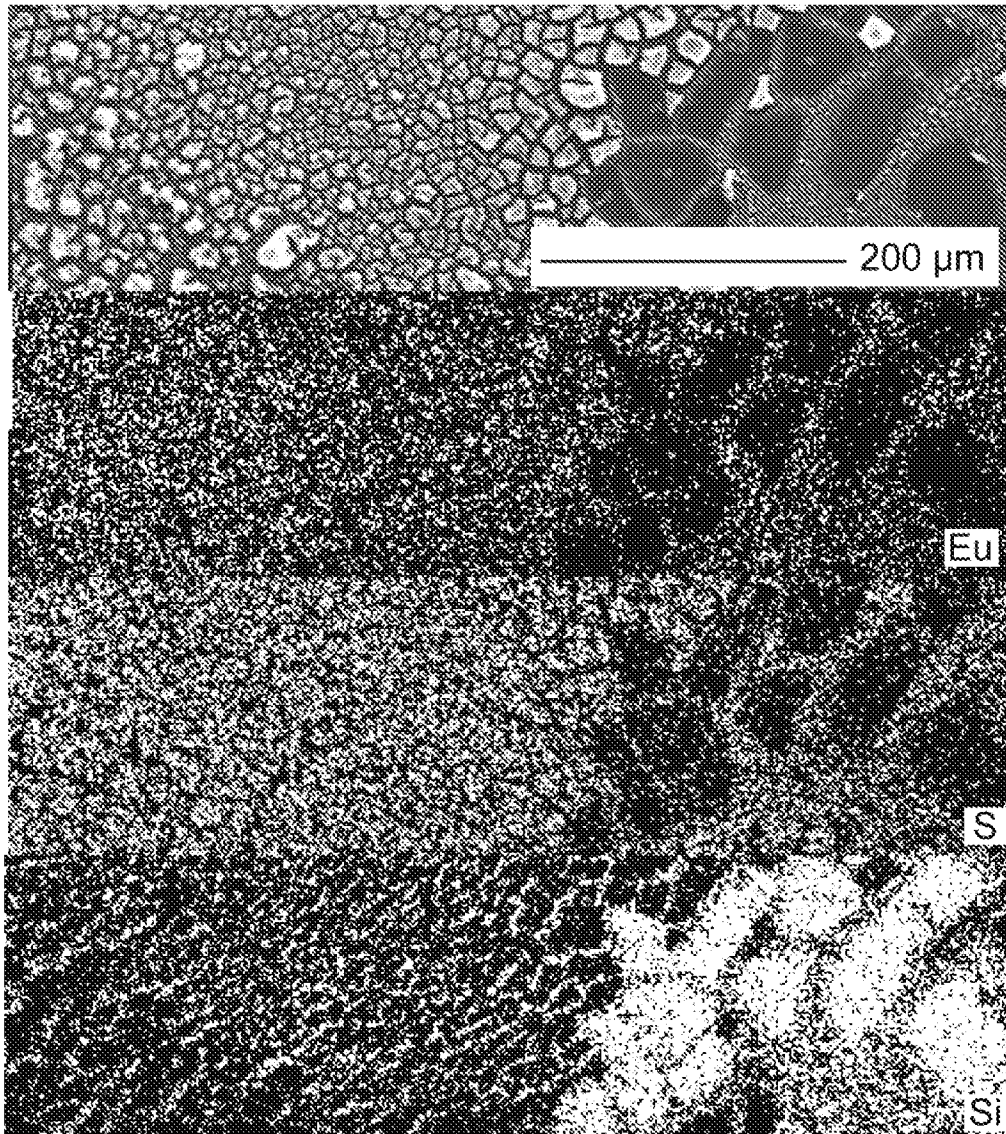
[図13]



