

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5633369号
(P5633369)

(45) 発行日 平成26年12月3日 (2014. 12. 3)

(24) 登録日 平成26年10月24日 (2014. 10. 24)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 41/193 (2006. 01)

H O 1 L 41/193

H O 1 L 41/09 (2006. 01)

H O 1 L 41/09

H O 1 L 41/45 (2013. 01)

H O 1 L 41/45

H O 1 L 41/314 (2013. 01)

H O 1 L 41/314

A 6 1 B 8/00 (2006. 01)

A 6 1 B 8/00

請求項の数 7 (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願2010-502782 (P2010-502782)

(86) (22) 出願日 平成21年3月4日 (2009. 3. 4)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2009/054056

(87) 国際公開番号 W02009/113433

(87) 国際公開日 平成21年9月17日 (2009. 9. 17)

審査請求日 平成23年6月8日 (2011. 6. 8)

(31) 優先権主張番号 特願2008-65541 (P2008-65541)

(32) 優先日 平成20年3月14日 (2008. 3. 14)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000001270

コニカミノルタ株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号

(74) 代理人 110001070

特許業務法人 S S I N P A T

(72) 発明者 森田 聖和

日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ

ミノルタエムジー株式会社内

審査官 佐久 聖子

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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

上層と下層を含む2層以上の膜を、ダイを用いる共流延の方法により、下層が湿潤状態にあるうちに上層を塗布するWet-on-wet塗布法により同時に積層して形成された有機圧電材料を用いて超音波振動子を形成する超音波振動子の製造方法であって、

前記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前記有機圧電材料を分極処理することを特徴とする超音波振動子の製造方法。

【請求項 2】

前記有機圧電材料を構成する有機高分子材料が、フッ化ビニリデンを主成分とする有機高分子材料、または、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有機高分子材料である請求項1に記載の超音波振動子の製造方法。

【請求項 3】

前記有機圧電材料が、平均粒径1 μm以下である微粒子を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の超音波振動子の製造方法。

【請求項 4】

前記有機圧電材料が、前記微粒子を含有する膜と、当該微粒子を含有しない膜とを有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の超音波振動子の製造方法。

【請求項 5】

前記有機圧電材料が、3層以上の膜を有し、最表面に配置される膜が微粒子を含有し、

10

20

かつ、有機圧電材料を構成する他の膜から選ばれる少なくとも１つの膜が、実質的に当該微粒子を含有していないことを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載の超音波振動子の製造方法。

【請求項６】

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項１～５のいずれか一項に記載の超音波振動子の製造方法。

【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項１～６のいずれか一項に記載の超音波振動子の製造方法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、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 KNbO_3 などの単結晶、 ZnO 、 AlN などの薄膜、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 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。

10

【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。

20

【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

30

【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、透明性、表面光沢性、接着性、及び圧電特性、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である。また、これにより超音波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】

40

【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. 2層以上の膜を塗布法により同時に積層して形成されたことを特徴とする有機圧電材料。

【0010】

2. 平均粒径が、 $1\mu\text{m}$ 以下である微粒子を含有することを特徴とする前記1に記載の有機圧電材料。

【0011】

3. 前記微粒子を含有する膜と、当該微粒子を含有しない膜とを有することを特徴とす

50

る前記 1 又は 2 に記載の有機圧電材料。

【0012】

4. 3 層以上の膜を有し、最表面に配置される膜が微粒子を含有し、かつ、有機圧電材料を構成する他の膜から選ばれる少なくとも 1 つの膜が、実質的に当該微粒子を含有していないことを特徴とする前記 1 から 3 のいずれか一項に記載の有機圧電材料。

【0013】

5. 前記 1 から 4 のいずれか一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。

【0014】

6. 前記 1 から 4 のいずれか一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。 10

【0015】

7. 前記 6 に記載の超音波振動子の製造方法であって、前記 1 から 4 のいずれか一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。

【0016】

8. 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 7 に記載の超音波振動子の製造方法。

【0017】

9. 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 から 4 のいずれか一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。 20

【0018】

10. 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 から 4 のいずれか一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。 30

【発明の効果】

【0019】

本発明の上記手段により、透明性、表面光沢性、接着性、及び圧電特性、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キ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。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【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 40

【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】

【0021】

1 有機圧電材料液タンク

1 a 有機圧電材料液

2 粒子添加液タンク

2 a 粒子添加液

3 添加剤液タンク

3 a 添加剤液 50

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

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の有機圧電材料は、2層以上の膜を塗布法により同時に積層して形成されたことを特徴とする。この特徴は、請求の範囲第1項から第10項に係る発明に共通する技術的特徴である。ここで、「2層以上の膜を塗布法により同時に積層する」とは、上層と下層を含む2層以上の層を下層が湿潤状態にあるうちに上層を塗布するWet-on-wet塗布法（特開昭62-212933、特開昭63-191315）により積層することを意味する。2層以上の膜を同時に積層することにより、下層を塗布し、一旦乾燥させてから上層を塗布するWet-on-dry塗布法に比べ、生産性が向上し、各層相互の接着性が向上して好ましい。2層以上の膜を同時に積層して有機圧電材料を形成する際に用いられる製造方法としては、共流延の方法が好ましい。「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が、同時多層流延方法を用いることが逐次多層流延方法を用いるより、接着性向上の点からより好ましい。

【0023】

本発明の実施態様としては、本発明に係る上記課題解決の観点から、有機圧電材料が、平均粒径が1μm以下である微粒子を含有する態様であることが好ましい。また、有機圧電材料が、前記微粒子を含有する膜と、当該微粒子を含有しない膜とを有する態様であることが好ましい。更には、3層以上の膜を有し、最表面に配置される膜が微粒子を含有し、かつ、有機圧電材料を構成する他の膜から選ばれる少なくとも1つの膜が、実質的に当該微粒子を含有していない態様であることが好ましい。また、当該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気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。

【0024】

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。

【0025】

10

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。

【0026】

(有機圧電材料)

本発明の有機圧電材料は、2層以上の膜を同時に積層して形成された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、微粒子や適当な他の材料と混合することもできる。

【0027】

(微粒子)

20

本発明に係る微粒子としては、無機化合物または有機化合物が挙げられる。無機化合物としては、珪素を含む化合物、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウム等が好ましく、更に好ましくは、ケイ素を含む無機化合物や酸化ジルコニウムがある。

