

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2009/113432

発行日 平成23年7月21日 (2011. 7. 21)

(43) 国際公開日 平成21年9月17日 (2009. 9. 17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 41/193 (2006. 01)	HO 1 L 41/18 I O 2	2 G O 4 7
HO 1 L 41/08 (2006. 01)	HO 1 L 41/08 H	4 C 6 O 1
HO 1 L 41/26 (2006. 01)	HO 1 L 41/22 C	
HO 1 L 41/09 (2006. 01)	HO 1 L 41/08 C	
HO 1 L 41/22 (2006. 01)	HO 1 L 41/08 L	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 66 頁) 最終頁に続く		

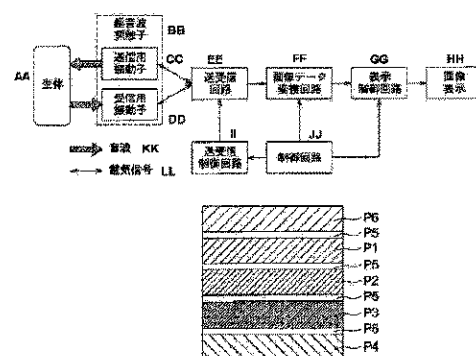
出願番号	特願2010-502781 (P2010-502781)	(71) 出願人	303000420
(21) 国際出願番号	PCT/JP2009/054055		コニカミノルタエムジー株式会社
(22) 国際出願日	平成21年3月4日 (2009. 3. 4)		東京都日野市さくら町 1 番地
(31) 優先権主張番号	特願2008-65534 (P2008-65534)	(72) 発明者	森田 聖和
(32) 優先日	平成20年3月14日 (2008. 3. 14)		日本国東京都日野市さくら町 1 番地コニカ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ミノルタエムジー株式会社内
		F ターム (参考)	2G047 AC13 BC13 CA01 EA05 GB02 GB32 GB36 4C601 DE08 EE03 GB02 GB03 GB41 GB45
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機圧電材料、それを用いた超音波振動子、その製造方法、超音波探触子及び超音波医用画像診断装置

(57) 【要約】

圧電特性、特に耐熱性に優れた有機圧電材料を提供する。更に、高周波を高感度に受信することが可能でハーモニクイメージング技術に適した超音波医用画像診断装置に用いられる超音波振動子、その製造方法、及び超音波探触子を提供する。また、これにより超音波医用画像診断装置を提供する。本発明の有機圧電材料は、平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である中空粒子を含有することを特徴とする。

[図2]



AA LIVING BODY
BB ULTRASONIC PROBE
CC OSCILLATOR FOR TRANSMISSION
DD OSCILLATOR FOR RECEPTION
EE TRANSMISSION AND RECEPTION CIRCUIT
FF IMAGE DATA CONVERSION CIRCUIT
GG DISPLAY CONTROL CIRCUIT
HH IMAGE DISPLAY
II TRANSMISSION AND RECEPTION CONTROL CIRCUIT
JJ CONTROL CIRCUIT
KK SONIC WAVE
LL ELECTRIC SIGNAL

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である中空粒子を含有することを特徴とする有機圧電材料。

【請求項 2】

請求の範囲第 1 項に記載の有機圧電材料であって、その電気機械結合係数が 0.3 以上であることを特徴とする有機圧電材料。

【請求項 3】

請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の有機圧電材料を用いて形成されたことを特徴とする超音波振動子。

【請求項 4】

請求の範囲第 3 項に記載の超音波振動子の製造方法であって、請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の有機圧電材料の両面に設置される電極の形成前、片側のみ電極形成後、又は両側に電極形成後のいずれかで分極処理をすることを特徴とする超音波振動子の製造方法。

【請求項 5】

前記分極処理が、電圧印加処理又はコロナ放電処理であることを特徴とする請求の範囲第 4 項に記載の超音波振動子の製造方法。

【請求項 6】

超音波送信用振動子と超音波受信用振動子を具備する超音波探触子であって、請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の有機圧電材料を用いて形成された超音波振動子を送信用超音波振動子又は超音波受信用振動子として具備したことを特徴とする超音波探触子。

【請求項 7】

電気信号を発生する手段と、前記電気信号を受けて超音波を被検体に向けて送信し、前記被検体から受けた反射波に応じた受信信号を生成する複数の振動子が配置された超音波探触子と、前記超音波探触子が生成した前記受信信号に応じて、前記被検体の画像を生成する画像処理手段とを有する超音波医用画像診断装置において、前記超音波探触子が、送信用超音波振動子と受信用超音波振動子の両方を具備し、かつ、どちらか一方若しくは両方が請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の有機圧電材料を用いて形成された超音波振動子であることを特徴とする超音波医用画像診断装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、有機圧電材料、それを用いた高周波・広帯域に適した超音波振動子、その製造方法、超音波探触子及び超音波医用画像診断装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

超音波は、通常、 16000Hz 以上の音波を総称して言われ、非破壊及び無害でその内部を調べることが可能なことから、欠陥の検査や疾患の診断などの様々な分野に応用されている。その一つに、被検体内を超音波で走査し、被検体内からの超音波の反射波（エコー）から生成した受信信号に基づいて当該被検体内の内部状態を画像化する超音波診断装置がある。この超音波診断装置では、被検体に対して超音波を送受信する超音波探触子が用いられている。この超音波探触子としては、送信信号に基づいて機械振動して超音波を発生し、被検体内部で音響インピーダンスの違いによって生じる超音波の反射波を受けて受信信号を生成する振動子を備えて構成される超音波送受信素子が用いられる。

【0003】

そして、近年では、超音波探触子から被検体内へ送信された超音波の周波数（基本周波数）成分ではなく、その高調波周波数成分によって被検体内の内部状態の画像を形成するハーモニックイメージング（Harmonic Imaging）技術が研究、開発されている。このハーモニックイメージング技術は、（１）基本周波数成分のレベルに比較してサイドローレベルが小さく、 S/N 比（signal to noise ratio）が良くなってコントラスト分解能が向上すること、（２）周波数が高くなることによ

10

20

30

40

50

ってビーム幅が細くなって横方向分解能が向上すること、(3)近距離では音圧が小さくて音圧の変動が少ないために多重反射が抑制されること、及び(4)焦点以遠の減衰が基本波並みであり高周波を基本波とする場合に較べて深速度を大きく取れることなどの様々な利点を有している。このハーモニックイメージング用の超音波探触子は、基本波の周波数から高調波の周波数までの広い周波数帯域が必要とされ、その低周波側の周波数領域が基本波を送信するための送信用に利用される。一方、その高周波側の周波数領域が高調波を受信するための受信用に利用される(例えば特許文献1参照)。

【0004】

特許文献1に開示されている超音波探触子は、被検体にあてがわれて当該被検体内に超音波を送信し当該被検体内で反射して戻ってきた超音波を受信する超音波探触子である。この超音波探触子は、所定の第1の音響インピーダンスを有する配列された複数の第1の圧電素子からなる、所定の中心周波数の超音波からなる基本波の、被検体内に向けた送信、および当該被検体内で反射して戻ってきた超音波のうちの基本波の受信を担う第1圧電層を備えている。また、前記第1の音響インピーダンスよりも小さい所定の第2の音響インピーダンスを有する配列された複数の第2の圧電素子からなる、前記被検体内で反射して戻ってきた超音波のうちの高調波の受信を担う第2圧電層を備えている。なお、当該第2圧電層は、前記第1圧電層の、この超音波探触子が被検体にあてがわれる側の全面に重ねられている。したがって、当該超音波探触子は、このような構成によって広い周波数帯域で超音波を送受信することができる。ハーモニックイメージングにおける基本波は、出来る限り狭い帯域巾を有する音波がよい。それを担う圧電体としては、水晶、LiNbO₃、LiTaO₃、KNbO₃などの単結晶、ZnO、AlNなどの薄膜、Pb(Zr, Ti)O₃系などの焼結体を分極処理した、いわゆる無機圧電材料が広く利用されている。これら無機材質の圧電材料は、弾性スティフネスが高く、機械的損失係数が高い、密度が高く誘電率も高いなどの特徴を持っている。一方で高周波側の受信波を検知する圧電素子には、より広い帯域巾の感度が必要でこれらの無機材料は適さない。

【0005】

高周波、広帯域に適した圧電素子としては、有機系高分子物質を利用した有機圧電材料が知られている。例えば、ポリフッ化ビニリデン(以下「PVDF」と略す。)、ポリシアノビニリデン(以下「PVDCN」と略す。)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)のようなジイソシアネート化合物と4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)のようなジアミン化合物よりつくるウレイン基から構成されるポリウレア樹脂等の有機圧電材料も開発されている(特許文献2~4参照)。これらの有機圧電材料は、薄膜化、大面積化等の加工性に優れ、任意の形状、形態の物が作ることができ、弾性率が低い、誘電率が低い等の特徴を持つため、センサーとしての使用を考えたときに、高感度な検出を可能とする特徴を持っている。

【0006】

しかしながら、これらの有機圧電材料を用いて超音波探触子を形成する場合、圧電特性が不十分であり、特に高い温度ではその圧電特性や、弾性スティフネス等の物性が大きく減じるため使用できる温度域に限界があり、製造時の加熱等で圧電性が損なわれたり変形したりしてしまう問題があった。

【特許文献1】特開平11-276478号公報

【特許文献2】特開平6-216422号公報

【特許文献3】特開平2-284485号公報

【特許文献4】特開平5-311399号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、圧電特性、特に耐熱性に優れた有機圧電材料を提供することである。更に、高周波を高感度に受信することが可能でハーモニックイメージング技術に適した超音波医用画像診断装置に用いら

10

20

30

40

50

れる超音波振動子、その製造方法、及び超音波探触子を提供することである。また、これにより超音波医用画像診断装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る上記課題は以下の手段により解決される。

【0009】

1. 平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である中空粒子を含有することを特徴とする有機圧電材料。

【0010】

2. 前記1に記載の有機圧電材料であって、その電気機械結合係数が0.3以上であることを特徴とする有機圧電材料。

10

【0011】

3. 前記1又は2に記載の有機圧電材料を用いて形成されたことを特徴とする超音波振動子。

【0012】

4. 前記3に記載の超音波振動子の製造方法であって、前記1又は2に記載の有機圧電材料の両面に設置される電極の形成前、片側のみ電極形成後、又は両側に電極形成後のいずれかで分極処理をすることを特徴とする超音波振動子の製造方法。

【0013】

5. 前記分極処理が、電圧印加処理又はコロナ放電処理であることを特徴とする前記4に記載の超音波振動子の製造方法。

20

【0014】

6. 超音波送信用振動子と超音波受信用振動子を具備する超音波探触子であって、前記1又は2に記載の有機圧電材料を用いて形成された超音波振動子を送信用超音波振動子又は超音波受信用振動子として具備したことを特徴とする超音波探触子。

【0015】

7. 電気信号を発生する手段と、前記電気信号を受けて超音波を被検体に向けて送信し、前記被検体から受けた反射波に応じた受信信号を生成する複数の振動子が配置された超音波探触子と、前記超音波探触子が生成した前記受信信号に応じて、前記被検体の画像を生成する画像処理手段とを有する超音波医用画像診断装置において、前記超音波探触子が、送信用超音波振動子と受信用超音波振動子の両方を具備し、かつ、どちらか一方若しくは両方が前記1又は2に記載の有機圧電材料を用いて形成された超音波振動子であることを特徴とする超音波医用画像診断装置。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明の上記手段により、圧電特性、特に耐熱性に優れた有機圧電材料を提供することができる。更に、高周波を高感度に受信することが可能でハーモニクイメーシング技術に適した超音波医用画像診断装置に用いられる超音波振動子、その製造方法、及び超音波探触子を提供することができる。また、これにより超音波医用画像診断装置を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の有機圧電材料の製造装置の一例を示す工程図

【図2】超音波医用画像診断装置の主要部の構成を示す概念図

【図3】超音波医用画像診断装置の外観構成図

【符号の説明】

【0018】

1 有機圧電材料液タンク

1a 有機圧電材料液

2 粒子添加液タンク

50

2 a 粒子添加液
 3 添加剤液タンク
 3 a 添加剤液
 4 a、4 b、4 c、4 d ポンプ
 5 a、5 b インラインミキサー
 6 スリットダイ
 7 ドラム
 8 流延ベルト
 9 ローラ
 10 有機圧電材料
 P 1 受信用圧電材料（膜）
 P 2 支持体
 P 3 送信用圧電材料（膜）
 P 4 バッキング層
 P 5 電極
 P 6 音響レンズ
 S 超音波医用画像診断装置
 S 1 超音波医用画像診断装置の本体
 S 2 超音波探触子
 S 3 操作入力部
 S 4 表示部

10

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の有機圧電材料は、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である中空粒子を含有することを特徴とする。この特徴は、請求の範囲第1項から第7項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0020】

本発明の実施態様としては、本発明に係る課題解決の観点から、本発明の有機圧電材料の電気機械結合係数が、0.3以上であることが好ましい。ここで、「電気機械結合係数」とは、圧電特性を表す係数の1つであり、圧電体が、電気エネルギーと機械的エネルギーを相互に変換する比率を示すもので、カップリングファクターともいう。電気機械結合係数は、その大きさの自乗が電氣的入力エネルギーに対する力学的に蓄えられたエネルギー、又は、力学的入力エネルギーに対して静電的に蓄えられたエネルギーとして定義される。これは、エネルギートランスデューサとしての特性を表す基本的な物理量である。これは、エネルギー変換の目安を与えるとともに、圧電体の基本特性の評価量として広く用いられているものである。

30

【0021】

本発明の有機圧電材料は、圧電特性及び耐熱性に優れているという特徴を有することから、有機圧電膜を形成する材料として適している。また、当該有機圧電膜は、超音波振動子に好適に用いることができる。特に、超音波送信用振動子と超音波受信用振動子を具備する超音波探触子において、送信用超音波振動子又は超音波受信用振動子として好適に用いることができる。更に、この超音波探触子は、超音波医用画像診断装置に用いることができる。例えば、電気信号を発生する手段と、前記電気信号を受けて超音波を被検体に向けて送信し、前記被検体から受けた反射波に応じた受信信号を生成する複数の振動子が配置された超音波探触子と、前記超音波探触子が生成した前記受信信号に応じて、前記被検体の画像を生成する画像処理手段とを有する超音波医用画像診断装置において、前記超音波探触子として好適に用いることができる。

40

【0022】

以下、本発明とその構成要素、及び発明を実施するための最良の形態・態様等について詳細な説明をする。

50

【 0 0 2 3 】

(有機圧電材料)

本発明の有機圧電材料は、平均粒径が $10\ \mu$ 以下の中空粒子を含有することを特徴とするが、後述する有機高分子材料を好適に有機圧電材料とすることができる。また、当該有機高分子材料を用いて有機圧電材料を形成する際に、目的に応じて適当な他の材料と混合することもできる。

【 0 0 2 4 】

中空粒子

本発明に係る中空粒子は、その内部に大きな空隙が 1 つ形成された構造であってもよく、また、複数個の空隙が形成されていてもよく、更にその内部に複数の小さな空隙が形成されスポンジ状となった構造であってもよい。また、上記中空粒子の内部がスポンジ状である場合、各空隙は、互いに連通していてもよく、独立していてもよく、これらが混在していてもよい。上記中空粒子の空隙率は 10% 以上であることが好ましい。なお、上記空隙率とは、上記中空粒子の空隙部分を含んだ全体の体積に占める空隙部分の割合のことをいい、この中空粒子の空隙率は、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) による粒子断面の観察や粒子比重を測定することによって得られる。

10

【 0 0 2 5 】

上記中空粒子を構成する材料としては、無機系材料、有機系材料が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

無機系材料の中空粒子としては、シリカ、セラミック、火山灰 (シラス)、フライアッシュ、セラミック質アルミナシリケート、ガラス等が挙げられるが、シェル部の誘電率が $3 \sim 8$ になる、シリカ中空粒子が好ましい。

20

【 0 0 2 7 】

特開平 6 - 9 1 1 9 4 号公報に記載されているように、メトキシシリケートやエトキシシリケートなどの有機ケイ素化合物と発泡剤を混合噴霧した後に加水分解することにより中空シリカ粉末が得る方法や、特許第 2 5 9 0 4 2 8 号公報に記載されている、オルトケイ酸テトラエチルに、アルコール、水及び酸触媒を加えて部分加水分解を行わせた後、フタル酸ジブチルを添加し、この溶液を界面活性剤を含んだアンモニア水溶液中で混合攪拌、乳化し、重縮合反応させることにより球状中空多孔質シリカ粒子を製造する方法、さらに、特開平 1 1 - 2 9 3 1 8 号公報記載の、テトラアルコキシシランと水とで起こす加水分解と縮重合反応により合成されるミクロンサイズの球状シリカであって、当該シリカ粒子を構成する殻が、外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもったミクロンサイズの中空の球状シリカ粒子等の、気 - 液あるいは液 - 液 (水相 - 油相) の界面でシリカを析出させる、いわゆる界面反応を利用したもので、得られるシリカ中空粒子の粒子形状は球状となり、粒子径はミクロンオーダーとなる。また、特開 2 0 0 5 - 2 6 3 5 5 0 号公報においては、炭酸カルシウムをテンプレートとし、シリコンアルコキシドの加水分解により該テンプレート表面をシリカで被覆した後、酸処理により炭酸カルシウムを溶解させることで、シリカナノメートルサイズの中空粒子が得られることが開示されており、何れも好ましく使うことができるが好ましくは、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の物が好ましい。

30

【 0 0 2 8 】

有機系材料の中空粒子としては、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン - アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアセタール樹脂、塩素化ポリエーテル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等が挙げられる。又、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂類、尿素 - ホルムアルデヒド樹脂類、メラミン - ホルムアルデヒド樹脂類、フラン樹脂類等や付加重合によって生成する不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。

40

【 0 0 2 9 】

例えば、ポリスチレン、ポリ - α - メチルスチレン、ポリ - β - メチルスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸イソプロピル、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリ - o - ビニルベンジルア

50

ルコール、ポリ - m - ビニルベンジルアルコール、ポリ - p - ビニルベンジルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、ポリビニルイソブチラール、ポリビニルターシャリーブチルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、ポリカーボネート等の各種のものを例示することができる。

【 0 0 3 0 】

また、各重合体に使用する単量体を様々に組み合わせて得られる共重合体等を殻とするものを使用することができる。また、これらの樹脂が多層構造を形成している中空粒子であってもよい。これらの熱可塑性樹脂を殻とする中空粒子は、その製造方法により限定されない。

10

【 0 0 3 1 】

これらの中空粒子のうち、好ましいのは、架橋している、スチレン - アクリル樹脂やポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等である。中でも、ポリスチレン系重合体 / ポリ (メタ) アクリル酸エステル系重合体が多層構造を形成している中空重合体粒子が、高い空隙率を得られるので好ましい。形状は、外観上球状である方が好ましい。特に詳しくは、電子顕微鏡写真によって得られる形状で判断され、楕円形と見なせば、離心率 0 . 9 以下をほぼ球状とみなす。

【 0 0 3 2 】

本発明に用いる中空粒子の空隙率 (全粒子体積に対する内部の空隙部容積の比率) は、特に限定されないが、 1 0 % 以上であることが好ましい。更に好ましくは、 3 0 % 以上である。空隙率が低すぎると圧電性などに対する物性改良効果が不十分となる。空隙率が大きいほど、上記改良効果が大きくなると考えられるが、実際上は、空隙率が 9 0 % 以上の中空粒子の製造は困難である。

20

【 0 0 3 3 】

本発明において、中空粒子の平均粒径は、 0 . 0 1 ~ 1 0 μ m である。好ましくは、 0 . 2 ~ 8 μ m 以上であることが好ましく、 0 . 5 ~ 5 μ m のものが更に好ましい。

【 0 0 3 4 】

なお、粒子径の異なる 2 種以上の中空粒子を併用してもよい。この際、小さな中空粒子の粒子径は大きな中空粒子の粒子径の 1 / 2 以下であることが好ましく、また、小さな中空粒子の数は大きな中空粒子の数の 1 / 4 以下であることが好ましい。上記中空粒子は、分極操作の際に絶縁破壊防止等の観点から、粒子径の C V 値が 2 0 % 以下であることが好ましい。なお、上記粒子径の C V 値は、下記式により算出することができる。

30

【 0 0 3 5 】

粒子径の C V 値 (%) = 粒子径の標準偏差 / 平均粒子径 \times 1 0 0

なお、中空粒子の「平均粒径」とは、透過電子顕微鏡で観察した中空粒子の個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径 (円相当径) の平均を指す。

【 0 0 3 6 】

中空粒子の平均粒径の測定方法としては、まず P E T などの支持体上に有機圧電材料を塗布し、適当なホルダーに挟み、支持体面とほぼ垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて作製した厚さ 0 . 1 乃至 0 . 2 μ m の超薄切片を作製する。作製された超薄切片は、銅メッシュに支持されグロー放電により親水化されたカーボン膜上に移し、液体窒素により - 1 3 0 以下に冷却しながら、透過型電子顕微鏡 (以下 T E M と称す) により、倍率として 5 , 0 0 0 乃至 4 0 , 0 0 0 倍にて明視野像を観察し、画像はフィルム、イメージングプレート、C C D カメラなどに素早く記録する。この際、各画像において記録媒体のフレームに対して支持体面に沿った方向が判別できるように、支持体と光感光性層の界面も撮影することが必要である。また、撮影される視野としては切片に破れや弛み、撓みがない部分を適宜選択することが好ましい。

40

【 0 0 3 7 】

カーボン膜としては極薄いコロジオン、ホルムバールなど有機膜に支持されたものを使用することは好ましく、更に好ましくは、岩塩基板上に形成し基板を溶解除去して得るか

50

、または、上記有機膜を有機溶媒、イオンエッチングにより除去して得られたカーボン単独の膜である。

【0038】

TEMの加速電圧としては、80ないし400kVが好ましく、特に好ましくは80ないし200kVである。その他、電子顕微鏡観察技法、および試料作製技法の詳細については「日本電子顕微鏡学会関東支部編/医学・生物学電子顕微鏡観察法」(丸善)、「日本電子顕微鏡学会関東支部編/電子顕微鏡生物試料作製法」(丸善)をそれぞれ参考にすることができる。適当な媒体に記録されたTEM画像は、画像1枚を少なくとも1024画素×1024画素、好ましくは2048画素×2048画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理をおこなうことが好ましい。画像処理を行なうためには、フィルムに記録されたアナログ画像をスキャナなどでデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じ施すことが好ましい。その際、デジタル画像フレームの縦方向と光感光性層と支持体との界面方向が一致するようにする。その後、ヒストグラムを作成し、2値化処理によって微粒子に相当する箇所を抽出した後、全方向に関して1画素ずつ侵食(ERODE)し、接している微粒子シルエットを分離する。次に分離された各シルエットに対してその最大長の方向と最短長を計測する。同様にして少なくとも500個、好ましくは1000個以上のシルエットについて求めた値から平均粒径を算出した。上記手順で計測を行なう際にはあらかじめ、標準試料を用いて、1画素あたりの長さ補正(スケール補正)および計測系の2次元ひずみの補正を十分に行なうことが好ましい。標準試料としては米国ダウケミカル社より市販されるユニフォーム・ラテックス・パーティクルス(DULP)が適当であり、0.1ないし0.3μmの粒径に対して10%未満の変動係数を有するポリスチレン粒子が好ましく、具体的には粒径0.212μm、標準偏差0.0029μmというロットが入手可能である。

10

20

【0039】

画像処理技術の詳細は「田中弘編 画像処理応用技術(工業調査会)」を参考にすることができ、画像処理プログラムまたは装置としては、上記操作が可能なものであれば特に限定はされないが、一例としてニレコ社製Luzex-IIIが挙げられる。