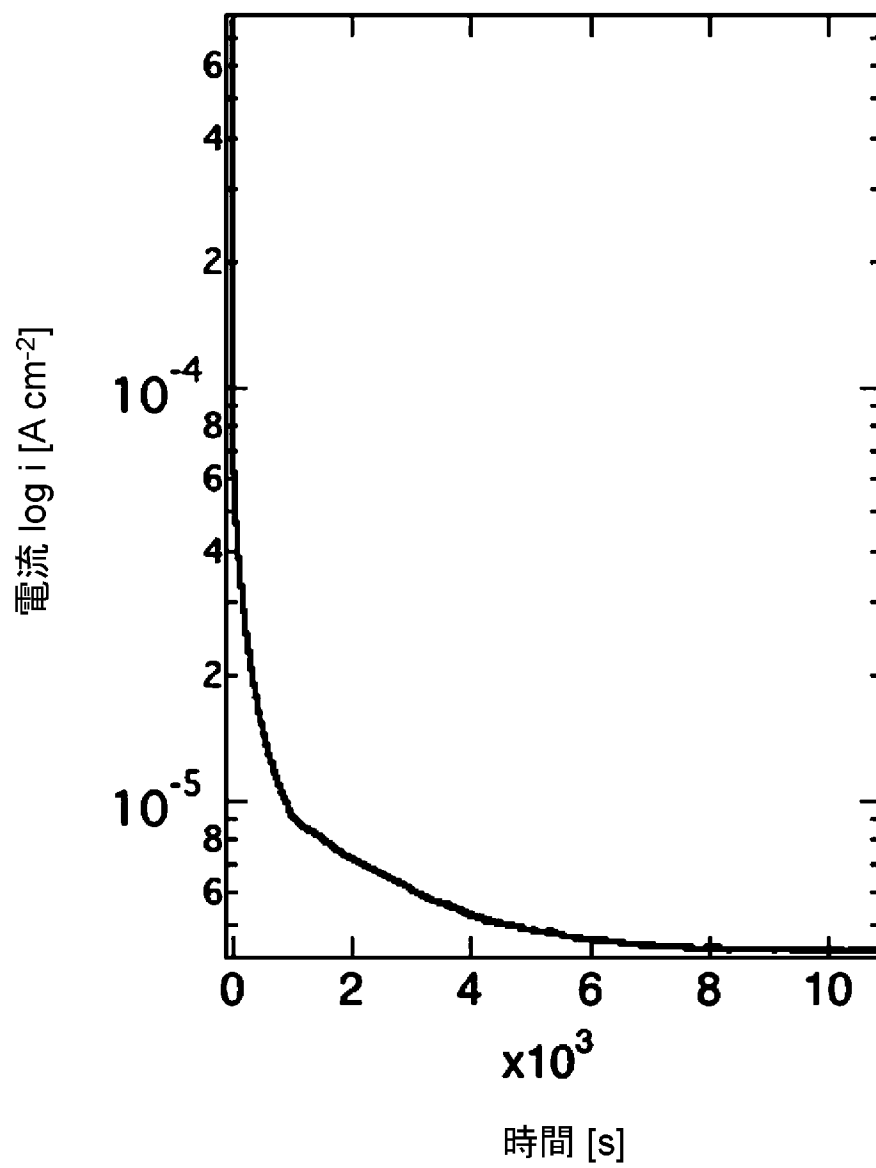
[図14]