【0028】

本発明に係る二酸化珪素の微粒子としては、例えば、アエロジルR972、R974、R812、200、300、R202、OX50、TT600(以上日本アエロジル(株)製)、MEK-ST(日産化学(株)製)、OSCAL(触媒化成(株)製)等の商品名を有する市販品が使用できる。さらに、スメクタイトとしては、ルーセントタイトSWN、SAN、STN、SEN、SPN(コープケミカル(株))、ペンナイトとしては、エスペン、C、E、W、WX、N-400、NX、NX80、NZ、NZ70、NE、NEZ、NO12S、NO12等や、オルガナイト、D、T(以上(株)ホーゲン製)等が挙げることができる。本発明に係る酸化ジルコニウムの微粒子としては、例えば、アエロジルR976及びR811(以上日本アエロジル(株)製)、QUEEN TITANIC(触媒化成(株)製)等の商品名で市販されているものが使用できる。

30

【0029】

有機化合物としては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、弗素樹脂及び等のポリマーが好ましい。中でも、アクリル樹脂およびシリコーン樹脂が好ましく用いることができる。上記記載のアクリル樹脂およびシリコーン樹脂の中でも、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、アクリル樹脂としては、樹脂微粒子、MG-151、MG-152、MG-153、MG-154、MG-251、S-1200、S-0597、S-1500、S-4100、4000(以上日本ペイント(株)製)、リオスフィア(東洋インキ(株)製)等、シリコーン樹脂としては、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240(以上東芝シリコーン(株)製)等の商品名を有する市販品が使用できる。

40

【0030】

微粒子の1次平均粒子径としては、表面の形状を制御するという観点から、1 μ m以下が好ましく、更に好ましくは、500nm以下であり、特に好ましくは、200nm以下である。微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡(倍率50万~200万倍

50

）で粒子を観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもって、1次平均粒子径とした。微粒子の、見掛比重としては、70g/リットル以上が好ましく、更に好ましくは、90～200g/リットルであり、特に好ましくは、100～200g/リットルである。見掛比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、凝集物が減少し、分極操作性は向上し圧電性が良化するため好ましい。

【0031】

1次粒子の平均径が200nm以下、見掛比重が70g/リットル以上の二酸化珪素微粒子は、例えば、気化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを1000～1200にて空気中で燃焼させることで得ることができる。また例えばアエロジル200V、アエロジルR972V（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、それらを使用することができる。本発明において、上記記載の見掛比重は二酸化珪素微粒子を一定量メスシリンダーに採り、この時の重さを測定し、下記式で算出した。

【0032】

見掛比重（g/リットル）＝二酸化珪素質量（g）÷二酸化珪素の容積（リットル）
（調製方法A）

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

【0033】

（調製方法B）

溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。別に溶剤に少量の有機圧電材料（例えばPVDF、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。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌する。これを微粒子添加液とする。微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。

【0034】

（調製方法C）

溶剤に少量の有機圧電材料（例えばPVDF、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。これに微粒子を加えて分散機で分散を行う。これを微粒子添加液とする。微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。

【0035】

調製方法Aは微粒子の分散性に優れ、調製方法Cは微粒子が再凝集しにくい点に優れている。調製方法Bは微粒子の分散性と、微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。

【0036】

（分散方法）

微粒子を溶剤などと混合して分散するときの微粒子の濃度は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、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、凝集物が現象するため好ましい。

【0037】

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PVDF、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は好ましい。

【0038】

有機圧電材料に対する微粒子の添加量は有機圧電材料100質量％に対して、微粒子は0.01～10質量％が好ましく、0.05～3質量％がさらに好ましい。

【0039】

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。二酸化珪素微粒子の分散にはメディアレス分散機が凝集物を少

10

20

30

40

50

なくすることができ好ましい。

【0040】

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、微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100m/秒以上に達するもの、伝熱速度が100kcal/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 Corporation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圧分散装置、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)製UHN-01等が挙げられる。

10

【0041】

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。

【0042】

20

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。

【0043】

具体的には、大きい双極子モーメントをもつ CF_2 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。

【0044】

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。

【0045】

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。

30

【0046】

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。

【0047】

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。

40

【0048】

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。

【0049】

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(σ_p)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 σ_p の値としては、Hansch, C. Leoらの報告(例えば、J. Med.

50

Chem. 16、1207(1973); ibid. 20、304(1977))に記載の値を用いるのが好ましい。

【0050】

例えば、 σ_p 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。

【0051】

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ナ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。

【0052】

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、 α,α -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-ジブピルモアニリン)、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、 α , α' - 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' - 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、上記ジアミノ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

10

20

30

40

50

ニル)シクロヘキサン、 α , α -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'-ジメチルビフェニル、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、イソホレ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-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-ジブロモ-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)-1H-ピロール、1-(ジp-イソシアネートフェニルメチル)-1H-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)-1H-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。

【0053】

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。

10

20

30

40

50

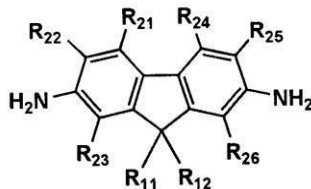
【 0 0 5 4 】

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るものであることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

【化1】

一般式(1)



10

【 0 0 5 6 】

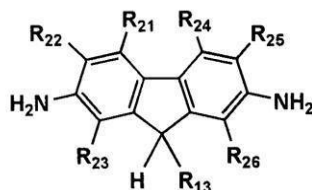
(式中、 R_{11} 及び R_{12} は、各々独立に水素原子、アルキル基、3～10員の非芳香族環基、アリール基、またはヘテロアリール基を表し、これらの基は更に置換基を有しても良い。 $R_{21} \sim R_{26}$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、電子吸引性基を表す。)

【 0 0 5 7 】

【化2】

20

一般式(2)



【 0 0 5 8 】

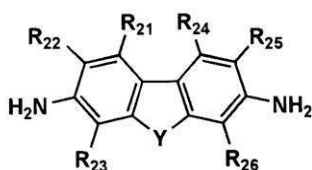
(式中、 R_{13} は、各々独立にカルボキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基を表し、これらの活性水素は、更にアルキル基、3～10員の非芳香族環基、アリール基、またはヘテロアリール基等で置換されてもよく、また、 R_{13} は、カルボニル基、スルホニル基、チオカルボニル基、スルホン基を表し、これらの置換基は、水素原子、アリール基、またはヘテロアリール基を結合する。 $R_{21} \sim R_{26}$ は上記一般式(5)の $R_{21} \sim R_{26}$ と同義の基を表す。)