【0040】

本発明においては、中空粒子のシェル部を構成する素材の誘電率が、8以下であることが好ましい。これは、理由は不明であるが、誘電率の低く絶縁特性の良い材料をシェル部に用いた場合に圧電特性の向上効果が大きい傾向にある。上記の要件を充足するために、中空粒子を構成する材料としては、有機系材料を用いることが好ましい。

30

【0041】

また、本発明の有機圧電材料は、その総質量を100%としたときに、平均粒径が10μm以下の中空粒子を0.1~99.9質量%含有することを特徴とする。当該含有量は、好ましくは、10~50%である。

【0042】

上記中空粒子を製造する方法としては、特に限定されず、公知の方法により製造することができる。例えば、ミニエマルジョン重合法、エマルジョン重合法、転相乳化重合法、マイクロサスペンション重合法、懸濁重合法、分散重合法、シード重合法、ソープフリー析出重合法等が挙げられる。これらの中でも中空率の制御性に優れるミニエマルジョン重合法又はシード重合法が好適に用いられる。また、中空粒子として市販されているものを用いることもできる。例えば、酸性基含有単量体及びこれと共重合可能な単量体を用いて、例えば、特開昭64-1704号公報、特開平5-279409号公報、特開平6-248012号公報、特開平10-110018号公報等に記載されている方法に従って製造することができる。

40

【0043】

本発明に係る中空粒子の分散液を調製する方法としては、例えば以下に示すような3種類が挙げられる。

【0044】

50

(調製方法 A)

溶剤と中空粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを中空粒子分散液とする。中空粒子分散液を有機圧電材料液に加えて攪拌する。

【0045】

(調製方法 B)

溶剤と中空粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを中空粒子分散液とする。別に溶剤に少量の有機圧電材料(例えばP V D F、ポリウレア樹脂、ポリチオウレア樹脂)を加え、攪拌溶解する。これに前記中空粒子分散液を加えて攪拌する。これを中空粒子添加液とする。中空粒子添加液をインラインミキサーで有機圧電材料液と十分混合する。

【0046】

(調製方法 C)

溶剤に少量の有機圧電材料(例えばP V D F、ポリウレア樹脂、ポリチオウレア樹脂)を加え、攪拌溶解する。これに中空粒子を加えて分散機で分散を行う。これを中空粒子添加液とする。中空粒子添加液をインラインミキサーで有機圧電材料液と十分混合する。

【0047】

調製方法 A は中空粒子の分散性に優れ、調製方法 C は中空粒子が再凝集しにくい点に優れている。調製方法 B は中空粒子の分散性と、中空粒子が再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

【0048】

(分散方法)

中空粒子を溶剤などと混合して分散するときの中空粒子の濃度は5 ~ 30 質量%が好ましく、10 ~ 25 質量%がさらに好ましく、15 ~ 20 質量%が最も好ましい。分散濃度は高い方が、凝集物が減少する傾向にあり好ましい。

【0049】

使用される溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン等、何れも好ましく用いることができる。使用される有機圧電材料(例えばP V D F、ポリウレア樹脂)が少なくとも5 質量%溶解する溶媒であることが好ましい。

【0050】

分散する際に、有機圧電材料も同時に存在する方が分散性が良化し凝集物が減り、有機圧電材料に混和する際の凝集も防ぐことができるので好ましい。中空粒子に対する有機圧電材料の添加量は中空粒子100 質量%に対して、有機圧電材料は0 . 01 ~ 10 質量%が好ましく、0 . 05 ~ 3 質量%がさらに好ましい。

【0051】

分散機は通常の分散機が使用できる。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。二酸化珪素中空粒子の分散にはメディアレス分散機が凝集物を少なくすることができ好ましい。

【0052】

メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミルなどがあげられる。メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型などがあるが、本発明においては高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、中空粒子と溶媒を混合した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態など特殊な条件を作り出す装置である。高圧分散装置で処理する場合、例えば、管径1 ~ 2000 μm の細管中で装置内部の最大圧力条件が $9.81 \times 10^6 \text{ Pa}$ (100 kgf/cm^2)以上であることが好ましい。更に好ましくは $1.96 \times 10^7 \text{ Pa}$ (200 kgf/cm^2)以上である。またその際、最高到達速度が100 m / 秒以上に達するもの、伝熱速度が100 kcal / 時間以上に達するものが好ましい。上記のような高圧分散装置にはMicrofluidics Corpor

10

20

30

40

50

a t i o n社製超高压ホモジナイザ（商品名マイクロフルイダイザ）あるいはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高压分散装置、例えばイズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械（株）社製UHN-01等が挙げられる。

【0053】

有機圧電材料を構成する有機高分子材料

本発明の有機圧電材料の構成材料としての有機高分子材料（以下「高分子材料」ともいう。）としては、従来、圧電材料として用いられている種々の有機高分子材料を用いることができる。

【0054】

例えば、典型的な材料として、良好な圧電特性、入手容易性等の観点から、フッ化ビニリデンを主成分とする有機高分子材料を用いることができる。

【0055】

具体的には、大きい双極子モーメントをもつCF₃基を有する、ポリフッ化ビニリデンの単独重合体又はフッ化ビニリデンを主成分とする共重合体であることが好ましい。

【0056】

なお、共重合体における第二組成分としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロパン、クロロフルオロエチレン等を用いることができる。

【0057】

例えば、フッ化ビニリデン / 3フッ化エチレン共重合体の場合、共重合比によって厚さ方向の電気機械結合係数が変化するので、前者の共重合比が60～99モル%であること、更には、70～95モル%であることが好ましい。

【0058】

なお、フッ化ビニリデンを70～95モル%にして、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロアルコキシエチレン、パーフルオロヘキサエチレン等を5～30モル%にしたポリマーは、送信用無機圧電素子と受信用有機圧電素子との組み合わせにおいて、送信基本波を抑制して、高調波受信の感度を高めることができる。

【0059】

上記高分子圧電材料は、セラミックスからなる無機圧電材料に比べ、薄膜化できることからより高周波の送受信に対応した振動子にすることができる点が特徴である。

【0060】

本発明においては、上記の高分子材料のほかに、種々の有機高分子材料を用いることができるが、当該有機高分子材料の双極子モーメント量を増加させる作用を有する電子吸引性基を持つ重合性化合物により形成した有機高分子材料であることが好ましい。このような有機高分子材料であれば、双極子モーメント量を増加させる作用を有することから、有機圧電材料（膜）として用いた場合、優れた圧電特性を得ることができる。

【0061】

なお、本願において、「電子吸引性基」とは、電子吸引性の度合いを示す指標としてハメット置換基定数（ ρ ）が0.10以上である置換基をいう。ここでいうハメットの置換基定数 ρ の値としては、Hansch, C. Leoらの報告（例えば、J. Med. Chem. 16、1207（1973）；i b i d . 20、304（1977））に記載の値を用いるのが好ましい。

【0062】

例えば、 ρ の値が0.10以上の置換基または原子としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン置換アルキル基（例えばトリクロロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、トリフルオロメチルチオメチル、トリフルオロメタンスルホニルメチル、パーフルオロブチル）、脂肪族、芳香族もしくは芳香族複素環アシル基（例えばホルミル、アセチル、ベンゾイル）、脂肪族・芳香族もしくは芳香族複素環スルホニル基（例えばトリフルオロメタンスルホニル、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル）、カルバモイル基（例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル、2-クロロ-フェニルカルバモ

10

20

30

40

50

イル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ジフェニルメチルカルボニル)、置換アリール基(例えばペンタクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、2,4-ジメタンスルホニルフェニル、2-トリフルオロメチルフェニル)、芳香族複素環基(例えば2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンズチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、1-テトラゾリル)、アゾ基(例えばフェニルアゾ)、ジトリフルオロメチルアミノ基、トリフルオロメトキシ基、アルキルスルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ)、アシロキシ基(例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アリールスルホニルオキシ基(例えばベンゼンスルホニルオキシ)、ホスホリル基(例えばジメトキシホスホニル、ジフェニルホスホリル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジブロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)などが挙げられる。

10

【0063】

本発明に用いることができる化合物の具体例としては、以下の化合物、もしくはその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。例えば、以下にあげられるジアミノ化合物と、イソシアナート基を有するジイソシアネート化合物、またはチオイソシアナート基を有するジチオシアネート化合物との反応により形成される、ウレア結合、またはチオウレア結合を有する化合物があげられる。

【0064】

ジアミノ化合物としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)、4,4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジシクロヘキシルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-エチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-*t*-ブチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-シクロヘキシルアニリン)、4,4'-メチレンビス(3,5-ジメチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,3-ジメチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,5-ジメチルアニリン)、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、 C_6F_4 -ビス(4-アミノフェニル)トルエン、4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジクロロアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,3-ジブromoアニリン)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノオクタフルオロジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルジスルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホキシド、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,5-ビス(4-アミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ネオペンチルグリコールビス(4-アミノフェニル)エーテル、4,4'-ジアミノスチルベン、 C_6H_4 -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、ベンジジン、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、3,3'-ジアミノベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジヒドロキシ-5,5'-ジメチルベンジジン、4,4"-ジアミノ-p-ターフェニル、1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、2,3-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノナフタレン、3,3

20

30

40

50

' - ジメチルナフチジン、2, 7 - ジアミノカルバゾール、3, 6 - ジアミノカルバゾール、3, 4 - ジアミノ安息香酸、3, 5 - ジアミノ安息香酸、1, 5 - ジアミノペンタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、1, 7 - ジミノヘプタン、1, 8 - ジアミノオクタン、1, 9 - ジアミノノナン、1, 5 - ジメチルヘキシルアミン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1 - 1:4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジメチルアミノ - 3, 3' - ジクロロベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 5, 5' - ジエチル - 3, 3' - ジフルオロベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3', 5, 5' - テトラフルオロベンゾフェノン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジクロロフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - フルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル(ODA)、4, 4' - ジアミノ - 3, 3', 5, 5' - テトラクロロジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジブプロモジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルジスルフィド、4, 4' - ジアミノ - 3, 3', 5, 5' - テトラフルオロジフェニルジスルフィド、ビス(4 - アミノフェニル)スルホン、ビス(4 - アミノ - 3 - クロロ - 5 - メチルフェニル)スルホン、ビス(4 - アミノフェニル)スルホキシド、ビス(4 - アミノ - 3 - ブロモフェニル)スルホキシド、1, 1 - ビス(4 - アミノフェニル)シクロプロパン、1, 1 - ビス(4 - アミノフェニル)シクロオクタン、1, 1 - ビス(4 - アミノフェニル)シクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジフルオロフェニル)シクロヘキサン、4, 4' - (シクロヘキシルメチレン)ジアニリン、4, 4' - (シクロヘキシルメチレン)ビス(2, 6 - ジクロロアニリン)、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)マロン酸ジエチル、2, 2 - ビス(4 - アミノ - 3 - クロロフェニル)マロン酸ジエチル、4 - (ジ p - アミノフェニルメチル)ピリジン、1 - (ジ p - アミノフェニルメチル) - 1 H - ピロール、1 - (ジ p - アミノフェニルメチル) - 1 H - イミダゾール、2 - (ジ p - アミノフェニルメチル)オキサゾール等のジアミン化合物とそれら誘導体があげられ、上記ジアミン化合物と反応してウレア結合を有する化合物を形成するジイソシアナート化合物としては、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジメチルフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジエチルフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジシクロヘキシルフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2 - メチルフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2 - エチルフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2 - t - ブチルフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2 - シクロヘキシルフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(3, 5 - ジメチルフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2, 3 - ジメチルフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2, 5 - ジメチルフェニルイソシアナート)、2, 2 - ビス(4 - イソシアナートフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - イソシアナートフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - イソシアナートフェニル)シクロヘキサン、, - ビス(4 - イソシアナートフェニル)トルエン、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジクロロフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2 - クロロフェニルイソシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2, 3 - ジブプロモフェニルイソシアナート)、m - キシリレンジイソシアナート、4, 4' - ジイソシアナート - 3, 3' - ジメチルピフェニル、1, 5 - ジイソシアナートナフタレン、1, 3 - フェニレンジイソシアナート、1, 4 - フェニレンジイソシアナート、2, 4 - トルエンジイソシアナート(2, 4 - TDI)、2, 6 - トルエンジイソシアナート(2, 6 - TDI)、1, 3 - ビス(2 - イソシアナート - 2 - プロピル)ベンゼン、1, 3 - ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2, 7 - フルオレンジイソシアナート、ベンゾフェノン

10

20

30

40

50

- 4, 4' - ジイソシアン酸、3, 3' - ジクロロベンゾフェノン - 4, 4' - ジイソシアン酸、5, 5' - ジエチル - 3, 3' - ジフルオロベンゾフェノン - 4, 4' - ジイソシアン酸、2, 2 - ビス(4 - イソシアネートフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジクロロ - 4 - イソシアネートフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - イソシアネートフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(3 - フルオロ - 4 - イソシアネートフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4 - イソシアネートフェニル)エーテル、ビス(3, 5 - ジフルオロ - 4 - イソシアネートフェニル)エーテル、ビス(4 - イソシアネートフェニル)スルフィド、ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - イソシアネートフェニル)スルフィド、ビス(4 - イソシアネートフェニル)ジスルフィド、ビス(4 - イソシアネートフェニル)スルホン、ビス(4 - イソシアネートフェニル)スルホキシド、ビス(3, 5 - ジフルオロ - 4 - イソシアネートフェニル)スルホキシド、1, 1 - ビス(4 - イソシアネートフェニル)シクロプロパン、1, 1 - ビス(4 - イソシアネートフェニル)シクロオクタン、1, 1 - ビス(3, 5 - ジクロロ - 4 - イソシアネートフェニル)シクロヘキサン、4, 4' - (シクロヘキシルメチレン)ビス(イソシアネートベンゼン)、4, 4' - (シクロヘキシルメチレン)ビス(1 - イソシアネート - 2 - クロロベンゼン)、2, 2 - ビス(4 - イソシアネートフェニル)マロン酸ジエチル、2, 2 - ビス(3 - クロロ - 4 - イソシアネートフェニル)マロン酸ジエチル、4 - (ジ p - イソシアネートフェニルメチル)ピリジン、1 - (ジ p - イソシアネートフェニルメチル) - 1 H - ピロール、1 - (ジ p - イソシアネートフェニルメチル) - 1 H - イミダゾール、2 - (ジ p - イソシアネートフェニルメチル)オキサゾール等のジイソシアネート化合物とそれら誘導体が挙げられ、上記ジアミノ化合物と反応してチオウレア結合を有する化合物を形成するジイソチオシアナート化合物としては、4, 4' - ジフェニルメタンジイソチオシアナート、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジエチルフェニルイソチオシアナート)、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェニルイソチオシアナート)、1, 3 - ビス(イソチオシアナートメチル)シクロヘキサン、ベンゾフェノン - 4, 4' - ジイソチオシアン酸、3, 3' - ジフルオロベンゾフェノン - 4, 4' - ジイソチオシアン酸、2, 2 - ビス(3, 5 - ジクロロ - 4 - イソチオシアネートフェニル)プロパン、ビス(4 - イソチオシアネートフェニル)エーテル、ビス(4 - イソチオシアネートフェニル)スルホン、ビス(4 - イソチオシアネートフェニル)スルホキシド、ビス(3, 5 - ジフルオロ - 4 - イソチオシアネートフェニル)スルホキシド、1, 1 - ビス(4 - イソチオシアネートフェニル)シクロプロパン、1, 1 - ビス(4 - イソチオシアネートフェニル)シクロオクタン、4, 4' - (シクロヘキシルメチレン)ビス(イソチオシアネートベンゼン)、2, 2 - ビス(4 - イソチオシアネートフェニル)マロン酸ジエチル、1 - (ジ p - イソチオシアネートフェニルメチル) - 1 H - ピロール、2 - (ジ p - イソチオシアネートフェニルメチル)オキサゾール等のジイソチオシアネート化合物とそれら誘導体があげられる。

【0065】

以下、本発明において用いることができる有機高分子材料について更に詳細な説明をする。

【0066】

本発明においては、有機圧電材料を構成する有機高分子材料が、ウレア結合もしくはチオウレア結合を有する化合物を構成成分として含有することが好ましく、当該化合物が、下記一般式(1)～(3)で表される化合物もしくはこれらの化合物の誘導体を原料として形成されものであることが好ましい。

【0067】

10

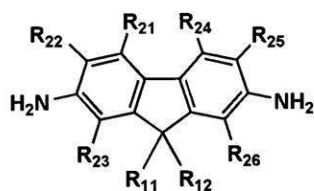
20

30

40

【化 1】

一般式(1)



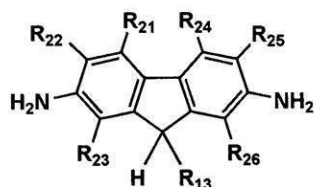
【0068】

(式中、 R_{11} 及び R_{12} は、各々独立に水素原子、アルキル基、3～10員の非芳香族環基、アリール基、またはヘテロアリール基を表し、これらの基は更に置換基を有しても良い。 $R_{21} \sim R_{26}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、電子吸引性基を表す。)

【0069】

【化 2】

一般式(2)



【0070】

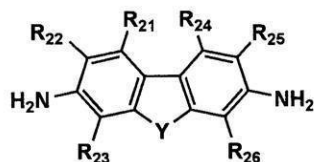
(式中、 R_{13} は、各々独立にカルボキシル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基を表し、これらの活性水素は、更にアルキル基、3～10員の非芳香族環基、アリール基、またはヘテロアリール基等で置換されてもよく、また、 R_{13} は、カルボニル基、スルホニル基、チオカルボニル基、スルホン基を表し、これらの置換基は、水素原子、アリール基、またはヘテロアリール基を結合する。 $R_{21} \sim R_{26}$ は上記一般式(5)の $R_{21} \sim R_{26}$ と同義の基を表す。)

30

【0071】

【化 3】

一般式(3)



【0072】

(式中、 Y は、各々独立にケト基、オキシム基、置換ビニリデン基を表し、 $R_{21} \sim R_{26}$ は、上記一般式(1)の $R_{21} \sim R_{26}$ と同義の置換基を表す。)

好ましい例としては、前記一般式(1)～(3)で表される化合物若しくはこれらの化合物の誘導体を挙げることができる。

【0073】

《一般式(1)で表される化合物》

50

一般式(1)で表される化合物としては、2,7-ジアミノフルオレン、2,7-ジアミノ-4,5-ジニトロフルオレン、2,7-ジアミノ-3,4,5,6-テトラクロロフルオレン、2,7-ジアミノ-3,6-ジフルオロフルオレン、2,7-ジアミノ-9-(n-ヘキシル)フルオレン、9,9-ジメチル-2,7-ジアミノフルオレン、2,7-ジアミノ-9-ベンジルフルオレン、9,9-ビスフェニル-2,7-ジアミノフルオレン、2,7-ジアミノ-9-メチルフルオレン、9,9-ビス(3,4-ジクロロフェニル)-2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-クロロフェニル)-2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(メチルオキシエチル)-2,7-ジアミノフルオレン、2,7-ジアミノ-3,6-ジメチル-9-アミノメチルフルオレン、などが挙げられるがこの限りではない。

10

【0074】

《一般式(2)で表される化合物》

一般式(2)で表される化合物としては、2,7-ジアミノ-9-フルオレンカルボン酸、2,7-ジアミノ-9-フルオレンカルボキシアルデヒド、2,7-ジアミノ-9-ヒドロキシフルオレン、2,7-ジアミノ-3,6-ジフルオロ-9-ヒドロキシフルオレン、2,7-ジアミノ-4,5-ジブromo-9-メルカプトフルオレン、2,7,9-トリアミノフルオレン、2,7-ジアミノ-9-ヒドロキシメチルフルオレン、2,7-ジアミノ-9-(メチルオキシ)フルオレン、2,7-ジアミノ-9-アセトキシフルオレン、2,7-ジアミノ-3,6-ジエチル-9-(パーフルオロフェニルオキシ)フルオレン、2,7-ジアミノ-4,5-ジフルオロ-9-(アセトアミド)フルオレン、2,7-ジアミノ-N-イソプロピルフルオレン-9-カルボキシアミド、2,7-ジアミノ-4,5-ジブromo-9-メチルスルフィニルフルオレン、などが挙げられるがこの限りではない。

20

【0075】

《一般式(3)で表される化合物》

一般式(3)で表される化合物としては、9,9-ジメチル-2,7-ジアミノフルオレノン、2,7-ジアミノ-9-ベンジルフルオレノン、9,9-ビスフェニル-2,7-ジアミノフルオレノン、2,7-ジアミノ-9-メチルフルオレノン、9,9-ビス(3,4-ジクロロフェニル)-2,7-ジアミノフルオレノン、9,9-ビス(3-メチル-4-クロロフェニル)-2,7-ジアミノフルオレノン、9-ヘキシリデン-2,7-ジアミノ-4,5-ジクロロフルオレン、1-(2,7-ジアミノ-9-フルオレニリデン)-2-フェニルヒドラジン、2-((2,7-ジアミノ-1,8-ジメチル-9-フルオレニリデン)メチル)ピリジン、などが挙げられるがこの限りではない。

30

【0076】

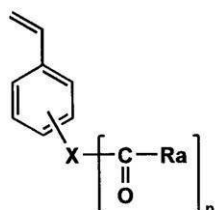
本発明においては、例えば、上記フルオレン例示化合物を脂肪族若しくは芳香族のジオール、ジアミン、ジイソシアネート、ジイソチオシアネートなどと反応させてポリウレア若しくはポリウレタン構造等を形成してから下記一般式(4)~(6)で表される化合物、もしくはそれらより形成される高分子量体と混ぜて複合材料とすることもできる。

【0077】

【化4】

40

一般式(4)



【 0 0 7 8 】

(式中、R a は、各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、電子吸引性基を含むアルキル基、電子吸引性基を含むアリール基もしくはヘテロアリール基を表す。X は、結合しうる炭素以外の原子、もしくはなくてもよい。n はX の原子価 - 1 以下の整数を表す。)

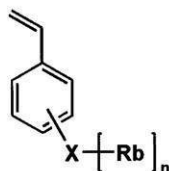
一般式 (4) で表される化合物で表される化合物としては、p - アセトキシスチレン、p - アセチルスチレン、p - ベンゾイルスチレン、p - トリフルオロアセチルスチレン、p - モノクロロアセチルスチレン、p - (パーフルオロブチリルオキシ) スチレン、p - (パーフルオロベンゾイルオキシ) スチレン、S - 4 - ビニルフェニルピリジン - 2 - カルボチオエート、及びN - (4 - ビニルフェニル) ピコリナミド、などが挙げられるがこの限りではない。

10

【 0 0 7 9 】

【 化 5 】

一般式(5)



【 0 0 8 0 】

(式中、R b は、各々独立に電子吸引性基を含むアルキル基、電子吸引性基を含むアリール基もしくはヘテロアリール基を表す。X は結合しうる炭素以外の原子、又はなくてもよい。n はX の原子価 - 1 以下。)

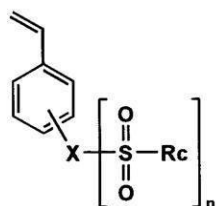
一般式 (5) で表される化合物としては、p - トリフルオロメチルスチレン、p - ジブロモメチルスチレン、p - トリフルオロメトキシスチレン、p - パーフルオロフェノキシスチレン、p - ビス(トリフルオロメチル)アミノスチレン、及びp - (1 H - イミダゾリルオキシ) スチレン、などが挙げられるがこの限りではない。

30

【 0 0 8 1 】

【 化 6 】

一般式(6)



【 0 0 8 2 】

(式中、R c は、各々独立に電子吸引性基を含むアルキル基、電子吸引性基を含むアリール基もしくはヘテロアリール基を表す。X は結合しうる炭素以外の原子、又はなくてもよい。n はX の原子価 - 1 以下の整数を表す。)