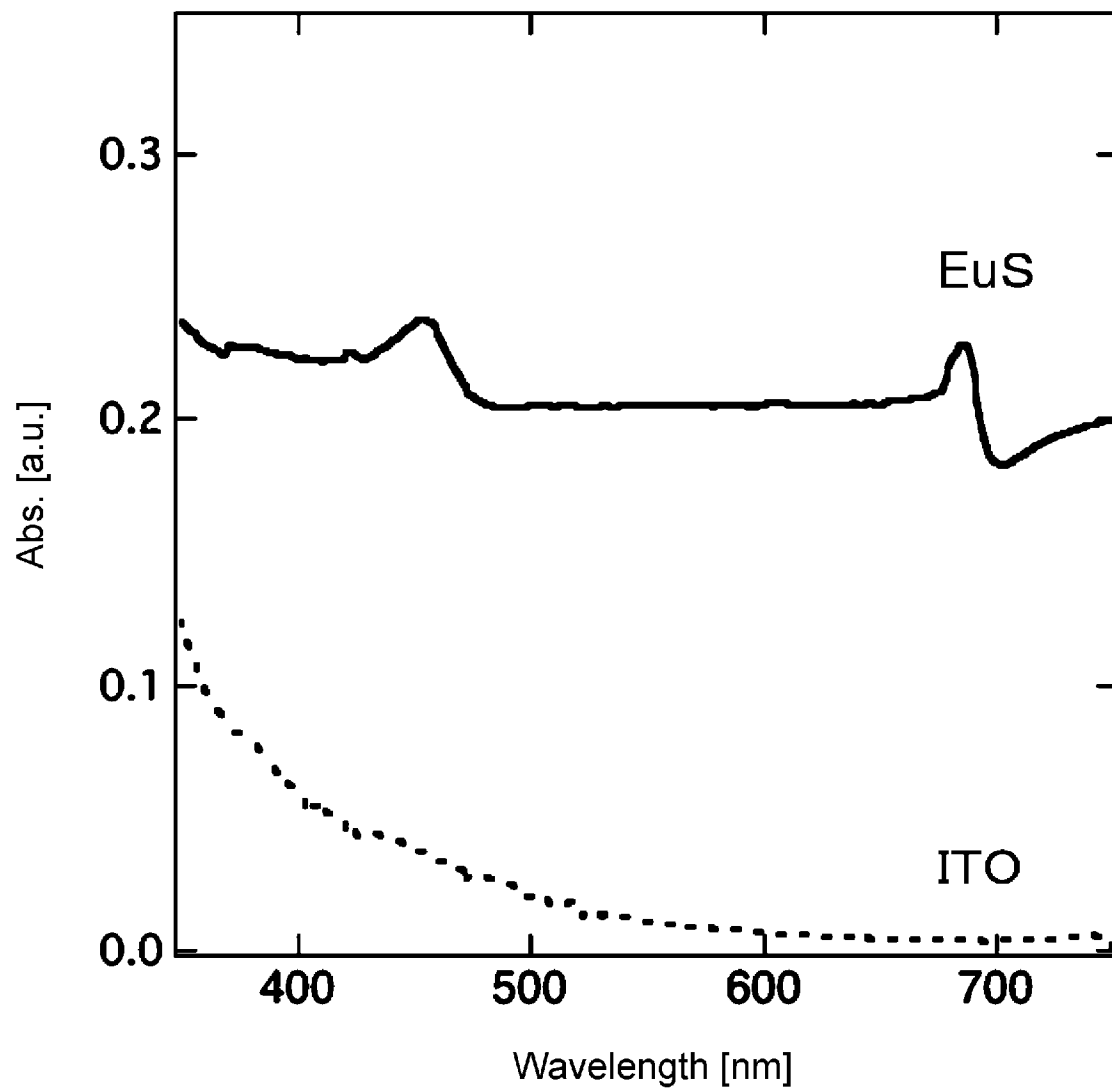
[図15]



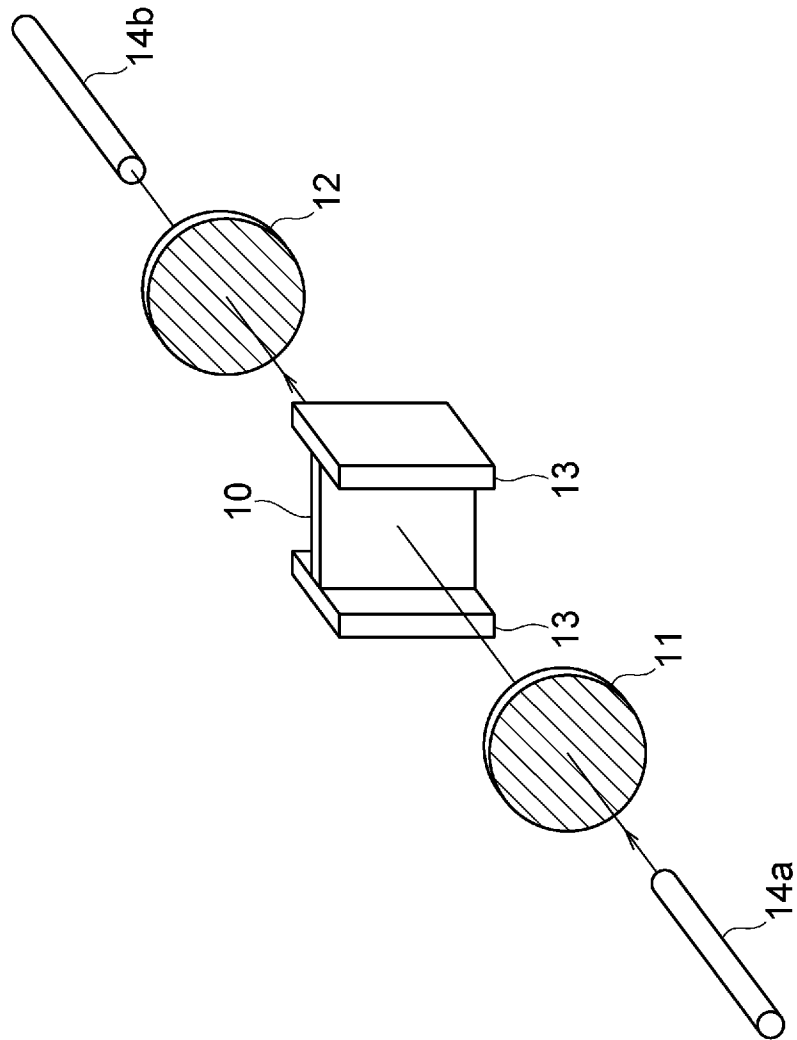
[図16]