30

【 0 0 5 9 】

【化3】

一般式(3)



40

【 0 0 6 0 】

(式中、Yは、各々独立にケト基、オキシム基、置換ピリデン基を表し、 $R_{21} \sim R_{26}$ 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

50

合物の誘導体を挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

《一般式 (1) で表される化合物》

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

【 0 0 6 2 】

《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

【 0 0 6 3 】

《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

【 0 0 6 4 】

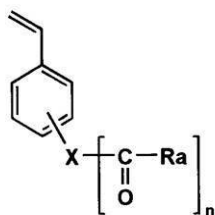
本発明においては、例えば、上記フルオレン例示化合物を脂肪族若しくは芳香族のジオール、ジアミン、ジイソシアネート、ジイソチオシアネートなどと反応させてポリウレア若しくはポリウレタン構造等を形成してから下記一般式 (4) ~ (6) で表される化合物、もしくはそれらより形成される高分子量体と混ぜて複合材料とすることもできる。

40

【 0 0 6 5 】

【化 4】

一般式(4)



10

【 0 0 6 6 】

(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。)

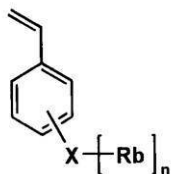
一般式 (4) で表される化合物で表される化合物としては、p - アセトキシスチレン、p - アセチルスチレン、p - ベンゾイルスチレン、p - トリフルオロアセチルスチレン、p - モノクロロアセチルスチレン、p - (パーフルオロブチリルオキシ) スチレン、p - (パーフルオロベンゾイルオキシ) スチレン、S - 4 - ビニルフェニルピリジン - 2 - カルボチオエート、及び N - (4 - ビニルフェニル) ピコリナミド、などが挙げられるがこの限りではない。

20

【 0 0 6 7 】

【化 5】

一般式(5)



30

【 0 0 6 8 】

(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。)

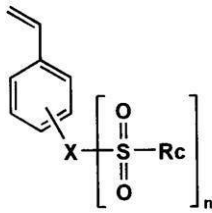
一般式 (5) で表される化合物としては、p - トリフルオロメチルスチレン、p - ジブロモメチルスチレン、p - トリフルオロメトキシスチレン、p - パーフルオロフェノキシスチレン、p - ビス (トリフルオロメチル) アミノスチレン、及び p - (1 H - イミダゾリルオキシ) スチレン、などが挙げられるがこの限りではない。

40

【 0 0 6 9 】

【化 6】

一般式(6)



【 0 0 7 0 】

(式中、Rc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。

【 0 0 7 1 】

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。

【 0 0 7 2 】

《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。

【 0 0 7 3 】

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(-NR₃CSNR₄-)、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(-OCO₂-)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。

【 0 0 7 4 】

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。

【 0 0 7 5 】

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

10

20

30

40

50

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。

【0076】

なお、「ウレア結合」は、一般式： $-NR_1CONR_2-$ で表される。又、「チオウレア結合」は、一般式： $-NR_3CSNR_4-$ で表される。

【0077】

ここで、 R_1 及び R_2 また R_3 及び R_4 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。

【0078】

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-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。

【0079】

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。

【0080】

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。

【0081】

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ネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、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。

【0082】

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。

10

【0083】

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。

20

【0084】

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。

30

【0085】

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。

【0086】

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。

【0087】

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。

40

【0088】

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。

50

【 0 0 8 9 】

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。

【 0 0 9 0 】

溶媒 : 30 mM 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 - H × 2本 (東ソー (株) 製)

カラム温度 : 40

試料濃度 : 1.0 g / L

注入量 : 40 μl

流量 : 0.5 ml / 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。

10

【 0 0 9 1 】

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。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。

20

【 0 0 9 2 】

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 0 9 3 】

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。

30

【 0 0 9 4 】

好ましい芳香族縮環構造としては、下記一般式 (ACR1) ~ (ASR4) の構造が挙げられる。

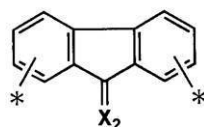
【 0 0 9 5 】

【化 7】

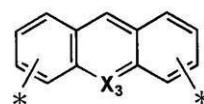
一般式(ACR1)



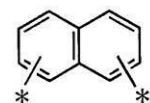
一般式(ACR2)



一般式(ACR3)



一般式(ACR4)



【 0 0 9 6 】

一般式(ACR1)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。

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

50

なお、アスタリスク (*) は、結合点を表す。

【 0 0 9 8 】

一般式 (A C R 2) において、 X_2 は、酸素原子、 $N - R_{23}$ 、 $C - R_{24}$ を表し、 R_{23} としては、水素原子、ヒドロキシル基、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ル基又はアルコキシ基である。 R_{24} 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。

【 0 0 9 9 】

なお、アスタリスク (*) は、結合点を表す。

【 0 1 0 0 】

一般式 (A C R 3) において、 X_3 は、窒素原子又は $N + - R_{33}$ を表し、 R_{33} は、アルキル基又はアリール基を表す。 X_3 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、 $Cl -$ 、 $Br -$ 、 $I -$ 、 $BF_4 -$ 等が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

なお、アスタリスク (*) は、結合点を表す。

【 0 1 0 2 】

一般式 (A C R 4) において、アスタリスク (*) は、結合点を表す。

【 0 1 0 3 】

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、セリナゾリル基、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、ヘキサナミド基、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、カルボキシル基、ヒドロキシル基等を挙げることができる。又これらの