一般式 (6) で表される化合物としては、p - (メタンスルホニルオキシ) スチレン、p - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スチレン、p - トルエンスルホニルスチレン、p - (パーフルオロプロピルスルホニルオキシ) スチレン、p - (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スチレン、及び(4 - ビニルフェニル) ビス(トリフルオロメタ

50

ンスルホニル)アミド、などが挙げられるがこの限りではない。

【0083】

なお、本発明においては、エチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、4,4-メチレンビスフェノールなどのアルコール化合物等、さらにアミノ基と水酸基の両方を有するエタノールアミン、アミノブチルフェノール、4-(4-アミノベンジル)フェノール(ABP)などのアミノアルコール類、アミノフェノール類等も用いることができる。

【0084】

《マクロモノマー》

本発明においては、前記ウレア結合もしくはチオウレア結合を有する化合物が、分子量が400~10,000であるマクロモノマーを原料として形成されたものであることも好ましい態様である。

【0085】

本願において、「マクロモノマー」とは、分子鎖の末端の少なくとも一箇所に、イソシアネート基、活性水素を有する基又はビニル基等の重合可能な官能基を有し、ウレア結合(-NR₁CONR₂-)、チオウレア結合(-NR₁CSNR₄-)、ウレタン結合(-OC(=O)NR₁-)、アミド結合(-CONR₁-)、エーテル結合(-O-)、エステル結合(-CO₂-)及びカーボネート結合(-CO₃-)から選ばれる2個以上の結合を有する化合物のことをいう。

【0086】

なお、本願においては、「ウレタン結合」におけるR₁は、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)を表し、好ましくは、水素原子又は炭素数5以下のアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子又はメチル基である。また、「アミド結合」におけるR₁は、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)を表し、好ましくは、水素原子又は炭素数5以下のアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子又はメチル基である。

【0087】

本発明に係るマクロモノマーは、双極子モーメントを有するウレア結合又はチオウレア結合を有していることが好ましい。すなわち、本発明に係るマクロモノマーは、反応性基を有するモノマーを逐次縮合させることにより、双極子モーメントを有する複数の結合及び連結基を導入することができるため、従来では困難だった樹脂組成物の溶解性や剛直性の調整が原料の選択により可能となる。又、マクロモノマーを原料とすることで、残モノマーの影響を排除できるため、圧電材料としての耐熱性及び圧電特性を著しく向上させることができる。

【0088】

なお、「ウレア結合」は、一般式：-NR₁CONR₂-で表される。又、「チオウレア結合」は、一般式：-NR₁CSNR₄-で表される。

【0089】

ここで、R₁及びR₂またR₃及びR₄は、各々独立に水素原子又は炭素数1~10のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)を表し、好ましくは、水素原子又は炭素数5以下のアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子又はメチル基である。

【0090】

ウレア結合又はチオウレア結合は、如何なる手段を用いて形成されても良いが、イソシアネートとアミン、イソチオシアネートとアミンとの反応で得ることができる。又、1,3-ビス(2-アミノエチル)ウレア、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)ウレア、1,3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ウレア、1,3-ビス(2-ヒドロキシメチル)チオウレア、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)チオウレア、1,3-ビス(2-

10

20

30

40

50

ヒドロキシプロピル)チオウレア等の様に、末端にヒドロキシル基又はアミノ基を有するアルキル基で置換されたウレア化合物を原料としてマクロモノマーを合成しても良い。

【0091】

原料として使用するイソシアネートは、分子内にイソシアネート基を2つ以上有するポリイソシアネートであれば特に構わないが、アルキルポリイソシアネート又は芳香族ポリイソシアネートが好ましく、アルキルジイソシアネート又は芳香族ジイソシアネートが更に好ましい。又、原料として、非対称ジイソシアネート(例えば、p-イソシアネートベンジルイソシアネート等)を併用しても良い。

【0092】

アルキルポリイソシアネートとは、複数のイソシアネート基が全てアルキル鎖を介して存在している化合物であり、例えば、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ジイソシアネート酸イソホロン、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0093】

芳香族ポリイソシアネートとは、複数のイソシアネート基が全て芳香族環と直接結合している化合物であり、例えば、9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネート、9H-フルオレン-9-オン-2,7-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1,3-フェニレンジイソシアナート、トリレン-2,4-ジイソシアナート、トリレン-2,6-ジイソシアナート、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-イソシアナートフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,5-ジイソシアナートナフタレン等が挙げられる。

【0094】

原料として使用するアミンは、分子内にアミノ基を2つ以上有するポリアミンが好ましく、ジアミンが最も好ましい。ポリアミンとして、例えば、2,7-ジアミノ-9H-フルオレン、3,6-ジアミノアクリジン、アクリフラビン、アクリジンイエロー、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4-(フェニルジアゼニル)ベンゼン-1,3-ジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、1,3-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、1,8-ジアミノナフタレン、1,3-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノペンタン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、1,5-ジアミノペンタン、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン、1,7-ジアミノヘプタン、N,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、1,3-ジアミノ-2-プロパノール、ジエチレングリコールビス(3-アミノプロピル)エーテル、m-キシリレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ベンゾグアナミン、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン、6-クロロ-2,4-ジアミノピリミジン、2-クロロ-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン等が挙げられる。これらのポリアミンにホスゲン、トリホスゲン又はチオホスゲンを反応させて、ポリイソシアネート又はポリイソチオシアネート(以下、ポリイソ(チオ)シアネートと称す)を合成し、マクロモノマーの原料として用いても良く、これらのポリアミンを鎖伸長剤として用いても良い。

【0095】

マクロモノマーを合成する際、アミノ基とヒドロキシル基の反応性の差を利用することにより、定序性の高いマクロモノマー合成することが出来る。このため、マクロモノマーは少なくとも1つのウレタン結合を有することが好ましい。ウレタン結合は、ヒドロキシル基とイソシアネート基との反応で得ることが出来るが、ヒドロキシル基を有する化合物

10

20

30

40

50

としては、ポリオール、アミノアルコール、アミノフェノール、アルキルアミノフェノール等を挙げることができる。好ましくはポリオール又はアミノアルコールであり、更に好ましくはアミノアルコールである。

【0096】

ポリオールは、分子内に少なくとも2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物であり、好ましくはジオールである。ポリオールとして、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(ジエチレンアジペート)、ポリ(プロピレンアジペート)、ポリ(テトラメチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、ポリ(ネオペンチレンアジペート)等を挙げることができる。

10

【0097】

アミノアルコールは、分子内にアミノ基とヒドロキシル基を有する化合物であり、例えば、アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ジアミノ-2-プロパノール等を挙げることができる。又、これらのヒドロキシル基を有する化合物は、鎖伸長剤として用いても良い。

【0098】

マクロモノマーは、ウレア結合、チオウレア結合、ウレタン結合、エステル結合、エーテル結合の他に、アミド結合、カーボネート結合等を有していても良い。

20

【0099】

またウレア結合を有する材料とチオウレア結合を有する材料では、双極子モーメントの大きさ、水素結合性の強さに起因する取扱性の観点からチオウレア構造の方が、圧電性が高く取扱性に優れるため好ましい。

【0100】

マクロモノマーは、分子量として400~10,000を有するが、逐次合成の段階で2量体や3量体が生成するため、分子量分布を有していても良い。分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下「GPC」と称す。)の測定によって得られる重量平均分子量であり、好ましくは400~5000であり、更に好ましくは400~3000である。分子量分布は、1.0~6.0が好ましく、更に好ましくは1.0~4.0であり、特に好ましくは1.0~3.0である。

30

【0101】

なお、分子量及び分子量分布の測定は、下記の方法・条件等に準拠して行うことができる。

【0102】

溶媒 : 30mM LiBr in N-メチルピロリドン

装置 : HLC-8220GPC(東ソー(株)製)

カラム : TSKgel SuperAWM-Hx2本(東ソー(株)製)

カラム温度 : 40

試料濃度 : 1.0g/L

注入量 : 40μl

流量 : 0.5ml/min

校正曲線 : 標準ポリスチレン: PS-1(Polymer Laboratories社製) Mw = 580~2,560,000までの9サンプルによる校正曲線を使用した。

40

【0103】

本発明においては、マクロモノマーを重合することにより、圧電特性を有する樹脂組成物が得られるため、マクロモノマー末端の少なくとも一方が、イソシアナート基、活性水素を有する基、ビニル基、アクリロイル基又はメタアクリロイル基であることが好ましい。

50

。活性水素を有する基としては、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、イミノ基又はチオール基が挙げられるが、好ましくは、アミノ基、ヒドロキシル基又はカルボキシル基であり、更に好ましくは、アミノ基又はヒドロキシル基である。

【 0 1 0 4 】

マクロモノマー又は重合した樹脂組成物の配向性を向上させるために、前記一般式 4 ~ 6 のように分子内に大きな双極子モーメントを有する化合物と重合させることが好ましい。

【 0 1 0 5 】

マクロモノマー又は重合した樹脂組成物の配向性を向上させるために、マクロモノマーの部分構造として、少なくとも 1 つの芳香族縮環構造を有することが好ましい。芳香族縮環構造としては、例えば、ナフタレン構造、キノリン構造、アントラセン構造、フェナンスレン構造、ピレン構造、トリフェニレン構造、ペリレン構造、フルオランテン構造、インダセン構造、アセナフチレン構造、フルオレン構造、フルオレン - 9 - オン構造、カルバゾール構造、テトラフェニレン構造、及び、これらの構造にさらに縮環した構造（例えば、アクリジン構造、ベンゾアントラセン構造、ベンゾピレン構造、ペンタセン構造、コロネン構造、クリセン構造等）等が挙げられる。

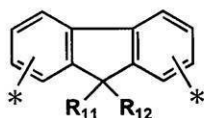
【 0 1 0 6 】

好ましい芳香族縮環構造としては、下記一般式（ A C R 1 ） ~ （ A S R 4 ） の構造が挙げられる。

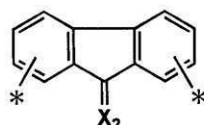
【 0 1 0 7 】

【 化 7 】

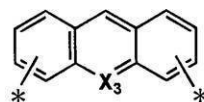
一般式(ACR1)



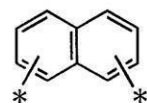
一般式(ACR2)



一般式(ACR3)



一般式(ACR4)



【 0 1 0 8 】

一般式（ A C R 1 ）において、 R_{11} 及び R_{12} は、各々独立に水素原子、又は置換基を表

し、置換基としては、例えば炭素数 1 ~ 25 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アリール基（フェニル基等）、複素環基（ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、アシルオキシ基（アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（フェニルオキシカルボニル基等）、スルホンアミド基（メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等）、カルバモイル基（アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等）、カルボキシ基、ヒドロキシ基等を挙げることができる。好ましくは、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基又はアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基又アシルオキシ基であり、特に好ましくは水素原子又はアルキル基である。

10

20

【0109】

なお、アスタリスク（*）は、結合点を表す。

【0110】

一般式（ACR2）において、X₂は、酸素原子、N-R₂₃、C-R₂₄を表し、R₂₃としては、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、アミノ基を表し、好ましくはヒドロキシ基又はアルコキシ基である。R₂₄は、アルキル基、アリール基又は複素環基を表すが、好ましくはアルキル基又はアリール基であり、特に好ましくは、アルキル基である。

【0111】

なお、アスタリスク（*）は、結合点を表す。

30

【0112】

一般式（ACR3）において、X₃は、窒素原子又はN⁺-R₃₃を表し、R₃₃は、アルキル基又はアリール基を表す。X₃がN⁺の場合は、電荷を中和するためのカウンターイオンを有していても良く、カウンターイオンとしては、Cl、Br、I、BF₄等が挙げられる。

【0113】

なお、アスタリスク（*）は、結合点を表す。

【0114】

一般式（ACR4）において、アスタリスク（*）は、結合点を表す。

【0115】

これらの芳香族縮環構造は、置換基を有しても良く、置換基としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 25 のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、ハロゲン化アルキル基（トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アルキニル基（プロパルギル基等）、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、アリール基（フェニル基等）、複素環基（ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等）、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペ

40

50

ンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレタン基(メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等)、カルバモイル基(アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、アミド基(アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサンアミド基、ベンズアミド基等)、スルホニル基(メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基等を挙げることができる。又これらの基は更にこれらの基で置換されていてもよい。又、置換基が複数ある場合、同じでも異なっても良く、互いに結合して縮環構造を形成しても良い。好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アルキル基又はアリール基であり、更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミド基又はアルキル基であり、特に好ましくは水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基である。

10

20

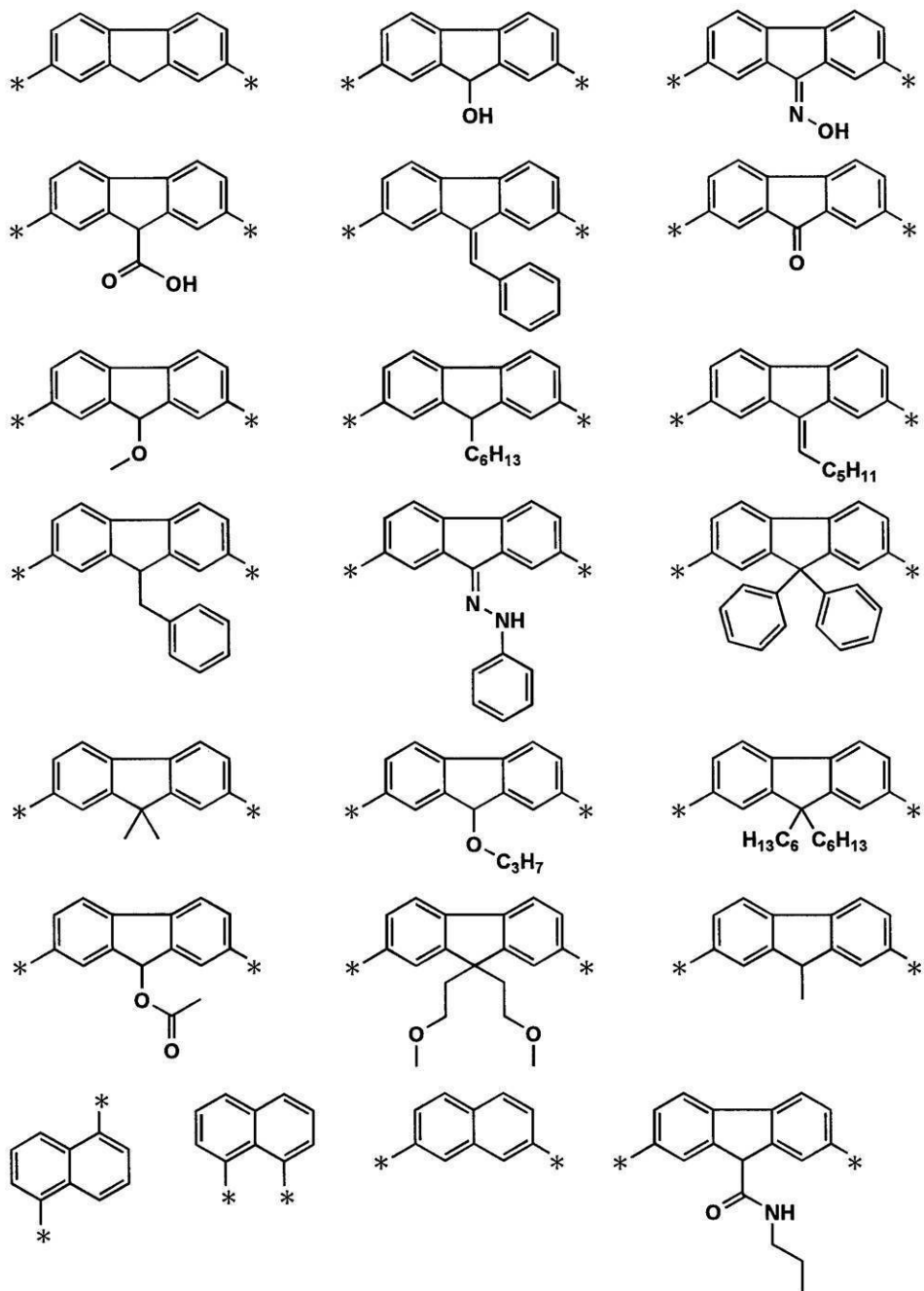
【0116】

以下に、好ましい芳香族縮環構造の具他例を挙げるが、本発明はこれに限定されない。

【0117】

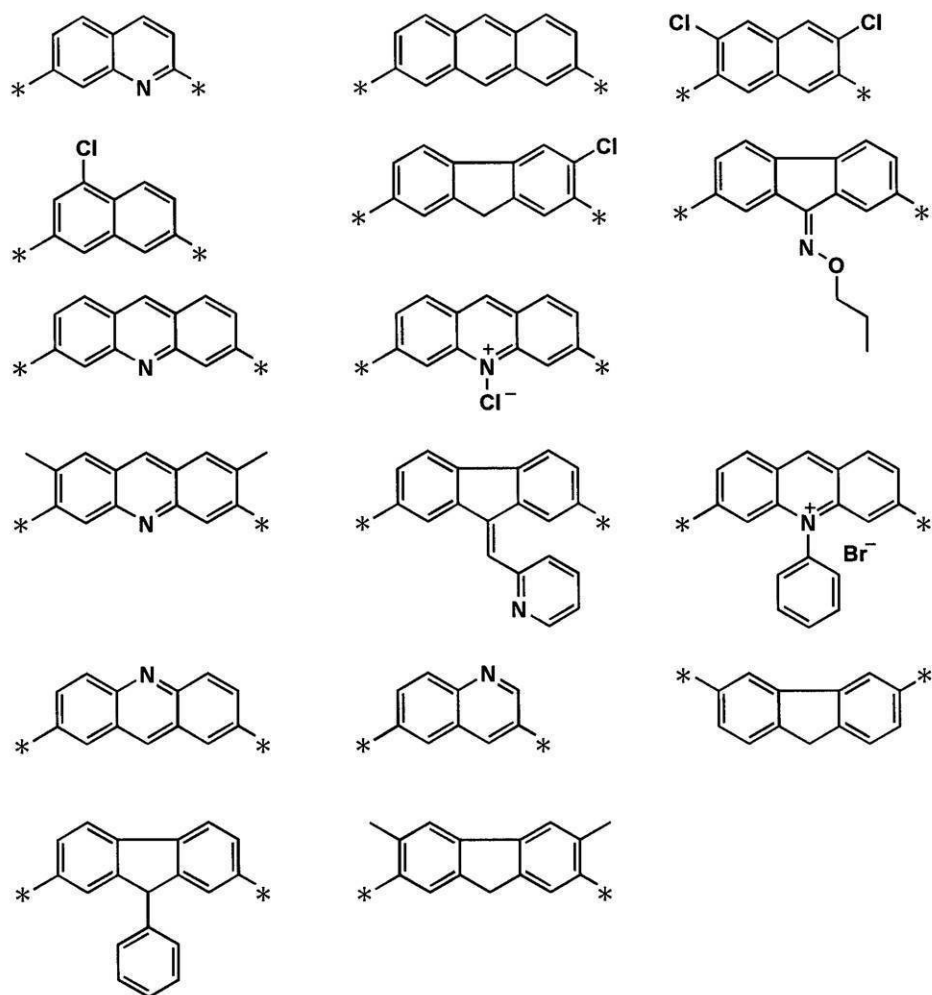
【化 8】

芳香族縮環構造の具体例



【 0 1 1 8 】

【化 9】



【0119】

《マクロモノマーの合成》

マクロモノマーは、活性水素を有する化合物を出発原料とし、ポリイソ（チオ）シアネートと活性水素を有する化合物を交互に縮合させていく方法、ポリイソ（チオ）シアネートを出発原料とし、活性水素を有する化合物とポリイソ（チオ）シアネートを交互に縮合させていく方法で合成することができる。

【0120】

活性水素を有する化合物は、前述で挙げた、末端にヒドロキシル基又はアミノ基を有するアルキル基で置換されたウレア化合物、ポリアミン、ポリオール、アミノアルコール、アミノフェノール、アルキルアミノフェノール等が挙げられる。出発原料としては、末端にヒドロキシル基又はアミノ基を有するアルキル基で置換されたウレア化合物又はポリアミンが好ましく、芳香族縮環構造を有するポリアミンが更に好ましい。交互に縮合させていく工程に用いる場合は、アミノアルコール又はポリオールが好ましい。

【0121】

ポリイソ（チオ）シアネートを出発原料とした場合、出発原料としては、芳香族縮環構造を有するポリイソ（チオ）シアネートが好ましい。活性水素を有する化合物と縮合させて、末端に活性水素を有する化合物合成しても良く、特開平5-115841号公報に記載の方法で、ジアミンを形成させても良い。

【0122】

又、末端に活性水素を有するマクロモノマーに、3-クロロ-1-ブテン、アリルクロ

ライド、塩化アクリロイル又は塩化メタアクリロイル等を反応させることにより、末端にビニル基、アクリロイル基又はメタアクリロイル基を有するマクロモノマーを合成することが出来る。

【0123】

ポリイソ(チオ)シアネートと活性水素を有する化合物の反応において、末端の少なくとも一方をイソシアネート基とする場合、ポリイソ(チオ)シアネートは活性水素を有する化合物に対する使用量は、1倍モル～10倍モルが好ましく、更に好ましくは1倍モル～5倍モルであり、更に好ましくは1～3倍モルである。

【0124】

ポリイソ(チオ)シアネートと活性水素を有する化合物の反応において、末端の少なくとも一方を活性水素とする場合、活性水素を有する化合物はポリイソ(チオ)シアネートに対する使用量は、1倍モル～10倍モルが好ましく、更に好ましくは1倍モル～5倍モルであり、更に好ましくは1～3倍モルである。

10

【0125】

縮合させる反応温度は、できるだけ低い方が好ましく、 $-40 \sim 60$ 、好ましくは $-20 \sim 30$ であり、より好ましくは $-10 \sim 10$ である。また、反応温度は、反応開始から終了まで一定の温度で行なってもよく、初期に低温で行ないその後、温度上げててもよい。

【0126】

反応に用いる溶媒は、目的の樹脂組成物が高極性であることと、重合を効率的に進行させるため、高極性溶媒を用いる必要がある。例えば、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)、DMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、NMP(N-メチルピロリドン)等の高極性非プロトン溶媒を選択することが好ましいが、反応基質及び目的物が良好に溶解しさえすればシクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、THF(テトラヒドロフラン)、ジエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類などの溶媒であってもよく、これらを混合して用いてもよい。

20

【0127】

ウレタン結合生成を効率よく進行させるため、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの三級アルキルアミン類、1,4-ジアザビスシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビスシクロ[5.4.0]ウンデ-7-エンなどの縮環アミン類、DBTL、テトラブチルスズ、トリブチルスズ酢酸エステルなどのアルキルスズ類等、公知のウレタン結合生成触媒を用いることができる。

30

【0128】

触媒の使用量は、効率のよい反応及び反応操作を考慮して、モノマー基質に対して0.1～30mol%用いるのが好ましい。

【0129】

マクロモノマーは、縮合工程毎に単離を行っても良く、ワンポットで合成しても良いが、末端が活性水素を有する化合物を形成時に単離精製を行うことが好ましい。

40

【0130】

マクロモノマーの精製は、如何なる手段を用いても良いが、再沈による精製が好ましい。再沈の方法は、特に限定されないが、マクロモノマーを良溶媒に溶解した後、貧溶媒に滴下して析出させる方法が好ましい。

【0131】

ここで言う「良溶媒」とは、マクロモノマーが溶解する溶媒であれば、如何なる溶媒でも構わないが、好ましくは極性溶媒であり、具体的には、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)、DMAc(N,N-ジメチルアセトアミド)、DMSO(ジメチルスルホキ