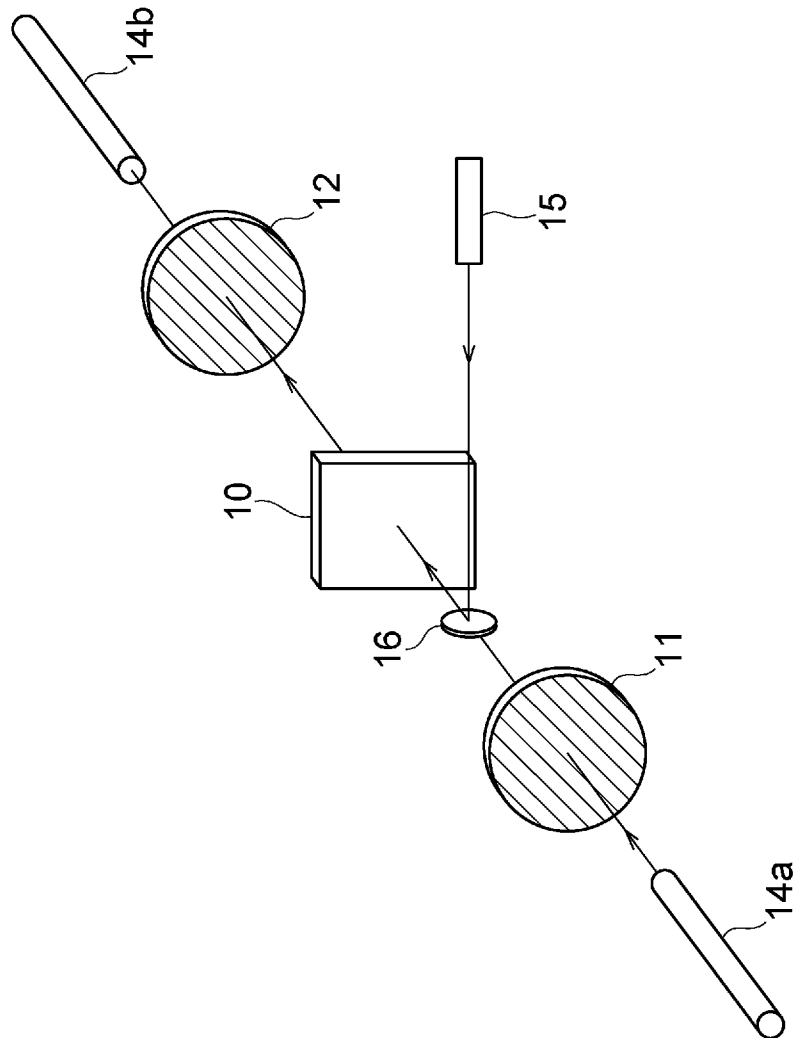
[図17]