10

20

30

40

50

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。

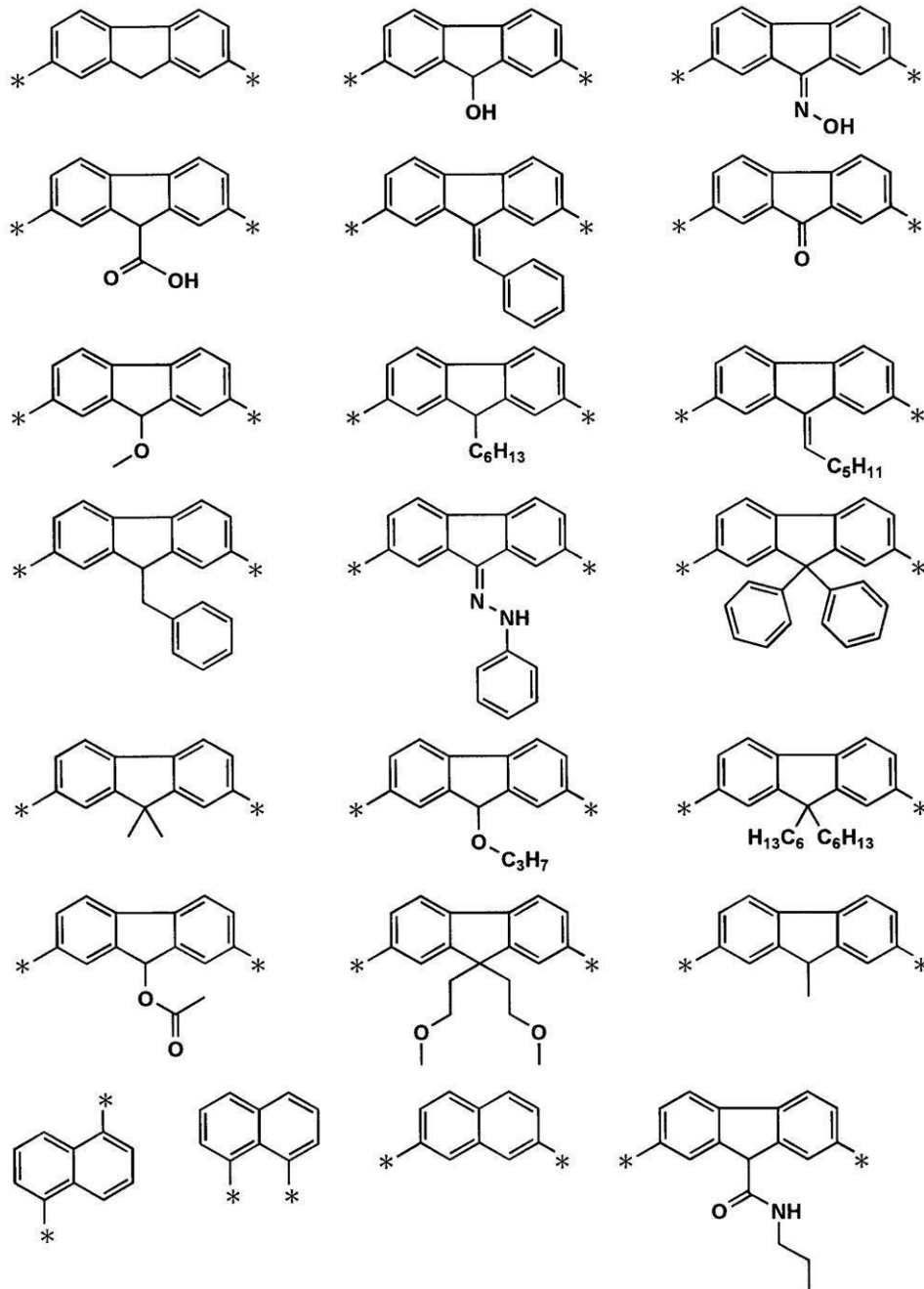
【 0 1 0 4 】

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

【 0 1 0 5 】

【 化 8 】

芳香族縮環構造の具体例



【 0 1 0 6 】

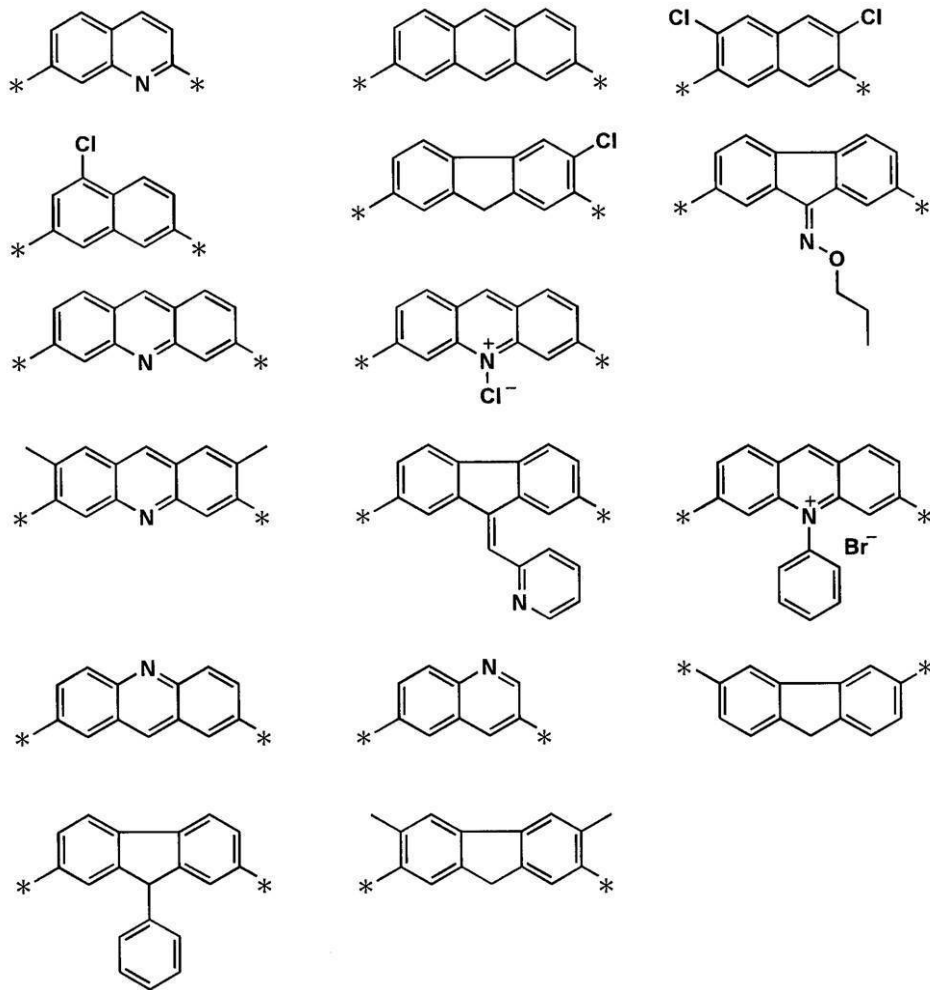
10

20

30

40

【化 9】



10

20

【 0 1 0 7 】

《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。

【 0 1 0 8 】

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。

30

40

【 0 1 0 9 】

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 - 1 1 5 8 4 1 号公報に記載の方法で、ジアミンを形成させても良い。