50

シド)、NMP(N-メチルピロリドン)等の高極性非プロトン溶媒を挙げることができる。

【0132】

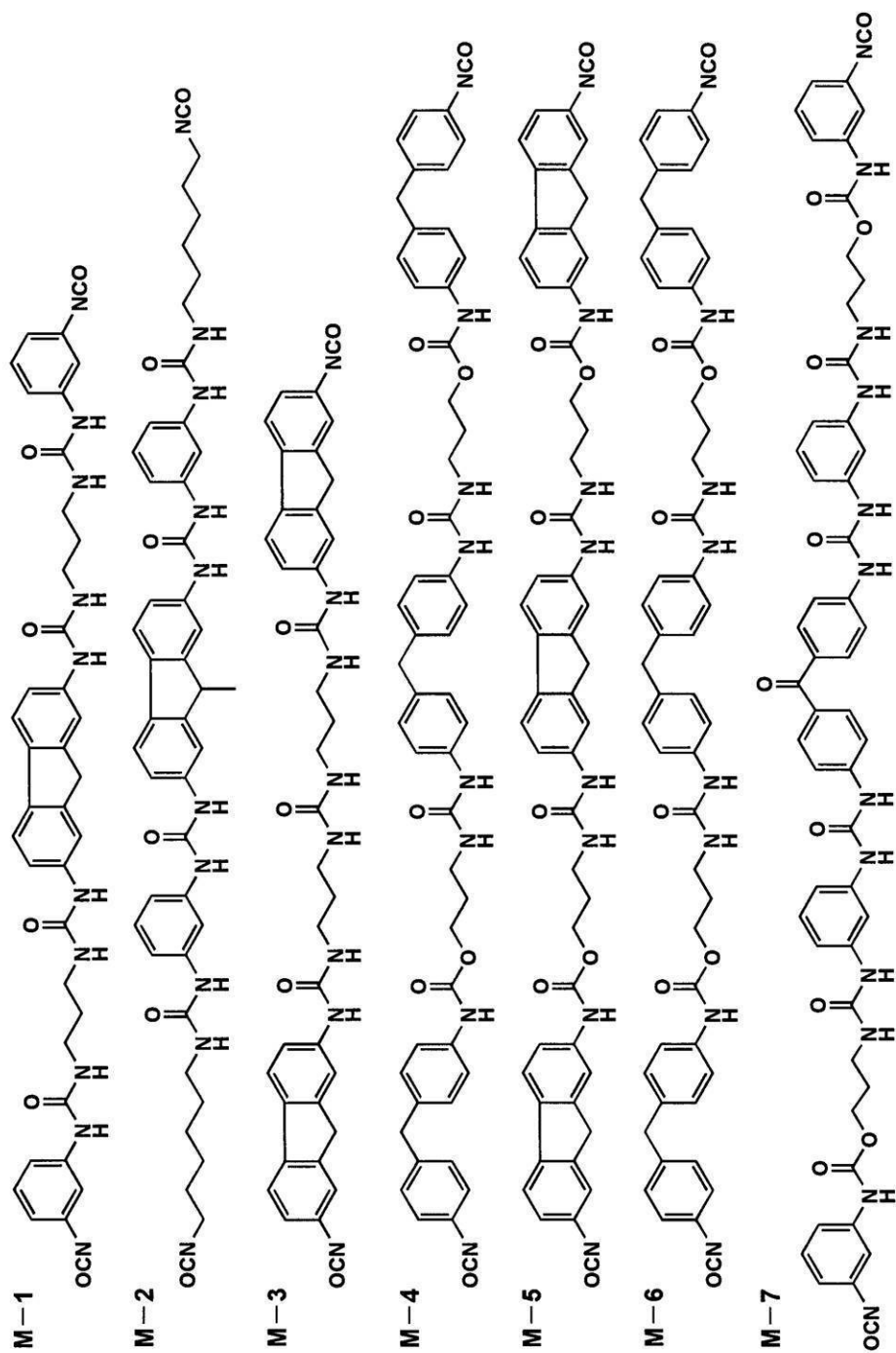
又、「貧溶媒」とは、マクロモノマーが溶解しない溶媒であれば、如何なる溶媒でも構わないが、シクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類を挙げることができる。

【0133】

以下に、マクロモノマーの具他例を挙げるが、本発明はこれに限定されない。

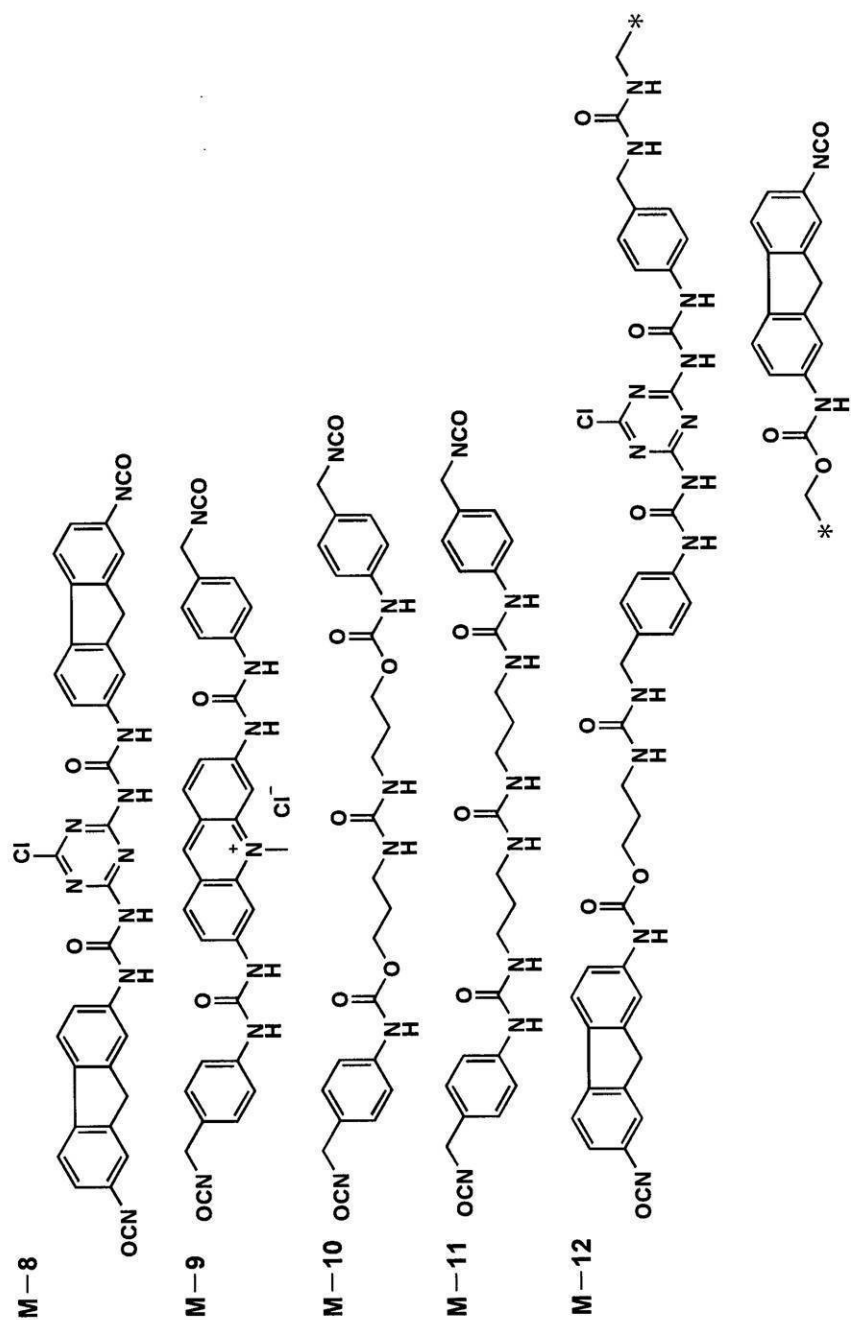
【0134】

【化 1 0】



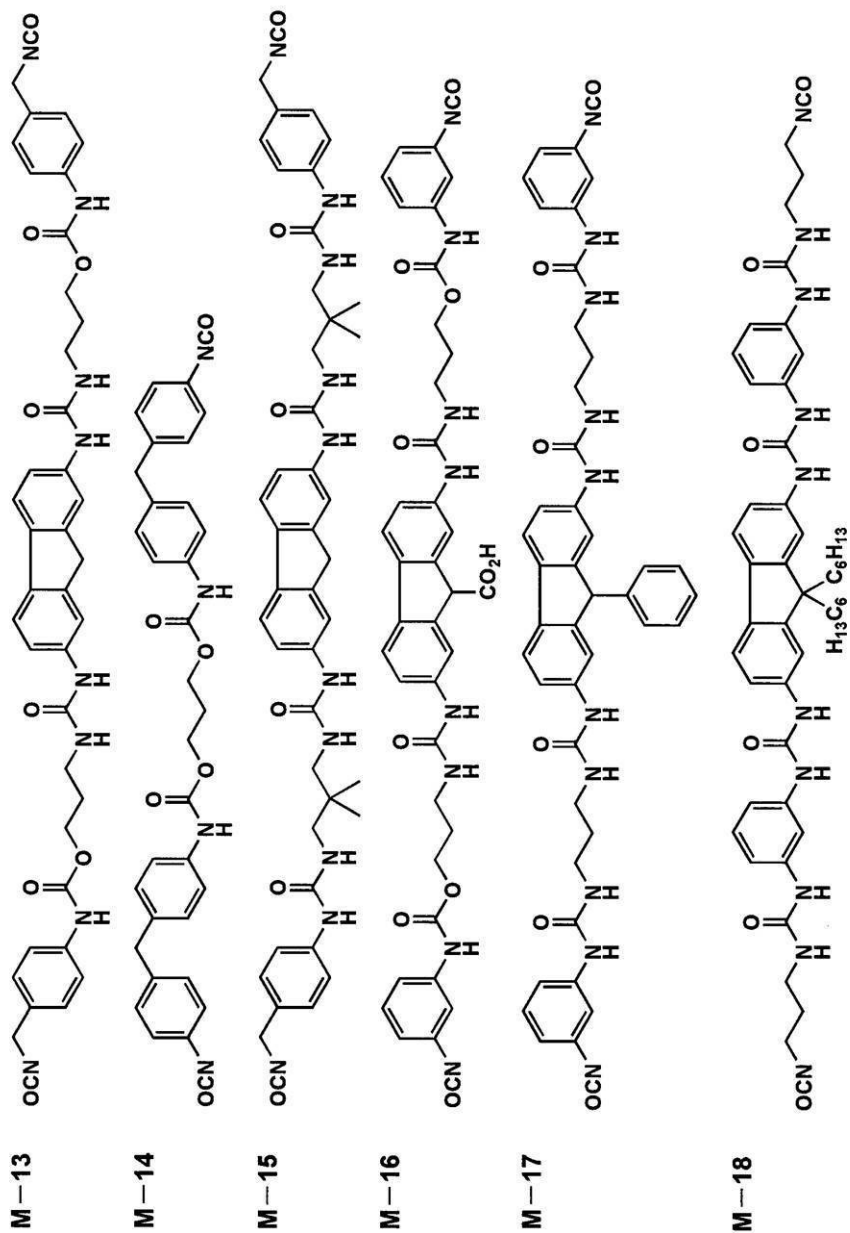
【 0 1 3 5】

【化 1 1】



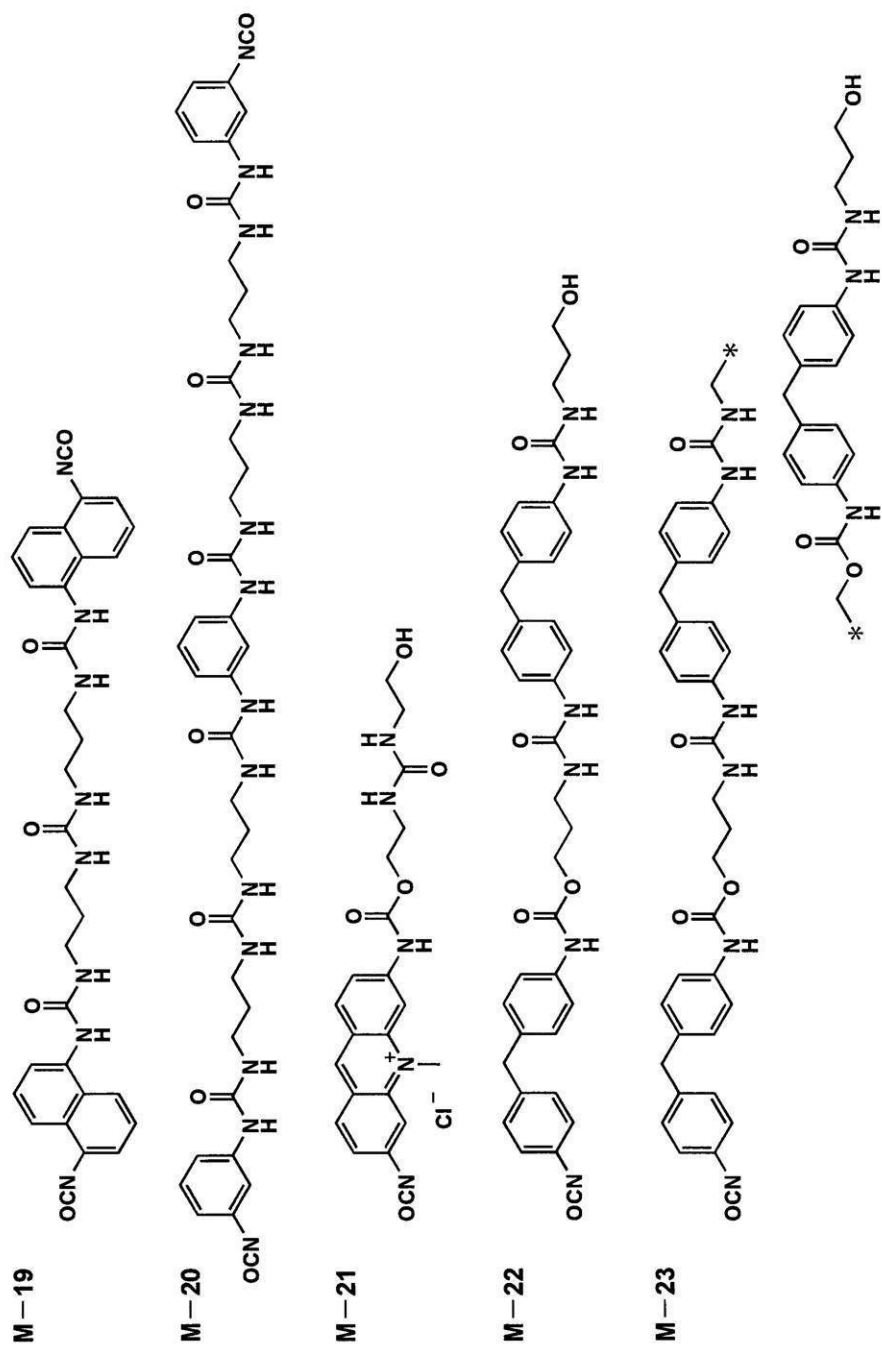
【 0 1 3 6 】

【化 1 2】



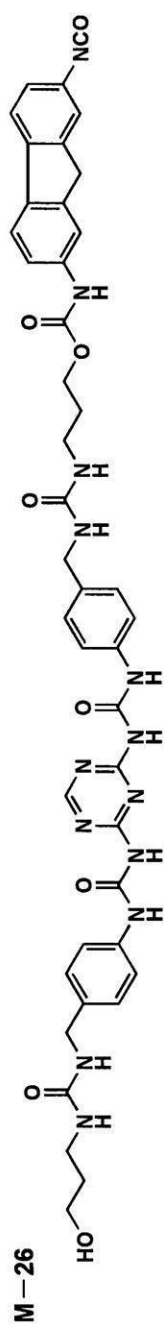
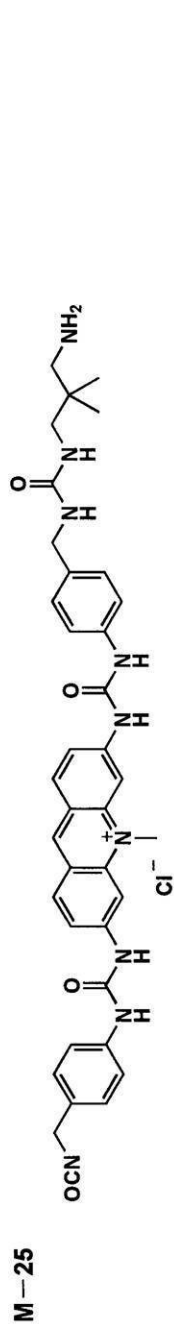
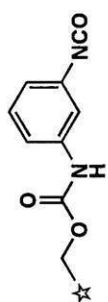
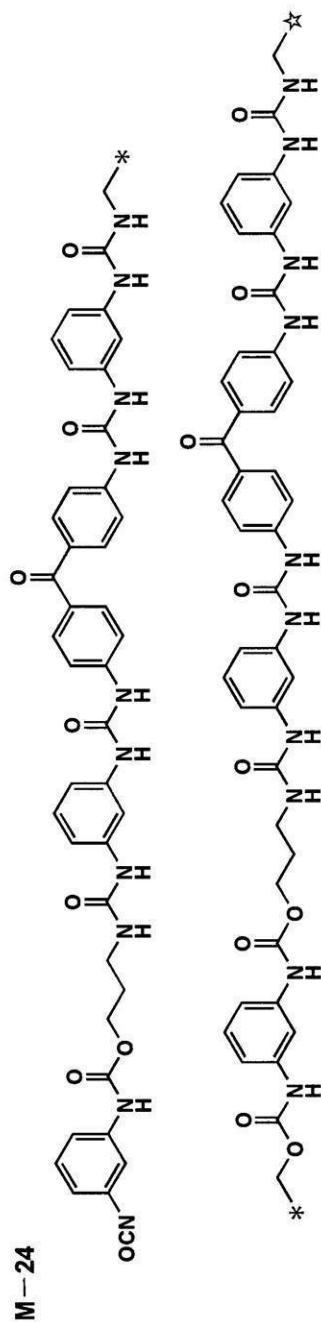
【 0 1 3 7 】