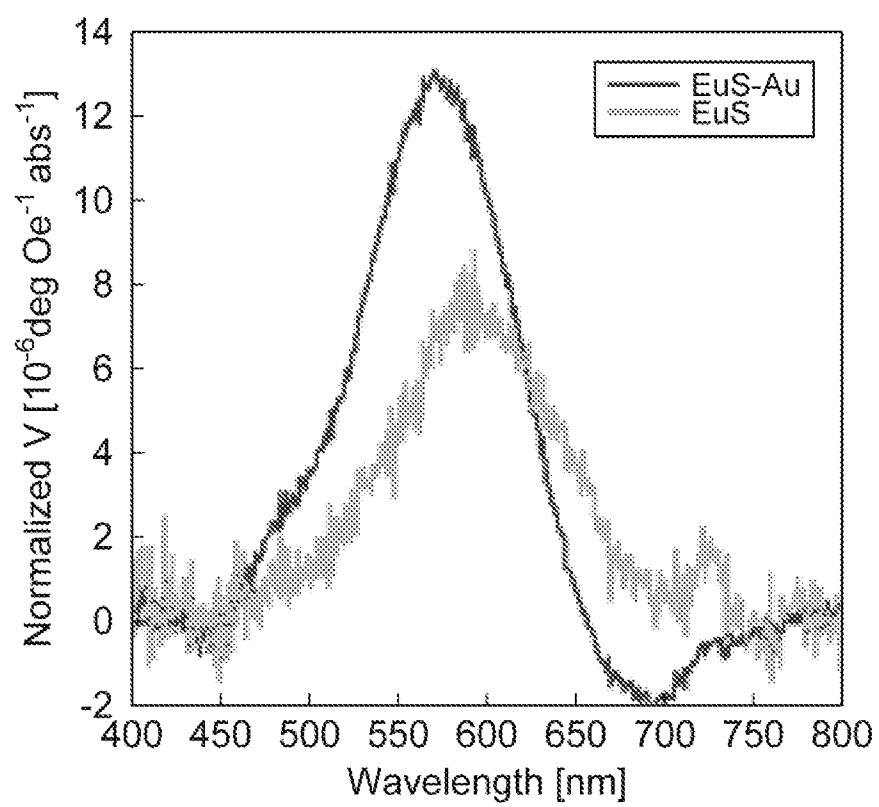
[図18]



[図19]



[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/09(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, C01F17/00
(2006.01)i, G11B11/105(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)

G02F1/09, 1/095, B82B1/00, 3/00, B82Y30/00, 40/00, C01F17/00,
C01G3/00-7/00, G11B11/105

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 (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Hiroki NAKAO et al., "EuS-Au Fukugo Nano Ryushi no Gosei Oyobi Hikari Jiki Tokusei no Hyoka", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, vol.90th, no.3, 12 March 2010 (12.03.2010), page 921, 2PC-012	1-3, 5-9 4, 10-13
X Y A	JP 06-325935 A (International Business Machines Corp.), 25 November 1994 (25.11.1994), paragraphs [0004], [0018], [0019] & US 5612131 A & US 5793711 A & EP 0622791 A1	1, 2, 5-7 9 3, 4, 8, 10-13

☒ 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
27 March, 2012 (27.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055263

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-354927 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), paragraphs [0017] to [0020]; fig. 2, 3 (Family: none)	9 1-8, 10-13
P,X P,A	JP 2011-086572 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraphs [0019] to [0037] (Family: none)	1-4 5-13
A	WO 2007/102271 A1 (Nara Institute of Science and Technology), 13 September 2007 (13.09.2007), paragraphs [0017] to [0041] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/09(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, C01F17/00(2006.01)i, G11B11/105(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 (I P C))

Int.Cl. G02F1/09, 1/095, B82B1/00, 3/00, B82Y30/00, 40/00, C01F17/00, C01G3/00-7/00, G11B11/105

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 (JDreamII)
JST7580 (JDreamII)

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
X A	中尾博樹 他, EuS-Au 複合ナノ粒子の合成および光磁気特性の評価, 日本化学会講演予稿集, Vol.90th, No. 3, 2010.03.12, p.921, 2PC-012	1-3, 5-9 4, 10-13

☒ 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

2 7 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

山本 貴一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 9 4

2 X

4 0 8 6

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
X Y A	JP 06-325935 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 1994. 11. 25, 段落【0004】 , 【0018】 , 【0019】 & US 5612131 A & US 5793711 A & EP 0622791 A1	1, 2, 5-7 9 3, 4, 8, 10-13
Y A	JP 2004-354927 A (関西ティール・エル・オー株式会社) 2004. 12. 16, 段落【0017】 - 【0020】 , 第 2, 3 図 (ファミリーなし)	9 1-8, 10-13
P, X P, A	JP 2011-086572 A (株式会社豊田中央研究所) 2011. 04. 28, 段落【0019】 - 【0037】 (ファミリーなし)	1-4 5-13
A	WO 2007/102271 A1 (国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学) 2007. 09. 13, 段落【0017】 - 【0041】 (ファミリーなし)	1-13