【 0 1 1 0 】

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

50

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。

【0111】

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。

【0112】

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

【0113】

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ってもよく、初期に低温で行いその後、温度上げてよい。

【0114】

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

【0115】

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-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[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

【0116】

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。

【0117】

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

【0118】

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。

【0119】

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

50

る。

【 0 1 2 0 】

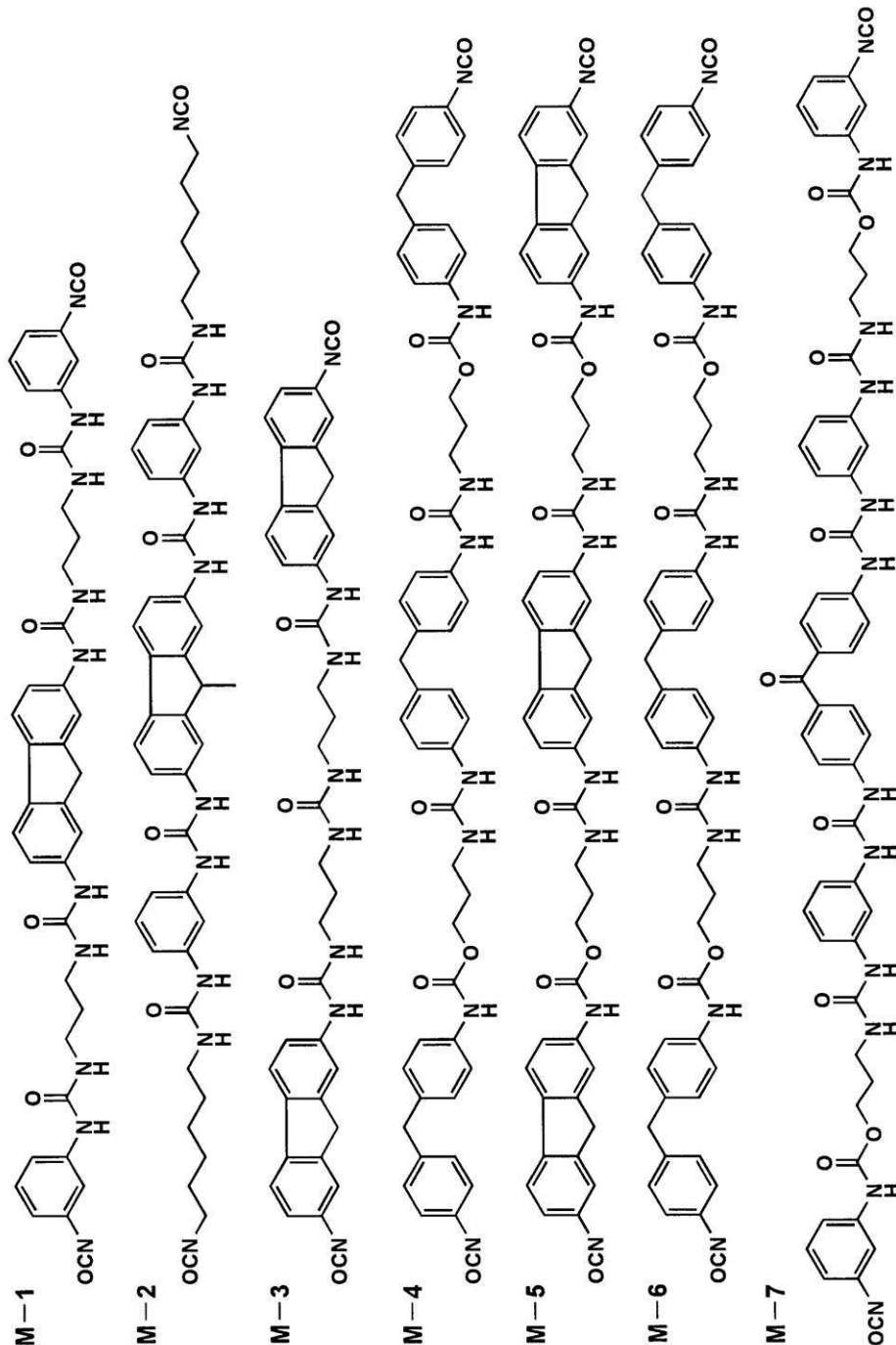
又、「貧溶媒」とは、マクロモノマーが溶解しない溶媒であれば、如何なる溶媒でも構わないが、シクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類を挙げることができる。