【化 1 3】



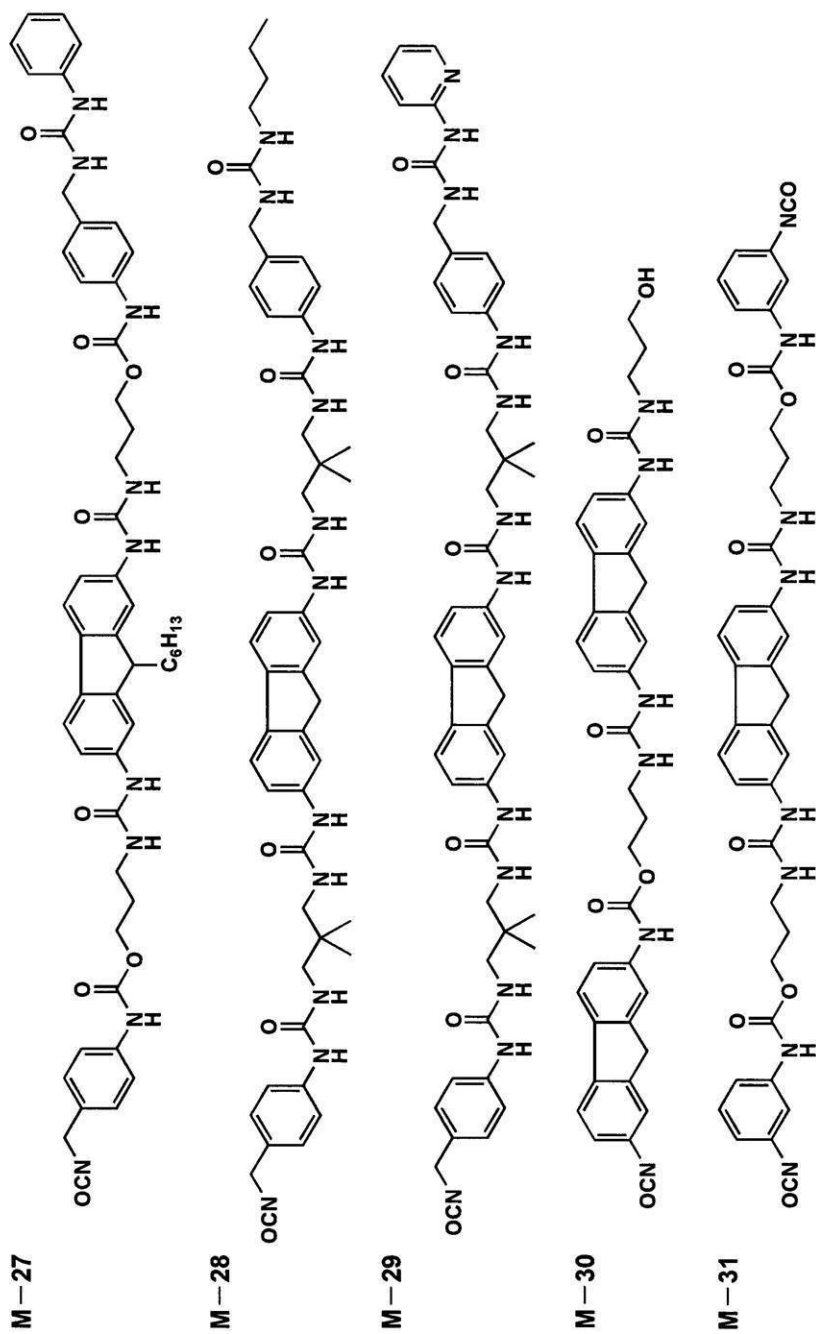
【 0 1 3 8】

【化 1 4】



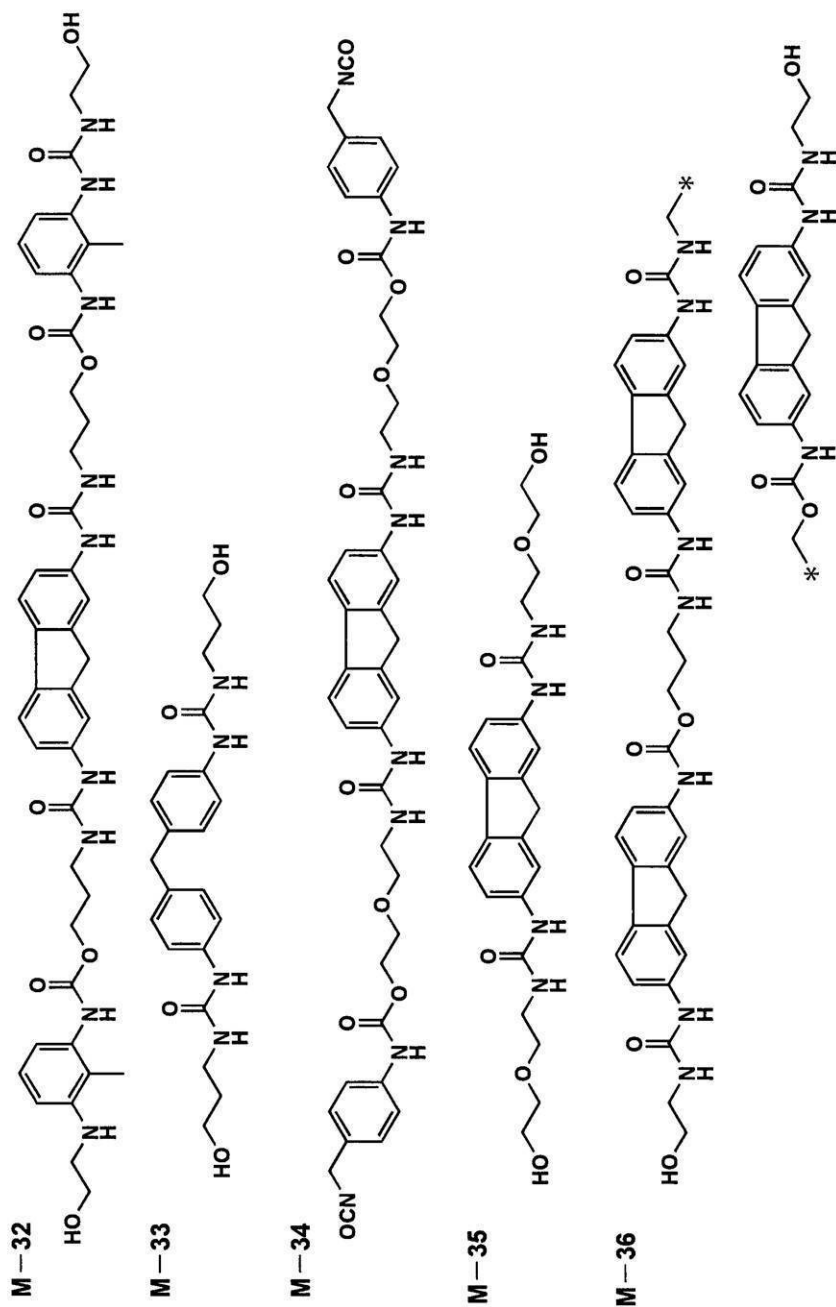
【 0 1 3 9】

【化 1 5】



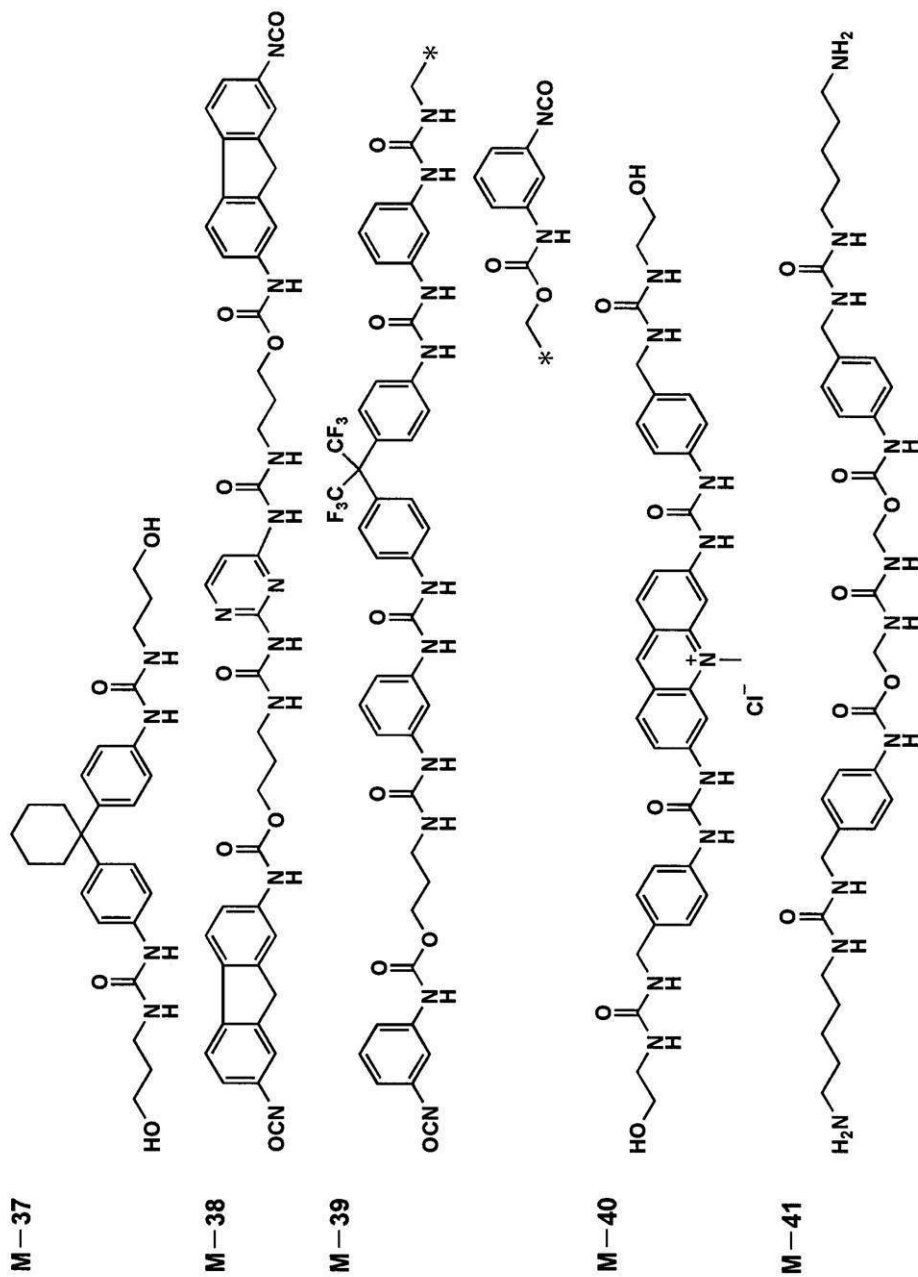
【 0 1 4 0 】

【化 1 6】



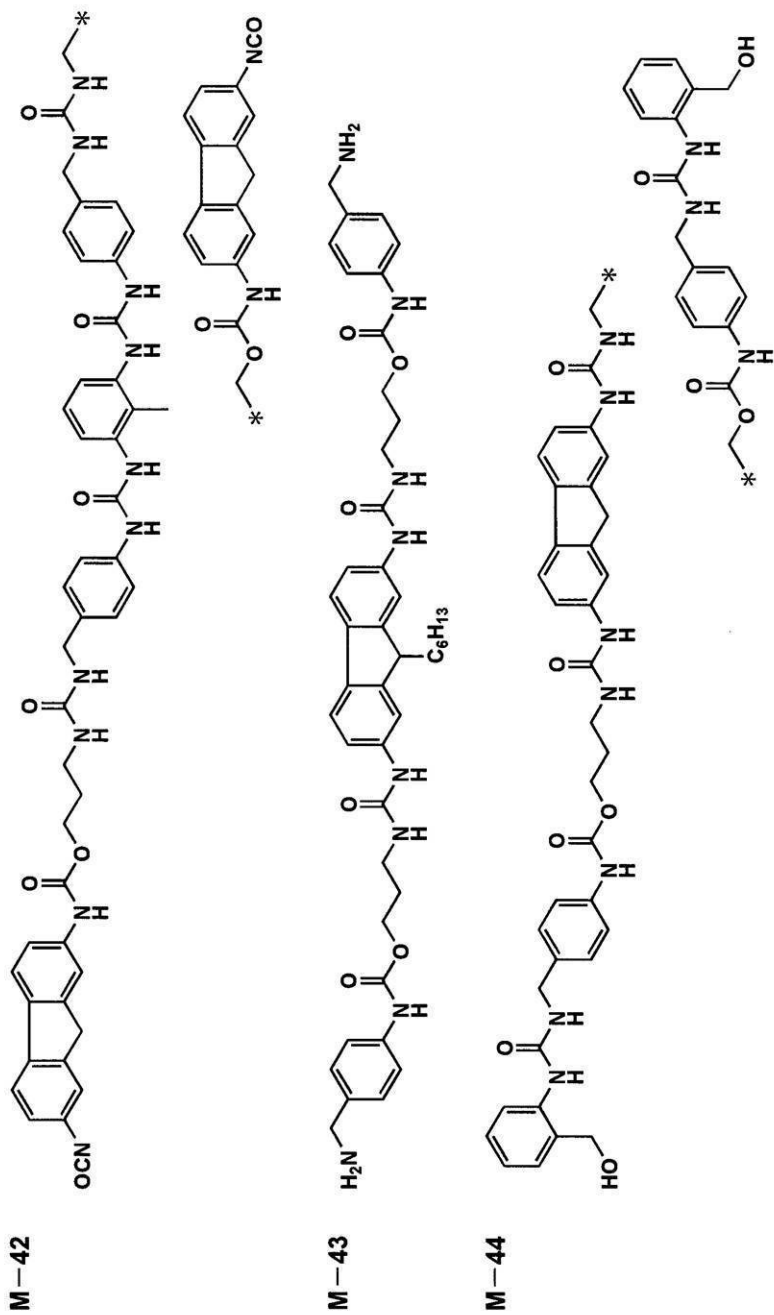
【 0 1 4 1 】

【化 1 7】



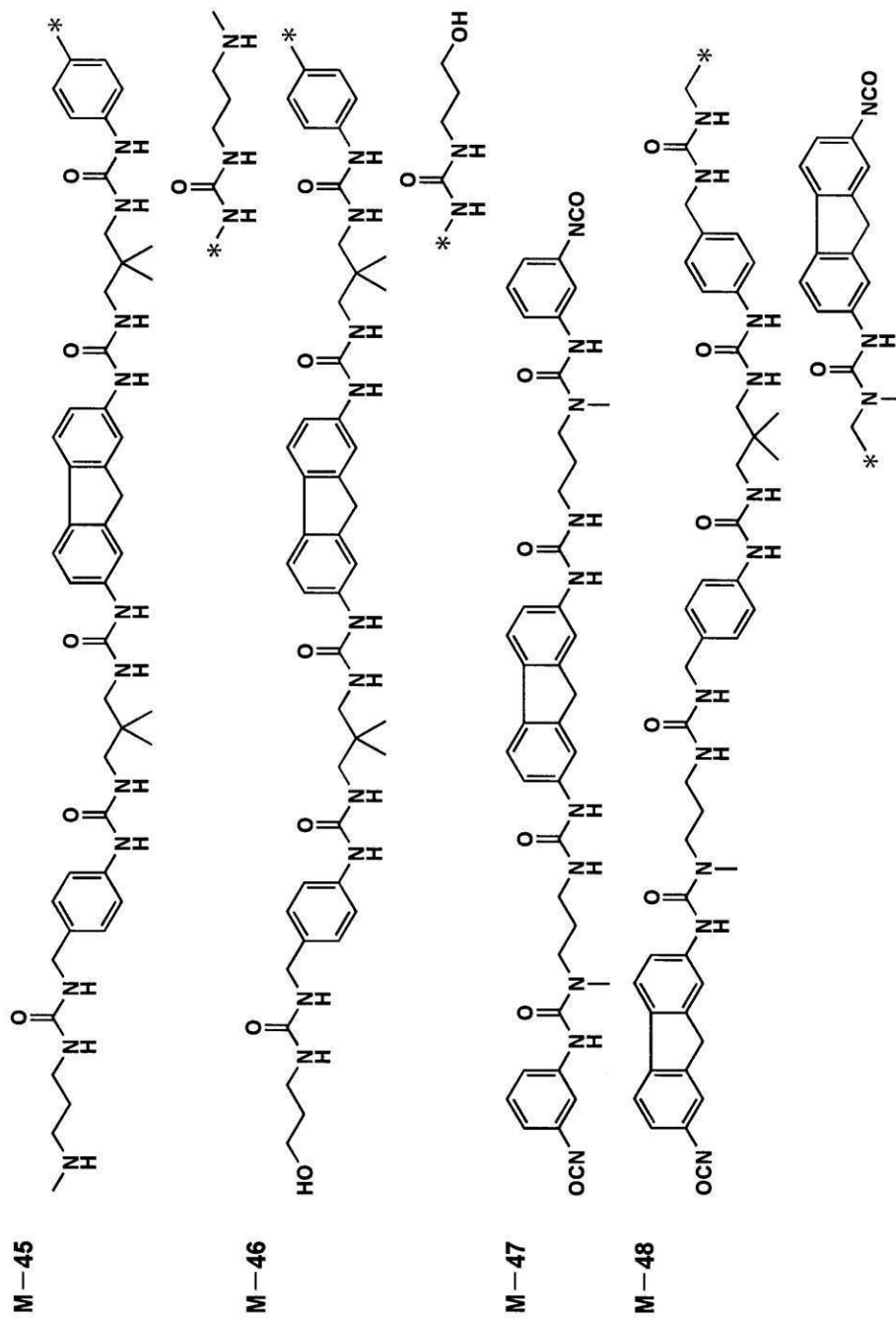
【 0 1 4 2】

【化 1 8】



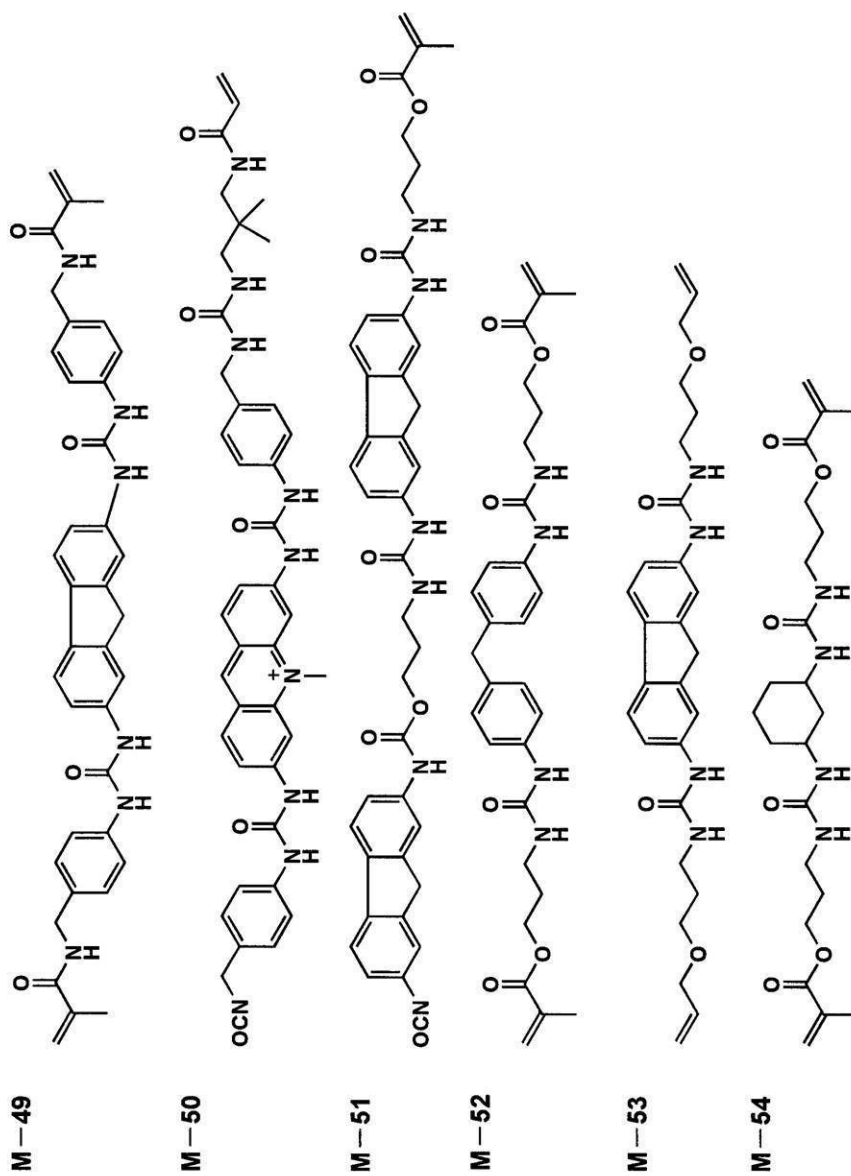
【 0 1 4 3 】

【化 1 9】



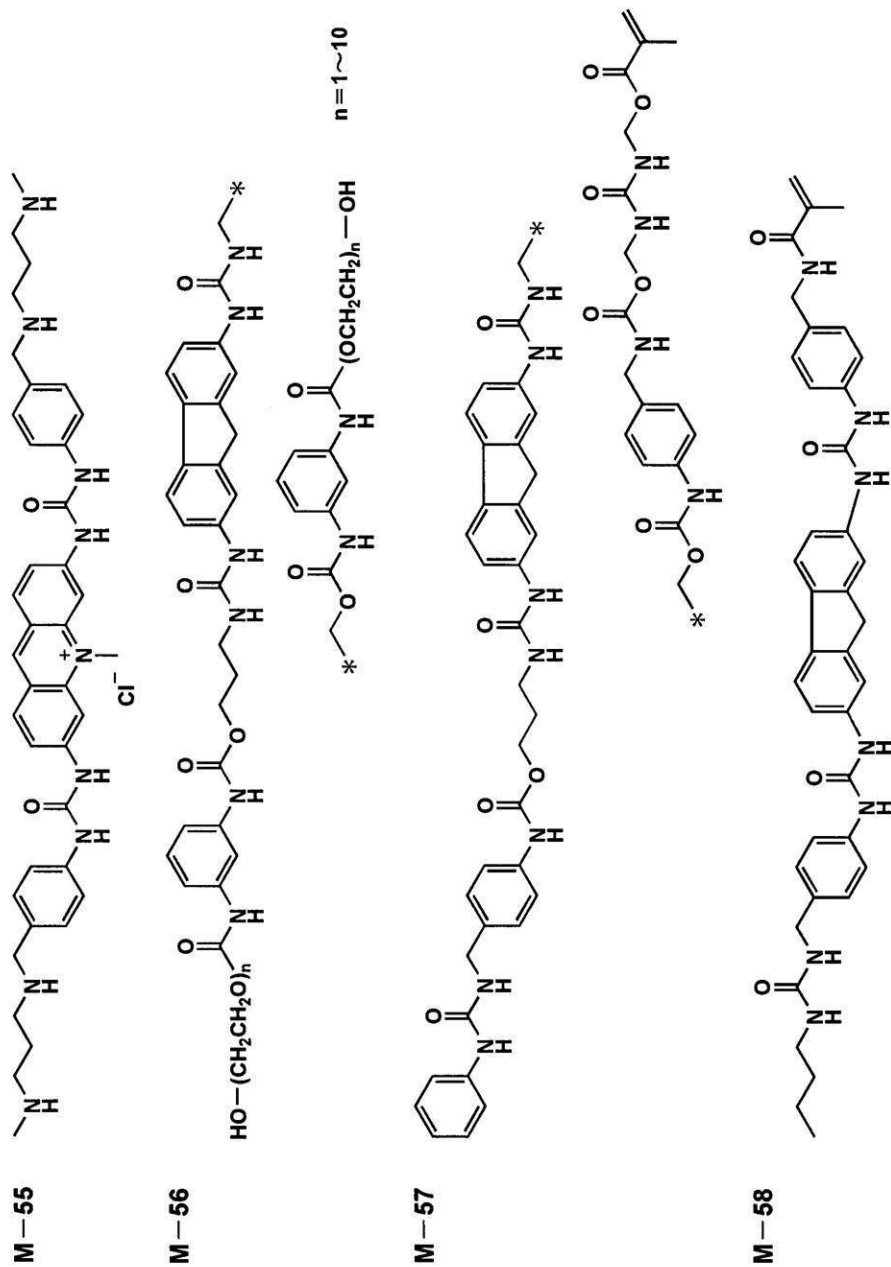
【 0 1 4 4 】

【化 20】



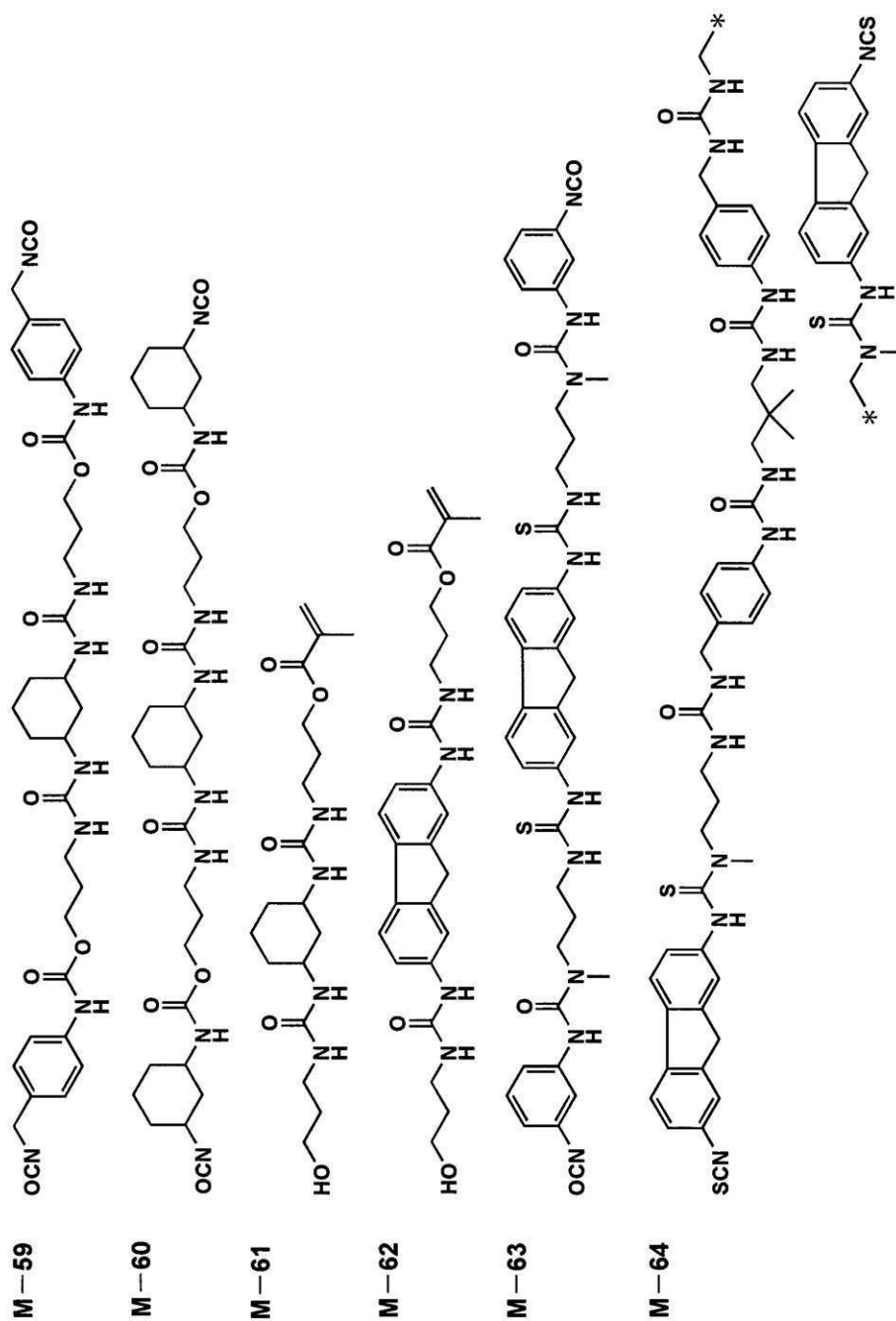
【 0 1 4 5 】

【化 2 1】



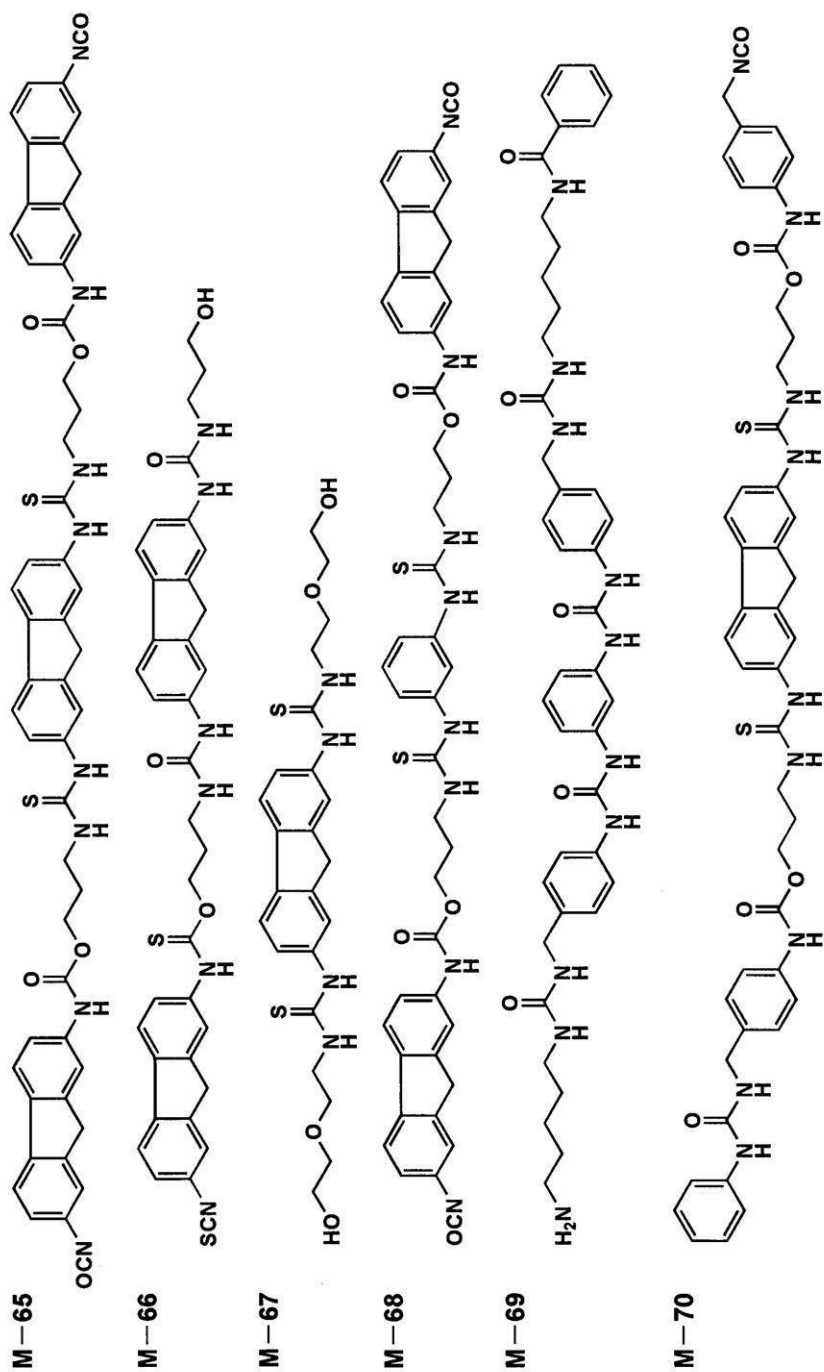
【 0 1 4 6 】

【化 2 2】



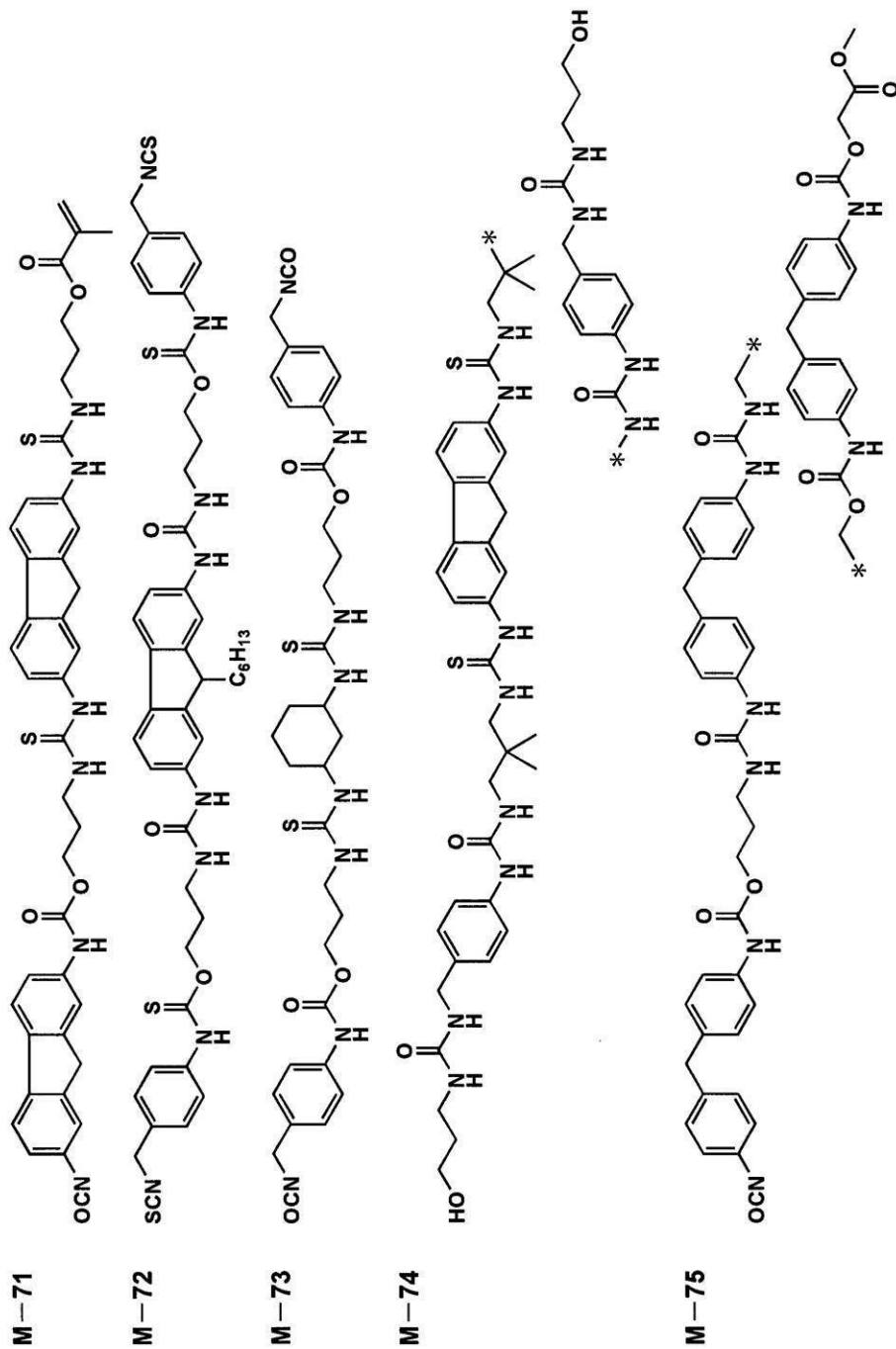
【 0 1 4 7】

【化 2 3】



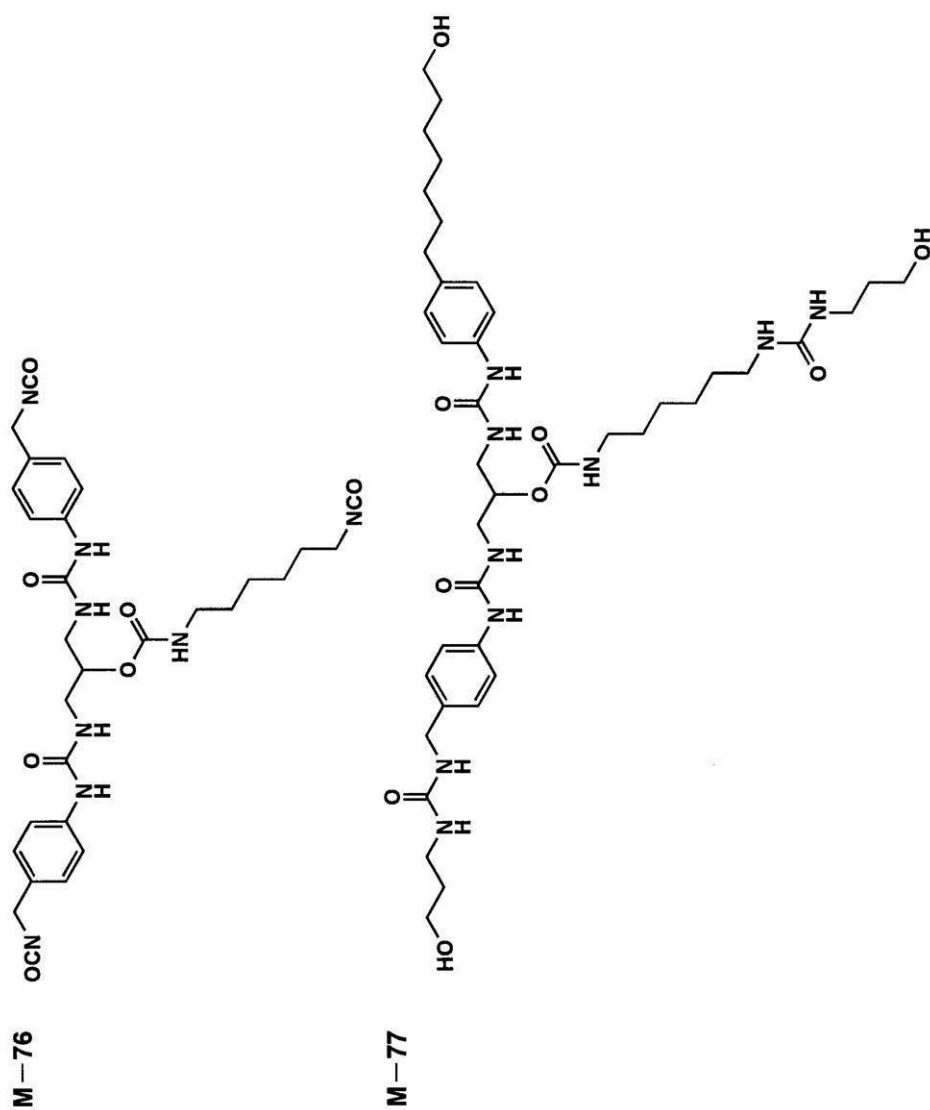
【 0 1 4 8 】

【化 2 4】



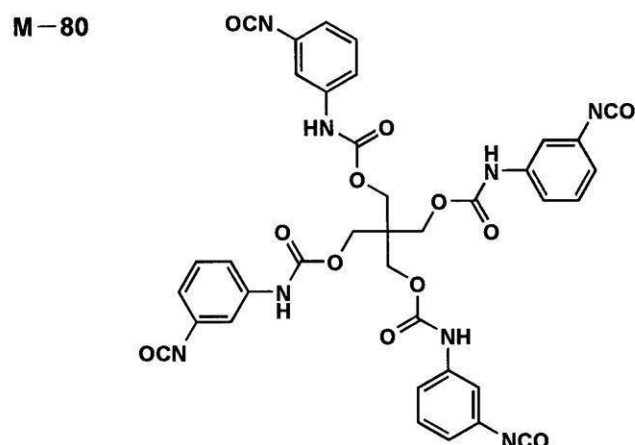
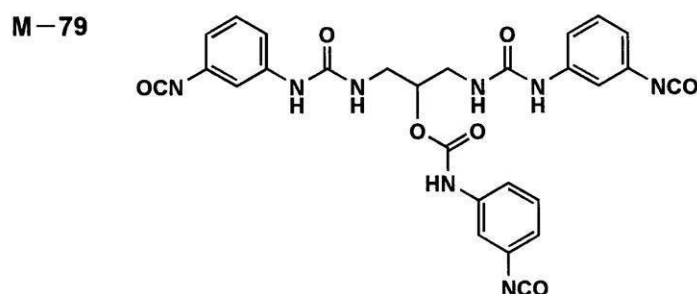
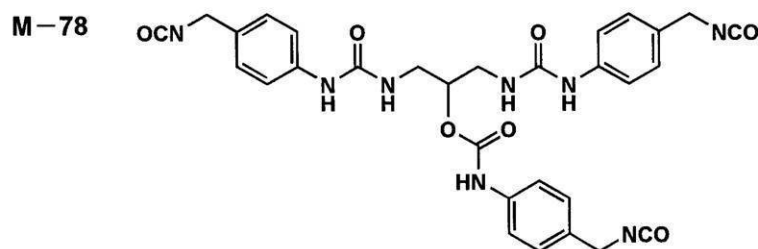
【 0 1 4 9】

【化 2 5】



【 0 1 5 0 】

【化 2 6】



【 0 1 5 1】

《マクロモノマーの合成例》

〔合成例 1：マクロモノマー（M - 8）の合成〕

窒素雰囲気下、9H - フルオレン - 2, 7 - ジイソシアネート 85.27 g を THF 850 ml に溶解し、0 で 2 - クロロ - 4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン 5.0 g を THF 50 ml に溶解し、ゆっくりと滴下した。滴下終了後、0 で 1 時間攪拌した後、室温で更に 2 時間攪拌を行った。反応溶液中の溶媒を減圧濃縮で 2 / 3 留去した後、酢酸エチル - ヘプタンの混合溶媒を用いて再沈し、上澄みをデカントで除去した後、減圧乾燥を行うことにより、マクロモノマー（M - 8）を 20.0 g 得た。1H - NMR により、目的物であることを確認した。

40

【 0 1 5 2】

〔合成例 2：マクロモノマー（M - 15）の合成〕

ジエチルアミン 40 g と THF 50 ml を混合し、THF 50 ml に溶解した 9H - フルオレン - 2, 7 - ジイソシアネート 20 g を室温で滴下した。滴下終了後、室温で 1 時間攪拌した後、析出物をろ取し、THF で洗浄を行った。

【 0 1 5 3】

続いて、得られた化合物 30 g と 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン 180

50

gを混合し、120℃で加熱を行った。留出物を除去し、留出物が無くなったところで、減圧条件下で留出物が無くなるまで減圧留去を行った。得られた残渣をTHFで洗浄し、十分に乾燥させることにより、1,1'- (9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(3-(3-アミノ-2,2-ジメチルプロピル)ウレア)を得た。

【0154】

窒素雰囲気下、p-イソシアネートベンジルイソシアネート7gをジメチルスルホキシド70mlに溶解し、反応溶液を0℃に冷却した。ジメチルスルホキシド30mlに溶解した1,1'- (9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(3-(3-アミノ-2,2-ジメチルプロピル)ウレア)3gをゆっくりと滴下し、滴下終了後、0℃で1時間攪拌を行った。徐々に温度を上昇させ、室温で1時間反応を行った後、酢酸エチルを用いて再沈を行った。上澄みをデカントで除去した後、減圧乾燥を行うことにより、マクロモノマー(M-15)を6.5g得た。GPC測定による重量平均分子量は810であり、分子量分布は1.6であった。

【0155】

〔合成例3：マクロモノマー(M-31)の合成〕

窒素雰囲気下、9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネート5.0gをTHF50mlに溶解し、0℃でTHF30mlに溶解した3-アミノプロパノール3.2gをゆっくりと滴下した。滴下終了後、0℃で1時間攪拌し、溶液(A)を得た。

【0156】

1,3-フェニレンジイソシアネート13.0gをTHF65mlに溶解し、反応溶液を70℃に加温しながら、溶液(A)を滴下した。滴下終了後、70℃で5時間攪拌した後、反応液の溶媒量を減圧下で3/2まで濃縮した。残渣に酢酸エチル-ヘプタンの混合液を加えて攪拌し、デカントで上澄みを除去し、減圧乾燥させることにより、マクロモノマー(M-31)を12.5g得た。GPC測定による重量平均分子量は750であり、分子量分布は2.0であった。

【0157】

〔合成例4：マクロモノマー(M-35)の合成〕

窒素雰囲気下、9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネート5.0gをTHF50mlに溶解し、室温でTHF30mlに溶解した2-(2-アミノエトキシ)エタノール10.0gをゆっくりと滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。残渣を濃縮後、再結晶を行うことにより、マクロモノマー(M-35)を9.2g得た。1H-NMRにより、目的物であることを確認した。

【0158】

《溶媒》

本発明で重合時に使用し得る溶媒としては、一般的に高分子材料合成に使用されている溶媒が使用でき、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、ヘキサンなどを挙げることができるがこの限りではない。

【0159】

(有機圧電材料の製造方法)

本発明の有機圧電材料は、当該技術分野において従来公知の種々の方法を用いてできるが、本発明に係る中空粒子を含む層を流延支持体に直接接するように流延することが、接着性の点で好ましいことが、我々の研究で明らかになった。以下、この流延による方法について説明をする。

【0160】

(製造工程)

本発明の有機圧電材料の製造方法を図1で示される工程図を参照しながら説明する。

【0161】

図1は、本発明の有機圧電材料の製造装置の一例を示す工程図である。有機圧電材料有機圧電材料液を調液する有機圧電材料液タンク1には、有機圧電材料液1aが投入されて

10

20

30

40

50

おり、中空粒子添加液タンク 2 には、中空粒子添加液 2 a が投入されている。有機圧電材料液 1 a は送液ポンプ 4 b、4 c により、インラインミキサー 5 a、5 b まで送られ、中空粒子添加液 2 a はポンプ 4 a によってインラインミキサー 5 a まで送られる。インラインミキサー 5 a で有機圧電材料液 1 a と中空粒子添加液 2 a は充分混合され、スリットダイ 6 のスリットに送られる。

【0162】