【 0 1 2 1 】

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。

【 0 1 2 2 】

【 化 1 0 】



10

20

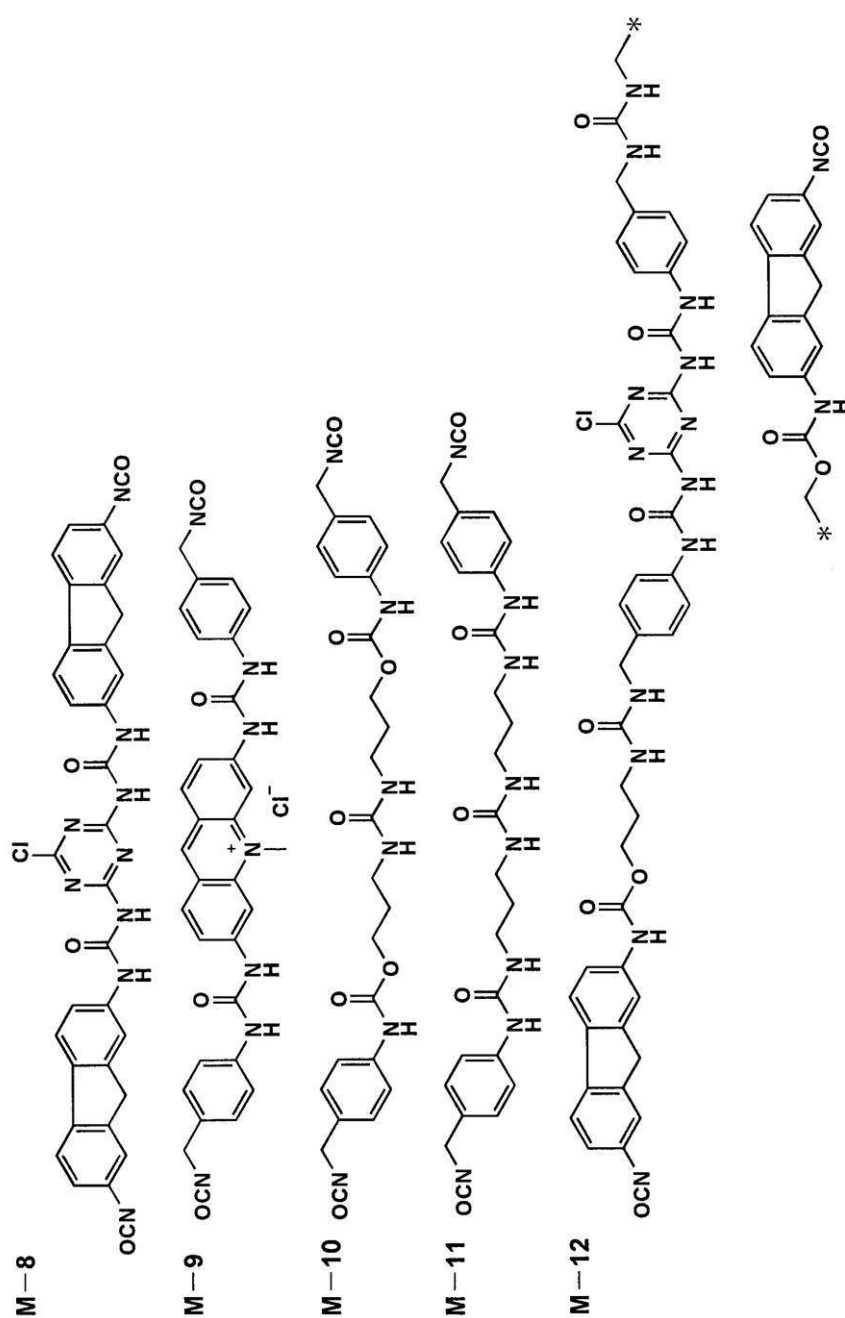
30

40

50

【 0 1 2 3 】

【 化 1 1 】



10