同様に、インラインミキサー 5 b で、有機圧電材料液 1 a と添加剤液 3 a は充分混合され、スリットダイ 6 のスリットに送られる。スリットダイ 6 から上下表面の層は、有機圧電材料液 1 a と中空粒子添加液 2 a の混合液で構成され、真ん中の層は、有機圧電材料液 1 a と添加剤液 3 a の混合液の状態で流延口から共流延され、ドラム 7 より連続的に移動する流延ベルト 8 上に流延される。流延された 3 層からなる有機圧電材料液層は、乾燥後、有機圧電材料の積層フィルム 10 として、ローラ 9 により流延ベルトから、剥離される。

10

【0163】

なお有機圧電材料の製造に当たって、上記のように 3 層を「共流延」しても良いし、中空粒子の添加したインラインミキサー 5 a のみを使用して単層で流延しても良い。

【0164】

以下、有機圧電材料の製造方法に係る共流延の方法について、更に詳細な説明をする。

【0165】

「共流延」とは、異なったダイを通じて 2 層または 3 層構成にする逐次多層流延方法、2 つまたは 3 つのスリットを有するダイ内で合流させ 2 層または 3 層構成にする同時多層流延方法、逐次多層流延と同時多層流延を組み合わせた多層流延方法のいずれであっても良い。

20

【0166】

本発明において、「有機圧電材料が溶解している液」とは、有機圧電材料が溶剤（溶媒）に溶解している状態であり、前記有機圧電材料液には、硬膜剤、可塑剤、酸化防止剤等の添加剤を加えてもよく、勿論、必要によりその他の添加剤を加えることもできる。有機圧電材料液中の固形分濃度としては、5 ~ 30 質量% が好ましく、更に好ましくは、10 ~ 25 質量% である。

【0167】

本発明で用いられる溶剤は、単独でも併用でもよいが、良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが、生産効率の点で好ましく、更に好ましくは、良溶剤と貧溶剤の混合比率は良溶剤が 70 ~ 99 質量% であり、貧溶剤が 30 ~ 1 質量% である。本発明に用いられる「良溶剤」及び「貧溶剤」とは、使用する有機圧電材料を単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶剤と定義している。

30

【0168】

そのため、有機圧電材料の種類、構造により良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばメチルエチルケトン（MEK）を溶剤として用いるときには、P V D F 等には良溶剤になり、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）のようなジイソシアネート化合物と 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン（MDA）のようなジアミン化合物より構成されるポリウレ樹脂では貧溶剤となってしまう。

40

【0169】

本発明に用いられる良溶剤としては、メチルエチルケトンの様な溶媒やジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

【0170】

また、本発明に用いられる貧溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。

【0171】

有機圧電材料液を調製する時の、有機圧電材料の溶解方法としては、一般的な方法を用

50

いることができるが、好ましい方法としては、有機圧電材料を貧溶剤と混合し、湿潤あるいは膨潤させ、さらに良溶剤と混合する方法が好ましく用いられる。このとき、加圧下で溶剤の常温での沸点以上でかつ溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱し、攪拌しながら溶解する方法を、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止するために用いても良い。加圧は窒素ガスなどの不活性気体を圧入する方法や、加熱による溶剤の蒸気圧の上昇によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えば、ジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

【0172】

溶剤を添加しての加熱温度は、使用溶剤の沸点以上で、かつ該溶剤が沸騰しない範囲の温度が好ましく例えば40 以上、50～100 の範囲に設定するのが好適である。又、圧力は設定温度で、溶剤が沸騰しないように調整される。

【0173】

溶解後は冷却しながら容器から取り出すか、または容器からポンプ等で抜き出して熱交換器などで冷却し、これを製膜に供する。このときの冷却温度は常温まで冷却してもよいが、沸点より5～10 低い温度まで冷却し、その温度のままキャストを行うほうが、有機圧電材料液の粘度を低減できるためより好ましい。

【0174】

例えば、2層以上の有機圧電材料の製造においては、有機圧電材料を溶剤に溶解させた有機圧電材料液と中空粒子と少量の有機圧電材料が溶解している溶液とをインラインミキサーで混合、分散して作製した有機圧電材料液Aと有機圧電材料が溶解している有機圧電材料液B（必要に応じて、別途、インラインで架橋剤等、その他の添加剤を添加される。）とを複数のスリットを有するダイスリットを用いて、中空粒子を含有している有機圧電材料液Aが直接、流延ベルト上に流延されるようにして、共流延（キャスト工程）し、次いで、加熱して溶剤の一部を除去（流延ベルト上の乾燥工程）した後、流延ベルトから剥離し、剥離したフィルムを乾燥（フィルム乾燥工程）することにより、2層以上の有機圧電材料を得ることもできる。

【0175】

キャスト工程における支持体はベルト状もしくはドラム状のステンレスを鏡面仕上げした支持体が好ましく用いられる。キャスト工程の支持体の温度は一般的な温度範囲0 ～溶剤の沸点未満の温度で、流延することができるが、0～60 の支持体上に流延するほうが、ドープをゲル化させ剥離限界時間をあげられるため好ましく、5～40 の支持体上に流延することがさらに好ましい。剥離限界時間とは透明で平面性の良好なフィルムを連続的に得られる流延速度の限界において、流延された有機圧電材料液が支持体上にある時間をいう。剥離限界時間は短い方が生産性に優れていて好ましい。

【0176】

流延（キャスト）される側の支持体の表面温度は、10～80 、溶液の温度は、15～60 、更に溶液の温度を支持体の温度より0 以上高くするのが好ましく、5 以上に設定するのが更に好ましい。溶液温度、支持体温度は、高いほど溶媒の乾燥速度が速くできるので好ましいが、あまり高すぎると発泡したり、平面性が劣化する場合がある。支持体の温度の更に好ましい範囲は、20～40 、溶液温度の更に好ましい範囲は、35～45 である。また、剥離する際の支持体温度を10～40 、更に好ましくは、15～30 にすることで有機圧電材料と支持体との密着力を低減できるので、好ましい。

【0177】

製造時の有機圧電材料が良好な平面性を示すためには、支持体から剥離する際の残留溶媒量は、1～80 %が好ましく、更に好ましくは、3～40 %であり、特に好ましくは、5～30 %である。

【0178】

本願においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

【0179】

残留溶媒量 = (加熱処理前質量 - 加熱処理後の質量) / (加熱処理後質量) × 100 %

尚、残留溶媒量を測定する際の、加熱処理とは、有機圧電材料を 100 から 200 のいずれかの温度で 1 時間の加熱処理を行うことを表す。

【0180】

支持体と有機圧電材料を剥離する際の剥離張力は、通常 20 ~ 25 kg / m で剥離が行われるが、薄膜である本発明の有機圧電材料は、剥離の際にシワが入りやすいため、剥離できる最低張力 ~ 17 kg / m で剥離することが好ましく、更に好ましくは、最低張力 ~ 14 kg / m で剥離することである。また、有機圧電材料の乾燥工程においては、支持体より剥離した有機圧電材料を更に乾燥し、残留溶媒量を 3 質量 % 以下にすることが好ましい、更に好ましくは、0.1 質量 % 以下である。

【0181】

乾燥工程では一般にロール懸垂方式か、ピンテンター方式で有機圧電材料を搬送しながら乾燥する方式が採られる。有機圧電材料としては、ピンテンター方式で幅を保持しながら乾燥させることが、寸法安定性を向上させるために好ましい。特に支持体より剥離した直後の残留溶剤量の多いところで幅保持を行うことが、寸法安定性向上効果をより発揮するため特に好ましい。乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う。簡便さの点で熱風で行うのが好ましい。乾燥温度は 30 ~ 200 の範囲で 3 ~ 5 段階の温度に分けて、段々高くしていくことが好ましく、50 ~ 140 の範囲で行うことが寸法安定性を良くするためさらに好ましい。

【0182】

(有機圧電膜)

本発明に係る有機圧電膜は、上記圧電材料を用いて、溶融法、流延法など従来公知の種々の方法で作製することができる。

【0183】

本発明においては、有機圧電膜の作製方法として、基本的には、上記高分子材料等の溶液を基板上に塗布し、乾燥して得る方法、又は上記高分子材料の原料化合物を用いて従来公知の溶液重合塗布法などにより高分子膜を形成する方法を採用することができる。

【0184】

溶液重合塗布法の具体的方法・条件については、従来公知の種々の方法等に従って行うことができる。例えば、原料の混合溶液を基板上に塗布し、減圧条件下である程度乾燥後（溶媒を除去した後）、加熱し、熱重合し、その後又は同時に分極処理をして有機圧電膜を形成する方法が好ましい。

【0185】

なお、圧電特性を上げるには、分子配列を揃える処理を加えることが有用である。手段としては、延伸製膜、分極処理などが挙げられる。

【0186】

延伸製膜の方法については、種々の公知の方法を採用することができる。例えば、上記有機高分子材料をエチルメチルケトン（MEK）などの有機溶媒に溶解した液をガラス板などの基板上に流延し、常温にて溶媒を乾燥させ、所望の厚さのフィルムを得て、このフィルムを室温で所定の倍率の長さ延伸到る。当該延伸は、所定形状の有機圧電膜が破壊されない程度に一軸・二軸方向に延伸することができる。延伸倍率は 2 ~ 10 倍、好ましくは 2 ~ 6 倍である。

【0187】

(分極処理)

本発明に係る分極処理における分極処理方法としては、従来公知の直流電圧印加処理、交流電圧印加処理又はコロナ放電処理等の方法が適用され得る。

【0188】

例えば、コロナ放電処理法による場合には、コロナ放電処理は、市販の高電圧電源と電極からなる装置を使用して処理することができる。

【0189】

放電条件は、機器や処理環境により異なるので適宜条件を選択することが好ましい。高

10

20

30

40

50

電圧電源の電圧としては、 $-1 \sim -20 \text{ kV}$ 、電流としては $1 \sim 80 \text{ mA}$ 、電極間距離としては、 $1 \sim 10 \text{ cm}$ が好ましく、印加電圧は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ MV/m}$ であることが好ましい。

【0190】

電極としては、従来から用いられている針状電極、線状電極（ワイヤー電極）、網状電極が好ましいが、本発明ではこれらに限定されるものではない。

【0191】

本発明の有機圧電材料は、コロナ放電により分極処理を施す場合においては、当該有機圧電材料の第1の面上に接するように平面電極を設置し、かつ前記第1の面に対向する第2の面側に円柱状のコロナ放電用電極を設置して、コロナ放電による分極処理が施されることが好ましい。

10

【0192】

当該分極処理は、水・酸素に起因する材料表面の酸化を防ぎ、圧電性を損なわないため等の理由から、窒素もしくは希ガス（ヘリウム、アルゴン等）気流下、質量絶対湿度が 0.004 以下の環境中で施される態様が好ましい。特に窒素気流下が好ましい。

【0193】

また、前記第1面上に接するように設置された平面電極を含む有機圧電材料、もしくは第2の面側に設けられた円柱状のコロナ放電用電極の少なくとも一方が、一定の速度で移動しながらコロナ放電が施されることが好ましい。

【0194】

なお、本願において、「質量絶対湿度」とは、乾き空気の質量 $m_{DA} [\text{kg}]$ に対して湿り空気中に含まれる水蒸気（water vapor）の質量が $m_v [\text{kg}]$ であるとき、下記式で定義される比 SH （Specific humidity）をいい、単位は $[\text{kg}/\text{kg}(\text{DA})]$ で表される（DAはdry airの略）。但し、本願においては、当該単位を省略して表現する。

20

【0195】

（式）： $SH = m_v / m_{DA} [\text{kg}/\text{kg}(\text{DA})]$

ここで、水蒸気を含む空気を「湿り空気」といい、湿り空気から水蒸気を除いた空気を「乾き空気（dry air）」という。

【0196】

なお、窒素もしくは希ガス（ヘリウム、アルゴン等）気流下での質量絶対湿度の定義は、上記の空気の場合に準じ、乾き気体の質量 $m_{DG} [\text{kg}]$ に対して湿り気体に含まれる水蒸気の質量が $m_v [\text{kg}]$ であるとき、上記式に準じて定義される比 SH をいい、単位は $[\text{kg}/\text{kg}(\text{DG})]$ で表される（DGはdry gasの略）。但し、本願においては、当該単位を省略して表現する。

30

【0197】

また、「設置」とは、予め別途作製された既存の電極を有機圧電材料面上に接するように設け置くこと、又は電極構成材料を有機圧電材料面上に蒸着法等により付着させ、当該面上において電極を形成することをいう。

【0198】

なお、本発明の有機圧電材料により形成される有機圧電膜は、その形成過程において電場中で形成されることが、すなわち、当該形成過程において分極処理を施すことが好ましい。このとき磁場を併用しても良い。

40

【0199】

本発明に係るコロナ放電処理法では、市販の高電圧電源と電極からなる装置を使用して処理することができる。

【0200】

放電条件は、機器や処理環境により異なるので適宜条件を選択することが好ましいが、高電圧電源の電圧としては正電圧・負電圧ともに $1 \sim 20 \text{ kV}$ 、電流としては $1 \sim 80 \text{ mA}$ 、電極間距離としては、 $0.5 \sim 10 \text{ cm}$ が好ましく、印加電界は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ MV/m}$

50

V/mであることが好ましい。分極処理中の有機圧電材料もしくは有機圧電膜は、50～250 が好ましく、70～180 がより好ましい。

【0201】

コロナ放電に使用する電極としては、分極処理を均一に施すために、上記のように円柱状の電極を用いることを要する。

【0202】

なお、本願において、円柱状の電極の円の直径は、0.1mm～2cmであることが好ましい。当該円柱の長さは、分極処理を施す有機圧電材料の大きさに応じて適切な長さにすることが好ましい。例えば、一般的には、分極処理を均一に施す観点から、5cm以下であることが好ましい。

【0203】

これらの電極は、コロナ放電を行う部分では張っていることが好ましく、それらの両端に一定の加重をかける、もしくは一定の加重をかけた状態で固定するなどの方法で実現できる。また、これらの電極の構成材料としては、一般的な金属材料が使用可能だが、特に金、銀、銅が好ましい。

【0204】

前記第1の面上に接するように設置する平面電極は、均一な分極処理を行うためには有機圧電材料に均一に密着していることが好ましい。すなわち平面電極が施された基板上に有機高分子膜または有機圧電膜を形成した後にコロナ放電を行うことが好ましい。

【0205】

なお、本発明に係る超音波振動子の製造方法としては、有機圧電(体)膜の両面に設置される電極の形成前、片側のみ電極形成後又は両側に電極形成後のいずれかで分極処理する態様の製造方法であることが好ましい。また、当該分極処理が、電圧印加処理であることが好ましい。

【0206】

(基板)

基板としては、本発明に係る有機圧電体膜の用途・使用方法等により基板の選択は異なる。本発明においては、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリカーボネート樹脂、シクロオレフィンポリマーのようなプラスチック板又はフィルムを用いることができる。また、これらの素材の表面をアルミニウム、金、銅、マグネシウム、珪素等で覆ったものでもよい。またアルミニウム、金、銅、マグネシウム、珪素単体、希土類のハロゲン化合物の単結晶の板又はフィルムでもかまわない。また基板自体使用しないこともある。

【0207】

(超音波振動子)

本発明に係る超音波振動子は、本発明の有機圧電材料を用いて形成した有機圧電膜を用いたことを特徴とする。当該超音波振動子は、超音波送信用振動子と超音波送信用振動子を具備する超音波医用画像診断装置用探触子(プローブ)に用いられる超音波受信用振動子とすることが好ましい。

【0208】

なお、一般に、超音波振動子は膜状の圧電材料からなる層(又は膜)(「圧電膜」、「圧電体膜」、又は「圧電体層」ともいう。)を挟んで一对の電極を配設して構成され、複数の振動子を例えば1次元配列して超音波探触子が構成される。

【0209】

そして、複数の振動子が配列された長軸方向の所定数の振動子を口径として設定し、その口径に属する複数の振動子を駆動して被検体内の計測部位に超音波ビームを収束させて照射すると共に、その口径に属する複数の振動子により被検体から発する超音波の反射エコー等を受信して電気信号に変換する機能を有している。

【0210】

10

20

30

40

50

以下、本発明に係る超音波受信用振動子と超音波送信用振動子それぞれについて詳細に説明する。

【0211】

超音波受信用振動子

本発明に係る超音波受信用振動子は、超音波医用画像診断装置用探触子に用いられる超音波受信用圧電材料を有する振動子であって、それを構成する圧電材料が、本発明の有機圧電材料を用いて形成した有機圧電膜を用いた態様であることが好ましい。

【0212】

なお、超音波受信用振動子に用いる有機圧電材料ないし有機圧電膜は、厚み共振周波数における比誘電率が10～50であることが好ましい。比誘電率の調整は、当該有機圧電材料を構成する化合物が有する前記置換基R、CF₃基、CN基のような極性官能基の数量、組成、重合度等の調整、及び上記の分極処理によって行うことができる。

【0213】

なお、本発明の受信用振動子を構成する有機圧電体膜は、複数の高分子材料を積層させた構成とすることもできる。この場合、積層する高分子材料としては、上記の高分子材料の他に下記の比誘電率の比較的低い高分子材料を併用することができる。

【0214】

なお、下記の例示において、括弧内の数値は、高分子材料（樹脂）の比誘電率を示す。

【0215】

例えば、メタクリル酸メチル樹脂（3.0）、アクリルニトリル樹脂（4.0）、アセテート樹脂（3.4）、アニリン樹脂（3.5）、アニリンホルムアルデヒド樹脂（4.0）、アミノアルキル樹脂（4.0）、アルキッド樹脂（5.0）、ナイロン-6-6（3.4）、エチレン樹脂（2.2）、エポキシ樹脂（2.5）、塩化ビニル樹脂（3.3）、塩化ビニリデン樹脂（3.0）、尿素ホルムアルデヒド樹脂（7.0）、ポリアセタール樹脂（3.6）、ポリウレタン（5.0）、ポリエステル樹脂（2.8）、ポリエチレン（低圧）（2.3）、ポリエチレンテレフタレート（2.9）、ポリカーボネート樹脂（2.9）、メラミン樹脂（5.1）、メラミンホルムアルデヒド樹脂（8.0）、酢酸セルロース（3.2）、酢酸ビニル樹脂（2.7）、スチレン樹脂（2.3）、スチレンブタジエンゴム（3.0）、スチロール樹脂（2.4）、フッ化エチレン樹脂（2.0）等を用いることができる。

【0216】

なお、上記比誘電率の低い高分子材料は、圧電特性を調整するため、或いは有機圧電体膜の物理的強度を付与するため等の種々の目的に応じて適切なものを選択することが好ましい。

【0217】

超音波送信用振動子

本発明に係る超音波送信用振動子は、上記受信用圧電材料を有する振動子との関係で適切な比誘電率を有する圧電体材料により構成されることが好ましい。また、耐熱性・耐電圧性に優れた圧電材料を用いることが好ましい。

【0218】

超音波送信用振動子構成用材料としては、公知の種々の有機圧電材料及び無機圧電材料を用いることができる。

【0219】

有機圧電材料としては、上記超音波受信用振動子構成用有機圧電材料と同様の高分子材料を用いることができる。

【0220】

無機材料としては、水晶、ニオブ酸リチウム（LiNbO₃）、ニオブ酸タンタル酸カリウム〔K（Ta,Nb）O₃〕、チタン酸バリウム（BaTiO₃）、タンタル酸リチウム（LiTaO₃）、又はチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、チタン酸ストロンチウム（SrTiO₃）、チタン酸バリウムストロンチウム（BST）等を用いることができる。

尚、PZTは $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (0.47 $\leq x \leq 1$) が好ましい。

【0221】

電極

本発明に係る圧電（体）振動子は、圧電体膜（層）の両面上又は片面上に電極を形成し、その圧電体膜を分極処理することによって作製されるものである。有機圧電材料を使用した超音波受信用振動子を作製する際には、分極処理を行う際に使用した前記第1面の電極をそのまま使用してもよい。当該電極は、金（Au）、白金（Pt）、銀（Ag）、パラジウム（Pd）、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、スズ（Sn）、アルミニウム（Al）などを主体とした電極材料を用いて形成する。

【0222】

電極の形成に際しては、まず、チタン（Ti）やクロム（Cr）などの下地金属をスパッタ法により0.02～1.0 μm の厚さに形成した後、上記金属元素を主体とする金属及びそれらの合金からなる金属材料、さらには必要に応じ一部絶縁材料をスパッタ法、蒸着法その他の適当な方法で1～10 μm の厚さに形成する。これらの電極形成はスパッタ法以外でも微粉末の金属粉末と低融点ガラスを混合した導電ペーストをスクリーン印刷やディッピング法、溶射法で形成することもできる。

【0223】

さらに、圧電体膜の両面に形成した電極間に、所定の電圧を供給し、圧電体膜を分極することで圧電素子が得られる。

【0224】

（超音波探触子）

本発明に係る超音波探触子は、超音波送信用振動子と超音波受信用振動子を具備する超音波医用画像診断装置用探触子（プローブ）であり、受信用振動子として、本発明に係る上記超音波受信用振動子を用いることを特徴とする。

【0225】

本発明においては、超音波の送受信の両方をひとつの振動子で担ってもよいが、より好ましくは、送信用と受信用で振動子は分けて探触子内に構成される。

【0226】

送信用振動子を構成する圧電材料としては、従来公知のセラミックス無機圧電材料でも、有機圧電材料でもよい。

【0227】

本発明に係る超音波探触子においては、送信用振動子の上もしくは並列に本発明の超音波受信用振動子を配置することができる。

【0228】

より好ましい実施形態としては、超音波送信用振動子の上に本発明の超音波受信用振動子を積層する構造が良く、その際には、本発明の超音波受信用振動子は他の高分子材料（支持体として上記の比誘電率が比較的低い高分子（樹脂）フィルム、例えば、ポリエステルフィルム）の上に添合した形で送信用振動子の上に積層してもよい。その際の受信用振動子と他の高分子材料と合わせた膜厚は、探触子の設計上好ましい受信周波数帯域に合わせることが好ましい。実用的な超音波医用画像診断装置および生体情報収集に現実的な周波数帯から鑑みると、その膜厚は、40～150 μm であることが好ましい。

【0229】

なお、当該探触子には、バックリング層、音響整合層、音響レンズなどを設けても良い。また、多数の圧電材料を有する振動子を2次元に並べた探触子とすることもできる。複数の2次元配列した探触子を順次走査して、画像化するスキャナーとして構成させることもできる。

【0230】

（超音波医用画像診断装置）

本発明に係る上記超音波探触子は、種々の態様の超音波診断装置に用いることができる。例えば、図2及び図3に示すような超音波医用画像診断装置において好適に使用するこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0231】

図2は、本発明の実施形態の超音波医用画像診断装置の主要部の構成を示す概念図である。この超音波医用画像診断装置は、患者などの被検体に対して超音波を送信し、被検体で反射した超音波をエコー信号として受信する圧電体振動子が配列されている超音波探触子（プローブ）を備えている。また当該超音波探触子に電気信号を供給して超音波を発生させるとともに、当該超音波探触子の各圧電体振動子が受信したエコー信号を受信する送受信回路と、送受信回路の送受信制御を行う送受信制御回路を備えている。

【0232】

更に、送受信回路が受信したエコー信号を被検体の超音波画像データに変換する画像データ変換回路を備えている。また当該画像データ変換回路によって変換された超音波画像データでモニタを制御して表示する表示制御回路と、超音波医用画像診断装置全体の制御を行う制御回路を備えている。

【0233】

制御回路には、送受信制御回路、画像データ変換回路、表示制御回路が接続されており、制御回路はこれら各部の動作を制御している。そして、超音波探触子の各圧電体振動子に電気信号を印加して被検体に対して超音波を送信し、被検体内部で音響インピーダンスの不整合によって生じる反射波を超音波探触子で受信する。

【0234】

なお、上記送受信回路が「電気信号を発生する手段」に相当し、画像データ変換回路が「画像処理手段」に相当する。

【0235】

上記のような超音波診断装置によれば、本発明の圧電特性及び耐熱性に優れかつ高周波・広帯域に適した超音波受信用振動子の特徴を生かして、従来技術と比較して画質とその再現・安定性が向上した超音波像を得ることができる。

【実施例】

【0236】

以下、実施例を用いて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、以下において、化合物等の量に関し、%とあるのは、基準物質の質量を100%としたときの、相対的な量を表す。

【0237】

（実施例 - 1）

中空粒子分散液（1）の調製：

容量3リットルの反応容器にドデシルメルカプタン10%、スチレン95%、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド5%、イオン交換水1000%に、AIBA（2，2 - アゾビス（2 - アミジノプロパン）塩酸塩）1%、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド1%を添加し、70℃で8時間重合させ、平均粒径80nm（CV値10%）のラテックス分散液を得た。このラテックスを種粒子として用い、このラテックスを固形分で10%、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド2%、及び、AIBA 1%をイオン交換水900%に分散させた。これに、メチルメタクリレート40%、グリシジルメタクリレート20%、スチレン30%、及び、ジビニルベンゼン10%の混合物を加えて、室温で48時間攪拌したところ、上記物質のほとんどが種粒子に吸収された。引き続き、これを60℃で6時間重合したところ、平均粒径180nm（CV値10%）の中空粒子PP-1の分散液が得られた。この粒子分散液を乾燥させ、透過型電子顕微鏡で観察したところ、粒子の中央部が透けており、内径は90nmであった（中空率12.5%）。また、この粒子のガラス転移温度（Tg）は107℃であった。この中空粒子PP-1の分散液を遠心分離によりメチルエチルケトンに置換し、中空粒子PP-1のメチルエチルケトン分散液（1）を得た。

【0238】

中空粒子分散液（2）の調製：

容量 2 リットルの反応容器に、予め、媒体として水 109.5%、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（花王（株）製 商品名：F65）0.2部、重合開始剤として過硫酸ナトリウム 0.5%を投入した。その一方で、メタクリル酸メチル 90%、メタクリル酸 10%、分子量調整剤としてオクチルチオグリコレート 0.5%、乳化剤（花王（株）製 商品名：F65）0.1%及び水 40%を混合攪拌してモノマー混合物の水性分散体を調製した。このモノマー混合物の水性分散体の 20%を前記反応容器に投入し、反応容器内の液を攪拌しながら温度 75℃まで昇温して 1 時間重合反応を行い、その後温度を 75℃に保ちながら残りのモノマー混合物の水性分散体を連続的に 2 時間かけて反応容器に添加し、さらに、2 時間熟成を行い、固形分 40%、粒子径 200 nm、重量平均分子量 70,000 のシード粒子の水性分散体を得た。

10

【0239】

容量 2 リットルの反応容器に、予め、媒体として水 240%を投入し、これに上記のように調製したシード粒子の水性分散体を固形分で 15%（水性分散体で 48.4%）、スチレン 20%、重合開始剤として過硫酸ナトリウム 0.4%を投入した。その一方で、スチレン 69.5%、乳化剤（花王（株）製 商品名：F65）0.1%及び水 40%を混合攪拌してモノマーの水性分散体を調製した。次に、反応容器内の液を攪拌しながら温度 80℃まで昇温、保持して 30 分間でスチレンの重合を行い、シード粒子スチレンが複合したポリマー粒子を得た。続けてこの反応容器内の液を攪拌しながら 80℃に保持して上記モノマーの水性分散体を反応容器に連続的に 4 時間かけて投入した。この際、モノマーの水性分散体を投入開始後 2 時間経過時に、アクリル酸 0.5%を反応容器に一括投入してスチレンと共重合させた。さらに上記モノマーの水性分散体をすべて反応容器に投入した直後に、ジビニルベンゼン 5%、スチレン 5%を一括投入しシード粒子の表層にスチレン、アクリル酸、ジビニルベンゼンを重合・積層させたコアシェル状のポリマー粒子を得た。すべてのモノマーの投入終およそ 15 分後に攪拌しながら 25%水酸化アンモニウムを 5%を一括投入して、温度を 90℃に上げ、2 時間攪拌熟成した。25%水酸化アンモニウム投入直前の未反応モノマーの全体に対する質量比率は 7%であった。その後、*t*-ブチルヒドロパーオキシド 0.3%とホルムアルデヒド樹脂 0.1%を投入し、そのまま 1 時間攪拌放置して、固形分 26.5%、平均粒径 1050 nm（CV 10%）の中空粒子 PP-2 に分散液が得られた。この分散液を同様に乾燥し透過型電子顕微鏡で観察したところ、内径 860 nm の単一の空孔であった。またこの粒子のガラス転移温度（*T_g*）は、109℃であった。この中空粒子 PP-2 の分散液を遠心分離によりメチルエチルケトンに置換し、中空粒子 PP-2 のメチルエチルケトン分散液（2）を得た。

20

30

【0240】

中空粒子分散液 - 3 の調製：

液温 15℃に調節した固形分濃度 7.5%の水酸化カルシウムスラリー 2.0 L に、攪拌しながら、炭酸ガスを 1.5 L / 分の速度で 2 時間導入して、炭酸カルシウムを沈殿させた。その後、液温を 80℃にし、24 時間攪拌して熟成を行った。生成した炭酸カルシウムを透過型電子顕微鏡にて観察したところ、一次粒子径は 40 ~ 80 nm であった。上記炭酸カルシウムのスラリーを遠心脱水機にて含水量 65%の含水ケーキとした後、この含水ケーキ 22 g を 450 g のエタノール中に投入し、1 分間超音波照射して、エタノール中に炭酸カルシウムを分散させた。そこに、28%アンモニア水 21 g、テトラエトキシシラン 7.5 g を添加（テトラエトキシシラン / エタノールの体積比 0.01、アンモニア水に含有される NH_3 はテトラエトキシシラン 1 モルに対して 9.3 モル、水はテトラエトキシシラン 1 モルに対して 30 モル）し、12 時間攪拌を続け、シリカによりコートされた炭酸カルシウムを調製した。この調製物を透過型電子顕微鏡で観察したところ、外径 90 nm のであった。つづいて、シリカによりコートされた炭酸カルシウムのスラリーを吸引ろ過にて脱液、エタノール 1200 ml による洗浄、及び水 1200 ml による洗浄を行った後、再び水 800 ml 中に分散させた。そこに、2.5 モル / L の HCl を 200 ml 添加（液全体の酸濃度 0.5 モル / L）し、1 時間攪拌して炭酸カルシウムを溶解させた。生成物を透過型電子顕微鏡にて観察したところ、一次粒子径が 90 nm、（C

40

50

V 1 5 %)、内径 8 0 n m のシリカ中空粒子が確認された。この中空粒子 P P - 3 の分散液を遠心分離により、ジメチルホルムアミドに置換し、中空粒子 P P - 3 のジメチルホルムアミド分散液 - 3 を得た。