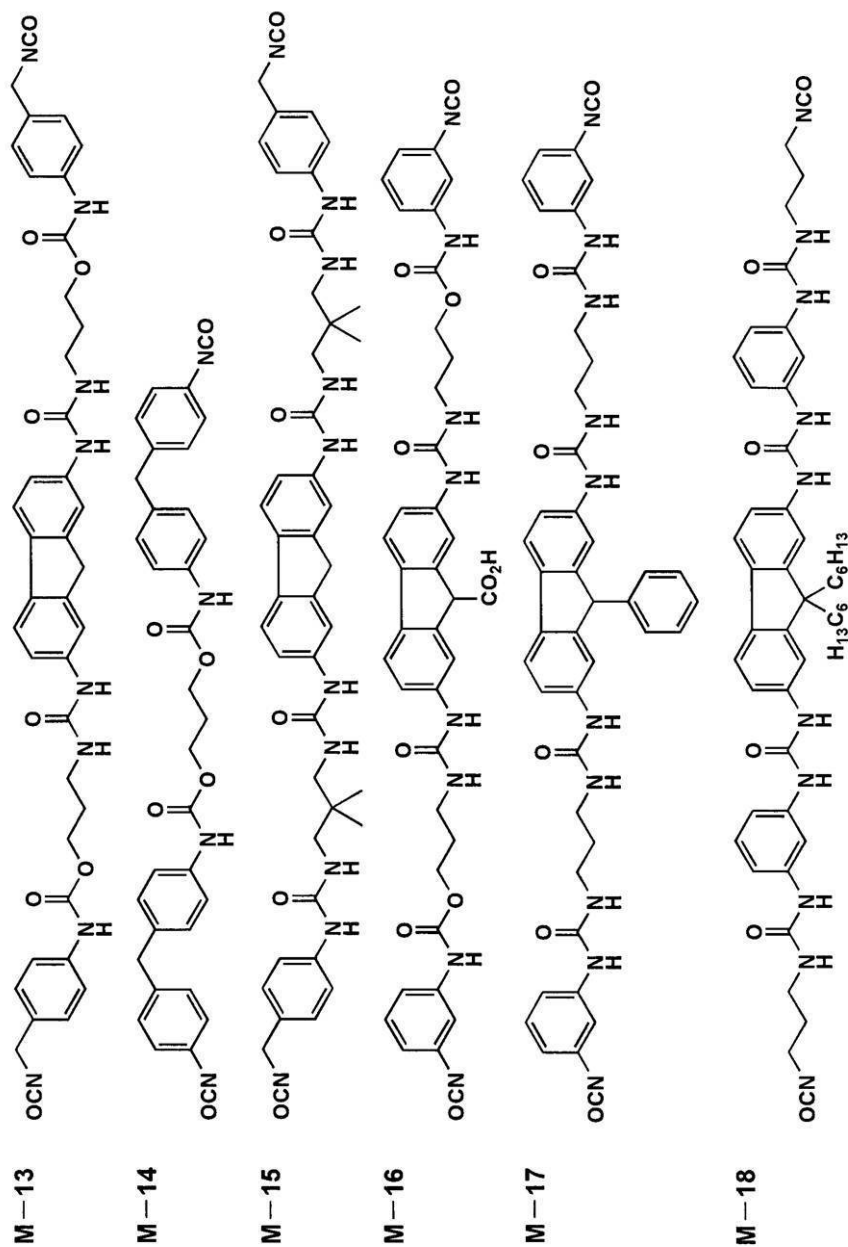
20

30

【 0 1 2 4 】

40

【化 1 2】



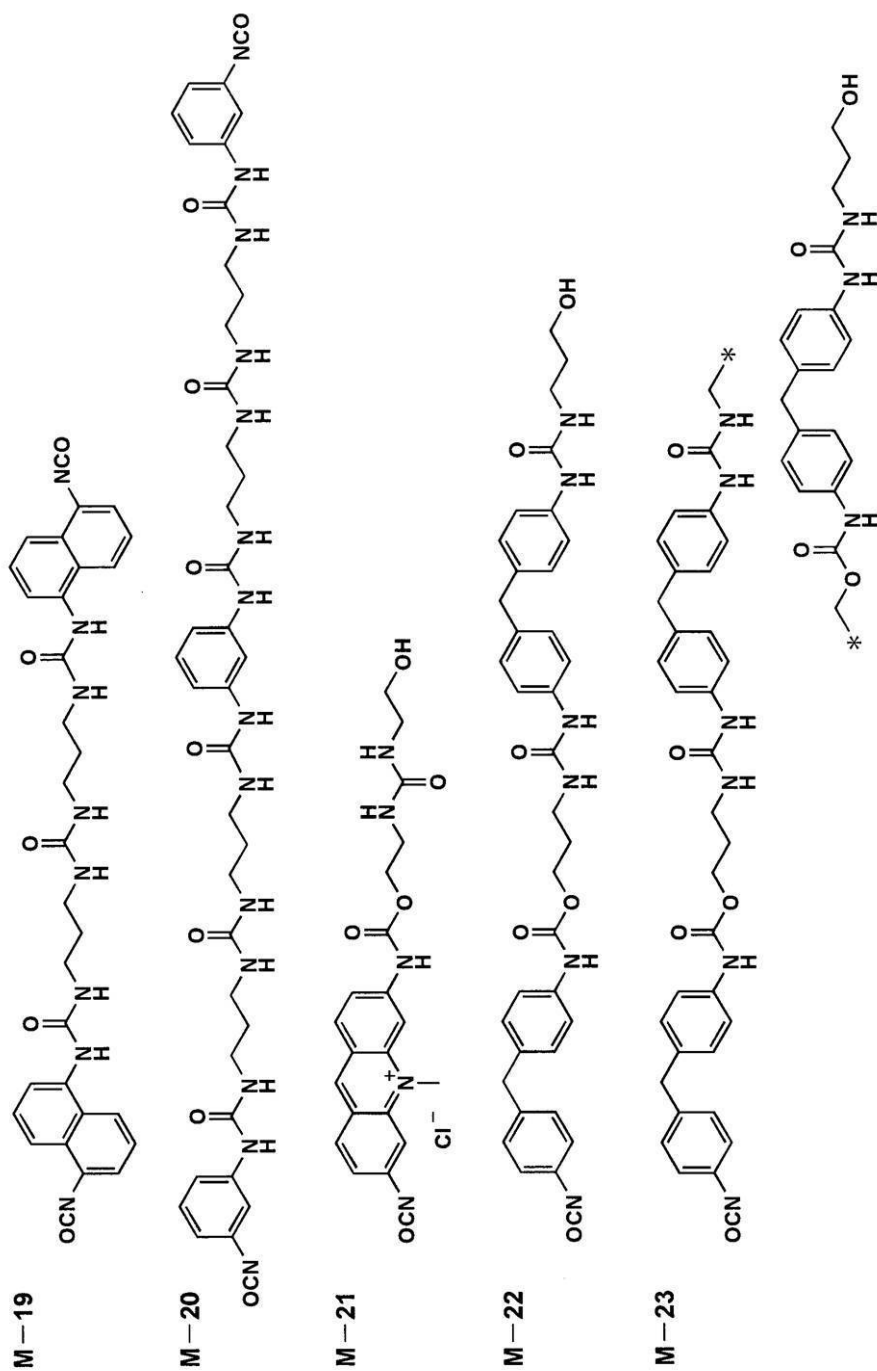
10

20

30

【 0 1 2 5】

【化 1 3】



【 0 1 2 6 】

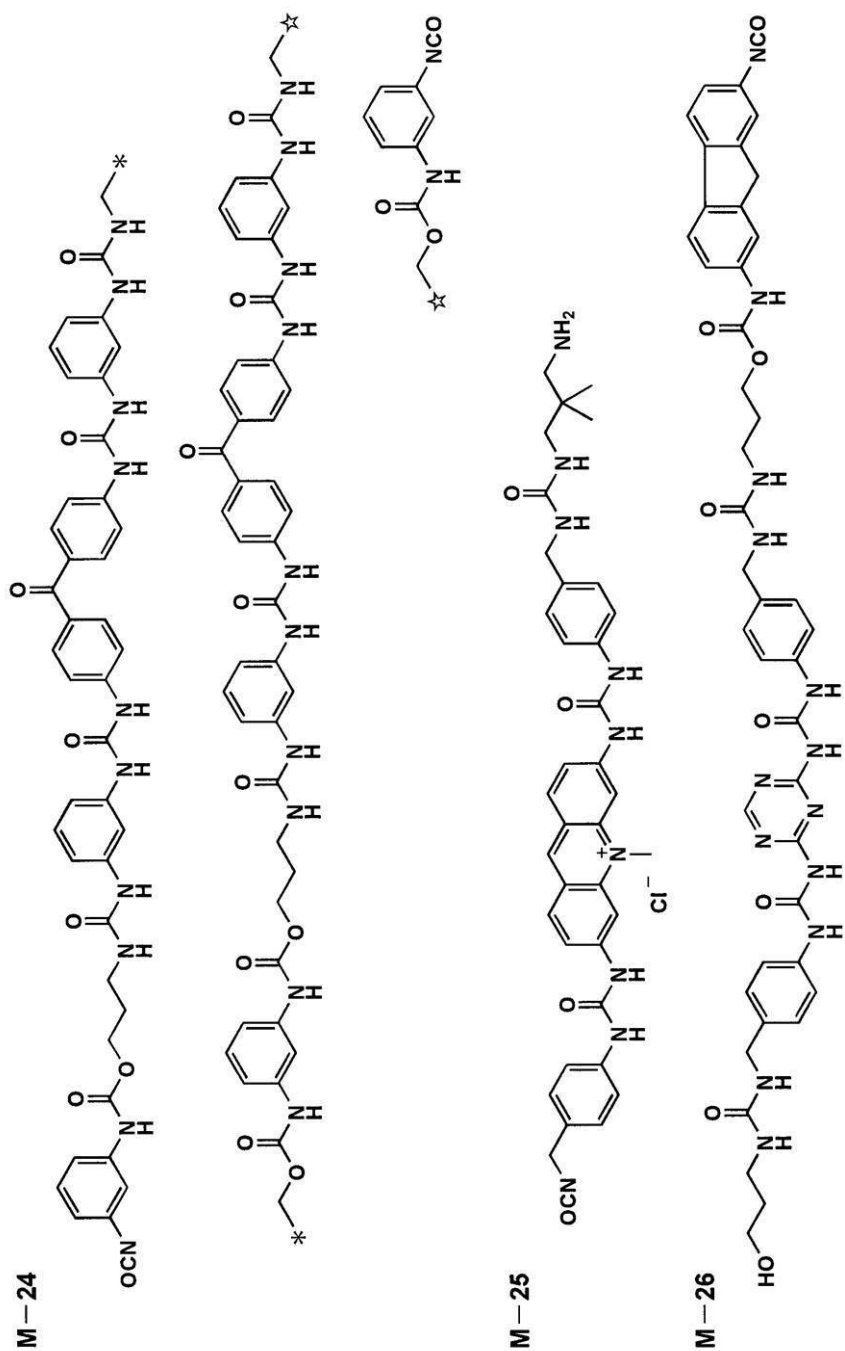