【 0 2 4 1 】

中空粒子分散液 - 4 の調製：

火山ガラス質堆積物として鹿児島県吉田町に産する二次堆積シラス 1 . 0 k g と N a₂ S O₃ 5 . 5 g を灯油 4 . 0 k g に混合し、さらに花王株式会社のアニオン系界面活性剤であるホモゲノール L 1 8 2 0 を 1 0 0 g 添加し、スラリーを調製した。このスラリーを媒体攪拌型ミルにより湿式粉碎することで原料スラリーを得た。使用した媒体攪拌型ミルは、内容積 1 4 0 0 m l であり、材質はジルコニア製のものを使用した。ビーズは平均径 0 . 6 5 m m のジルコニア製のものを 1 1 2 0 m l 入れて使用した。運転条件は回転数を 2 5 0 0 r p m とし、3 0 分間湿式粉碎した。得られた原料スラリーから微粉碎されたシラスを回収して S E M 観察したところ、平均粒子径は 0 . 6 μ m であった。得られた原料スラリーを二流体ノズルにて噴霧させ、パイロットバーナーで着火し噴霧燃焼を行い、中空ガラス球状体を製造した。中空ガラス球状体はバグフィルターにて回収後、水に混合し水浮上品を遠心分離することで水浮上率を測定すると、約 3 0 質量% が水面に浮上することを確認した。水面に浮上した中空ガラス球状体を回収後、平均粒子径を測定したところ、平均粒子径は 9 . 7 μ m であった。この粒子をジメチルホルムアミド中に分散分散し、中空粒子分散液 - 4 P P - 4 を調製した。

【 0 2 4 2 】

(実施例 - 2)

添加液 (1) の作製

P V D F - 3 F E 6 % メチルエチルケトン 1 4 0 % 以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、濾過した。これに中空粒子分散液 (1) 1 0 % を攪拌しながら加えて、さらに 3 0 分間攪拌した後、濾過し、添加液 A を調製した。

【 0 2 4 3 】

同様にして、中空粒子分散液 (2)、中空粒子分散液 (3) より、それぞれ添加液 (2)、添加液 (3) を調製した。なお使用した P V D F の分子量は下記条件での G P C 測定の結果、重量平均分子量で 2 5 0 , 0 0 0、M n / M w で 2 . 6 であった。

【 0 2 4 4 】

溶媒 : 3 0 m M L i B r i n N - メチルピロリドン
 装置 : H L C - 8 2 2 0 G P C (東ソー (株) 製)
 カラム : T S K g e l S u p e r A W M - H x 2 本 (東ソー (株) 製)
 カラム温度 : 4 0
 試料濃度 : 1 . 0 g / L
 注入量 : 4 0 μ l
 流量 : 0 . 5 m l / m i n
 校正曲線 : 標準ポリスチレン : P S - 1 (P o l y m e r L a b o r a t o r i e s 社製) M w = 5 8 0 ~ 2 , 5 6 0 , 0 0 0 までの 9 サンプルによる校正曲線を使用した。

【 0 2 4 5 】

(有機圧電材料液 A の作製)

P V D F - 3 F E 1 0 0 %、及びメチルエチルケトン 4 0 0 % を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解し、濾過して有機圧電材料液 A を調製した。

【 0 2 4 6 】

(有機圧電材料液 B の作製)

窒素雰囲気下、マクロモノマー M - 3 1 を N - メチルピロリドンに室温で溶解した。N - メチルピロリドンに溶解したマクロモノマー M - 3 5 を添加した後、反応溶液を 8 0 まで昇温し、3 時間攪拌を行った。得られた反応溶液を、濾過して有機圧電材料液 B を調製した。なお、前記条件にて G P C で分子量を測定した結果、重量平均分子量が 3 4 ,

000、 M_w / M_n が4.3であった。

(有機圧電材料液Cの作製)

窒素雰囲気下、マクロモノマー2、2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンをDMSOに室温で溶解した。DMSOに溶解したベンゾフェノン-4、4'-ジイソチオシアン酸を添加した後、反応溶液を80℃まで昇温し、3時間攪拌を行った。得られた反応溶液を、濾過して有機圧電材料液Cを調製した。

有機圧電材料Bと同様の条件にてGPCで分子量を測定した結果、重量平均分子量が23000、 M_w / M_n が3.6であった。

【0247】

(有機圧電材料の作製)

有機圧電材料液AまたはBの100%に対して添加液を表1記載の量を加えて、それぞれインラインミキサー(東レ静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ)で十分混合し、濾過した。次いで、ベルト流延装置を用い、ダイ内で合流させ1層構成にする流延方法で流延液を温度33℃、1000mm幅でステンレス製の流延ベルト上に均一に流延した。ステンレス製の流延ベルト上で、残留溶媒量が25%なるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力13kg/mで流延ベルト上から剥離した。剥離した有機圧電材料を700mm幅にスリットし、その後、乾燥ゾーンをロールで搬送させながら乾燥を終了させ、500mm幅にスリットし、表1に記載のように添加液と流延膜厚、熱処理の条件を変えて積層試料を作製した。また、有機圧電材料液の流延を単層流延用のダイにかえ、本発明の試料-1の添加液Aを用いて同様にして単層試料を作製した。

【0248】

得られた試料の両面に表面抵抗が1Ω以下になるようにAlを真空蒸着装置JEF-420(日本電子データム(株)製)で、蒸着塗布して表面電極付の試料を得た。つづいて、この電極に室温にて、0.1Hzの交流電圧を印可しながら分極処理を行った。分極処理は低電圧から行い、最終的に電極間電場が50MV/mになるまで徐々に電圧をかけた。本発明の有機圧電材料の試料を得た。

【0249】

なお、有機圧電材料BおよびCを用いた試料は、高圧電源装置HARB-20R60(松定プレジジョン(株)製)を用いて、100MV/mの電場を印加した状態で、200℃まで5℃/minの割合で上昇し、200℃で15分間保持したあとで電圧は印加したままで室温まで徐冷し、ポーリング処理を施した。

【0250】

<接着性>

蒸着塗布した後で23℃、55%湿度下で24時間経過したサンプルの表面電極の膜付きを、JIS D0202-1988に準拠して碁盤目テープ剥離試験を行った。セロハンテープ(「CT24」,ニチパン(株)製)を用い、指の腹でフィルムに密着させた後剥離した。判定は100マス内、剥離しないマス目の数で表し、剥離しない場合を100/100、完全に剥離する場合を0/100として表した。

【0251】

<圧電特性>

上記のようにして得られた電極付の試料の両面の電極にリード線を付け、アジレントテクノロジー社製インピーダンスアナライザ4294Aを用いて、25℃雰囲気下と100℃まで加熱した状態において、厚み共振波長を用いて圧電e定数と電気機械結合係数の評価を行った。その結果を表1に示す。なお圧電e定数は、比較のPVD膜の室温で測定した時の値を100%とした相対値として示す。なお、本願において「圧電e定数」は、圧電特性を表す係数の1つであり、圧電体に電界を加えた時に発生する応力を示す。

【0252】

測定は、40Hzから110MHzまで等間隔で600点周波数掃引し、厚み共振周波数における比誘電率の値を求めた。同様に、厚み共振周波数付近の抵抗値のピーク周波数P、コンダクタンスのピーク周波数Sより電気機械結合係数を求めた。また、これらの数

10

20

30

40

50

値より圧電 e 定数を求めた。測定方法としては、電子情報技術産業協会規格 J E I T A
E M - 4 5 0 1 (旧 E M A S - 6 1 0 0) 圧電セラミック振動子の電氣的試験方法に記載
の円盤状振動子の厚みたて振動に 4 . 2 . 6 項に準拠して行った。

【 0 2 5 3 】

上記各種評価結果をまとめて表 1 に示す。

【 0 2 5 4 】

【表 1】

試料 No.	第1層							接着性	圧電e定数 (相対値)		電気機械 結合係数	備 考
	有機圧電 材料液	インライン添加液		流延後の 乾燥膜厚 (μm)	延伸 (延伸後膜厚)	熱処理 (温度／時間)	室温		100℃			
		分散液	添加量 質量%							室温	100℃	
1	A	PP-1	10	40	無し	135	72%	126%	109%	0.2	本発明	
2	A	PP-1	20	40	無し	135	82%	132%	114%	0.3	本発明	
3	A	PP-1	20	100	有り(40 μm)	135	88%	145%	114%	0.3	本発明	
4	A	PP-1	40	40	無し	135	85%	140%	113%	0.2	本発明	
5	A	PP-1	60	40	無し	135	83%	126%	105%	0.2	本発明	
6	A	PP-2	20	40	無し	145	85%	128%	116%	0.3	本発明	
7	A	PP-2	20	40	無し	125	88%	131%	118%	0.2	本発明	
8	A	PP-2	20	100	有り(40 μm)	145	87%	142%	115%	0.3	本発明	
9	A	PP-3	20	40	無し	135	78%	132%	111%	0.2	本発明	
10	A	PP-4	20	40	無し	135	78%	121%	101%	0.2	本発明	
11	B	PP-1	20	40	無し	135	85%	129%	112%	0.2	本発明	
12	B	PP-2	20	40	無し	135	28%	128%	112%	0.2	本発明	
13	B	PP-3	20	40	無し	135	32%	133%	103%	0.2	本発明	
14	A	PP-1 PP-2	20 10	40	無し	135	87%	131%	106%	0.2	本発明	
15	A	PP-1 PP-3	20 20	40	無し	135	89%	131%	133%	0.3	本発明	
16	C	PP-1	20	40	無し	135	89%	135%	125%	0.3	本発明	
17	A	—	—	40	無し	135	10%	110%	91%	0.2	比 較	
18	PVDF	—	—	100	有り(40 μm)	無し	0%	100%	68%	0.1	比 較	
19	A	比較-1	20	40	無し	135	56%	105%	73%	0.1	比 較	

PVDF : ポリビニリデンフルオライド(分子量 Mw250,000)

比較-1 : 架橋ポリスチレン粒子(100nm)の分散物

【0255】

表1に示した結果から明らかなように、本発明に係る試料の接着性、圧電特性等の性能

が比較例に比べ優れており、このことより、特に耐熱性に優れていることが分かる。

【0256】

実施例 - 3

(超音波探触子の作製と評価)

送信用圧電材料の作製

成分原料である CaCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 と TiO_2 、及び副成分原料である MnO を準備し、成分原料については、成分の最終組成が $(\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_{15}\text{O}_{15}$ となるように秤量した。次に、純水を添加し、純水中でジルコニア製メディアを入れたボールミルにて8時間混合し、十分に乾燥を行い、混合粉体を得た。得られた混合粉体を、仮成形し、空气中、800℃で2時間仮焼を行い仮焼物を作製した。次に、得られた仮焼物に純水を添加し、純水中でジルコニア製メディアを入れたボールミルにて微粉砕を行い、乾燥することにより圧電セラミックス原料粉末を作製した。微粉砕においては、微粉砕を行う時間および粉砕条件を変えることにより、それぞれ粒子径100nmの圧電セラミックス原料粉末を得た。それぞれ粒子径の異なる各圧電セラミックス原料粉末にバインダーとして純水を6質量%添加し、プレス成形して、厚み100μmの板状仮成形体とし、この板状仮成形体を真空パックした後、235MPaの圧力でプレスにより成形した。次に、上記の成形体を焼成した。最終焼結体の厚さは20μmの焼結体を得た。なお、焼成温度は、それぞれ1100℃であった。1.5×Ec(MV/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施した。

【0257】

(受信用積層振動子の作製)

実施例 - 2 で作製した No. 1 の有機圧電材料を、常法に従って、上記の送信用圧電材料の上に受信用積層振動子を積層し、かつバッキング層と音響整合層を設置し超音波探触子を試作した。

【0258】

なお、比較例として、よりなる受信用積層振動子の代わりに、ポリフッ化ビニリデンのフィルム(有機圧電体膜)のみを用いた受信用積層振動子を上記受信用積層振動子に積層した以外、上記超音波探触子と同様の探触子を作製した。次いで、上記2種の超音波探触子について受信感度と絶縁破壊強度の測定をして評価した。

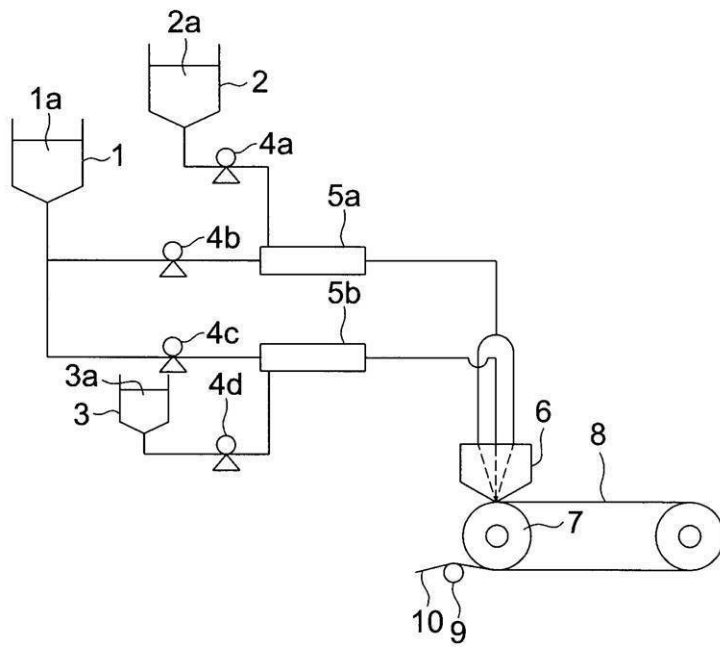
【0259】

なお、受信感度については、5MHzの基本周波数f1を発信させ、受信2次高調波f2として10MHz、3次高調波として15MHz、4次高調波として20MHzの受信相対感度を求めた。受信相対感度は、ソノラメディカルシステム社(Sonora Medical System, Inc: 2021 Miller Drive Longmont, Colorado (0501 USA))の音響強度測定システムModel 805(1~50MHz)を使用した。絶縁破壊強度の測定は、負荷電力Pを5倍にして、10時間試験した後、負荷電力を基準に戻して、相対受信感度を評価した。感度の低下が負荷試験前の1%以内のときを良、1%を超え10%未満を可、10%以上を不良として評価した。

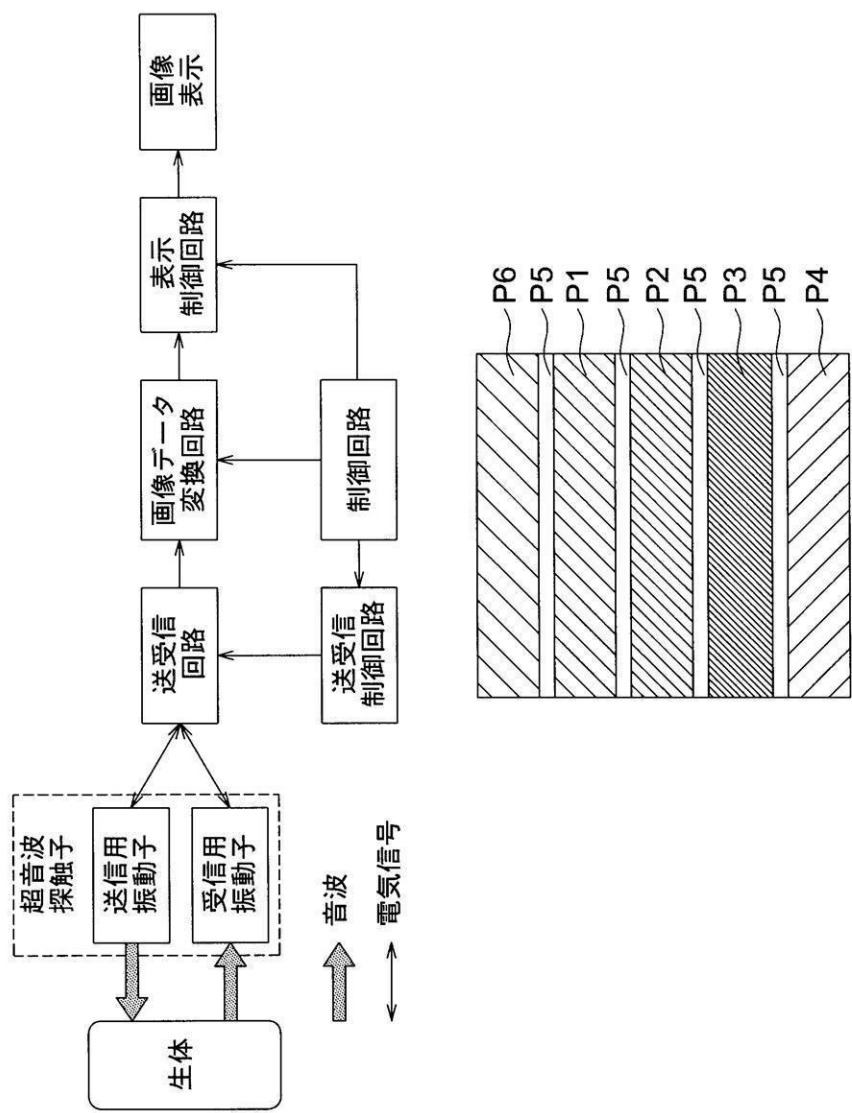
【0260】

上記評価において、本発明に係る受信用圧電(体)積層振動子を具備した探触子は、比較例に対して2倍の相対受信感度を有しており、かつ絶縁破壊強度は良好であることを確認した。すなわち、本発明の超音波受信用振動子は、図1に示したような超音波医用画像診断装置に用いる探触子にも好適に使用できることが確認された。

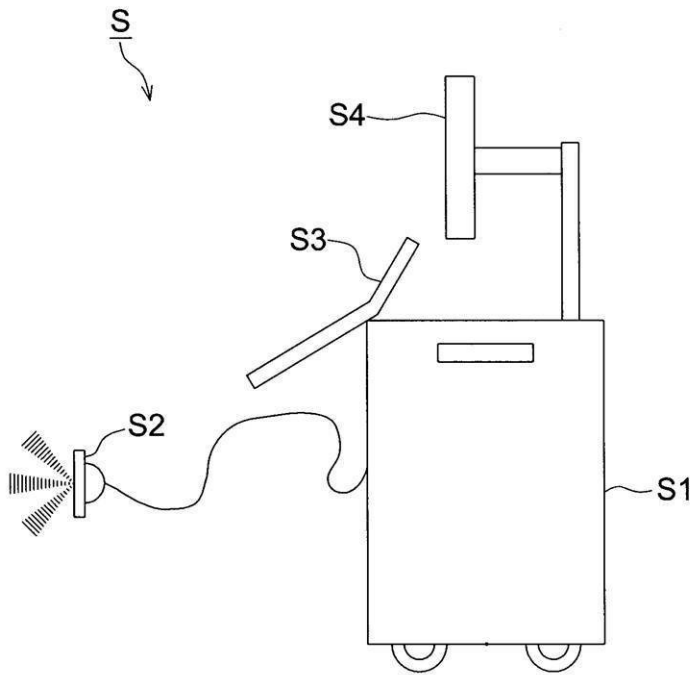
【図 1】



【 図 2 】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L41/08(2006.01)i, A61B8/00(2006.01)i, H01L41/193(2006.01)i, H01L41/26(2006.01)i, H04R17/00(2006.01)i, H04R31/00(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)

H01L41/08, A61B8/00, H01L41/193, H01L41/26, H04R17/00, H04R31/00

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

1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho

1971-2009

Toroku Jitsuyo Shinan Koho

1994-2009

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.
A	JP 2008-47693 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 28 February, 2008 (28.02.08), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-222605 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 September, 2007 (06.09.07), Full text & WO 2007/086373 A1	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

"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
02 April, 2009 (02.04.09)Date of mailing of the international search report
14 April, 2009 (14.04.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054055

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-216422 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 05 August, 1994 (05.08.94), Full text & US 5288551 A & EP 528279 A1 & DE 69215599 C	1-7
A	JP 2002-209292 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 July, 2002 (26.07.02), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-145960 A (Oji Paper Co., Ltd.), 14 June, 2007 (14.06.07), Full text (Family: none)	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 4 0 5 5													
<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））</p> <p>Int.Cl. H01L41/08(2006.01)i, A61B8/00(2006.01)i, H01L41/193(2006.01)i, H01L41/26(2006.01)i, H04R17/00(2006.01)i, H04R31/00(2006.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））</p> <p>Int.Cl. H01L41/08, A61B8/00, H01L41/193, H01L41/26, H04R17/00, H04R31/00</p>															
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 0 9 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 0 9 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 0 9 年</td> </tr> </table>				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 0 9 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年				
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 0 9 年														
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年														
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年														
<p>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）</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-47693 A（コニカミノルタエムジー株式会社）2008.02.28, 全文（ファミリーなし）</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-222605 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2007.09.06, 全文 & WO 2007/086373 A1</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 6-216422 A（呉羽化学工業株式会社）1994.08.05, 全文 & US 5288551 A & EP 528279 A1 & DE 69215599 C</td> <td>1-7</td> </tr> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2008-47693 A（コニカミノルタエムジー株式会社）2008.02.28, 全文（ファミリーなし）	1-7	A	JP 2007-222605 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2007.09.06, 全文 & WO 2007/086373 A1	1-7	A	JP 6-216422 A（呉羽化学工業株式会社）1994.08.05, 全文 & US 5288551 A & EP 528279 A1 & DE 69215599 C	1-7
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	JP 2008-47693 A（コニカミノルタエムジー株式会社）2008.02.28, 全文（ファミリーなし）	1-7													
A	JP 2007-222605 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2007.09.06, 全文 & WO 2007/086373 A1	1-7													
A	JP 6-216422 A（呉羽化学工業株式会社）1994.08.05, 全文 & US 5288551 A & EP 528279 A1 & DE 69215599 C	1-7													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>0 2 . 0 4 . 2 0 0 9</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>1 4 . 0 4 . 2 0 0 9</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（I S A / J P）</p> <p>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>河合 俊英</p> <p>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2</p>													

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 4 0 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-209292 A (松下電器産業株式会社) 2002. 07. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-145960 A (王子製紙株式会社) 2007. 06. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-7

フロンtpページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
A 6 1 B	8/00	(2006.01)	H 0 1 L	41/08	Z	
G 0 1 N	29/24	(2006.01)	H 0 1 L	41/22	Z	
			A 6 1 B	8/00		
			G 0 1 N	29/24	5 0 2	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),
EP(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,SE,SI,S
K,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,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,K
E,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,PG,PH,PL
,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項(実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机压电材料，使用该材料的超声振动器，制造该材料的方法		
公开(公告)号	JPWO2009113432A1	公开(公告)日	2011-07-21
申请号	JP2010502781	申请日	2009-03-04
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达医疗印刷器材有限公司		
[标]发明人	森田聖和		
发明人	森田 聖和		
IPC分类号	H01L41/193 H01L41/08 H01L41/26 H01L41/09 H01L41/22 A61B8/00 G01N29/24 H01L41/45		
CPC分类号	A61B8/00 A61B8/4405 A61B8/4483 B06B1/06 C08G18/3271 C08G18/3814 C08G18/7692 H01L41/193 H01L41/45 Y10T29/42 Y10T428/2982		
FI分类号	H01L41/18.102 H01L41/08.H H01L41/22.C H01L41/08.C H01L41/08.L H01L41/08.Z H01L41/22.Z A61B8/00 G01N29/24.502		
F-TERM分类号	2G047/AC13 2G047/BC13 2G047/CA01 2G047/EA05 2G047/GB02 2G047/GB32 2G047/GB36 4C601/DE08 4C601/EE03 4C601/GB02 4C601/GB03 4C601/GB41 4C601/GB45		
优先权	2008065534 2008-03-14 JP		
其他公开文献	JP5545208B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种有机压电材料，其具有优异的压电性能，特别是耐热性能。还提供了一种超声波振荡器，该超声波振荡器被用于能够以高灵敏度接收高频并且适用于谐波成像技术的超声波医疗诊断成像设备，这种振荡器的制造方法以及超声波探头。通过使用这种振荡器，方法和探针来提供超声医学诊断成像设备。有机压电材料的特征在于包含平均粒径为10μm或更小的空颗粒。