10

20

30

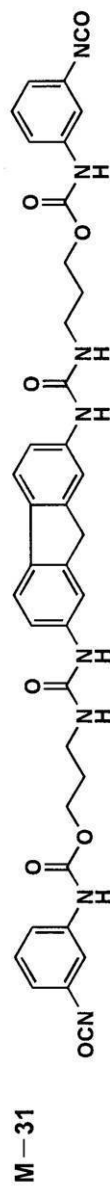
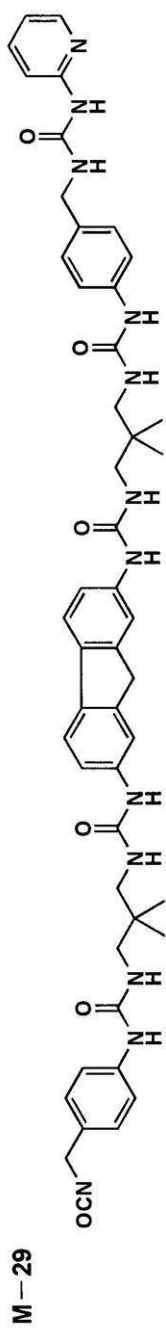
40

【化 1 4】



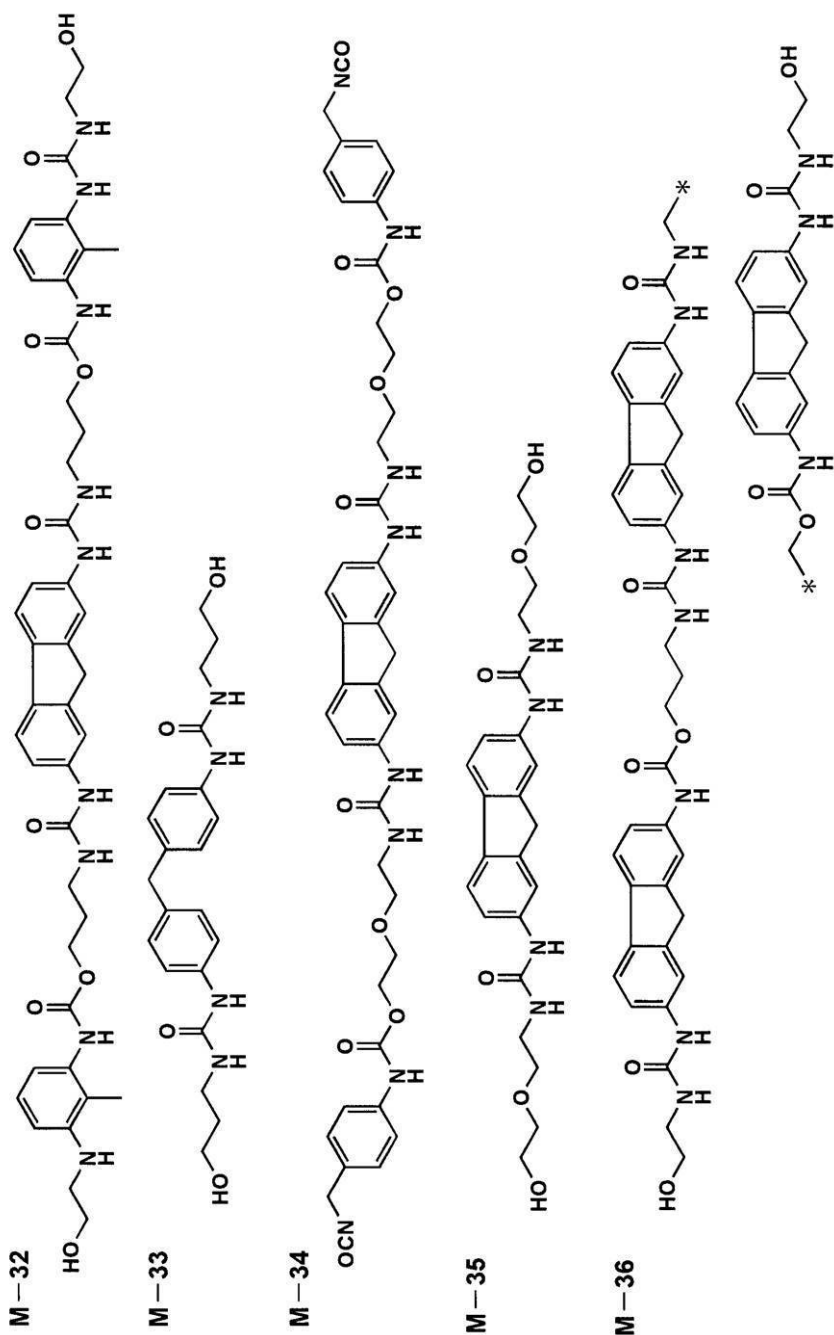
【 0 1 2 7 】

10



40

【化 1 6】



10

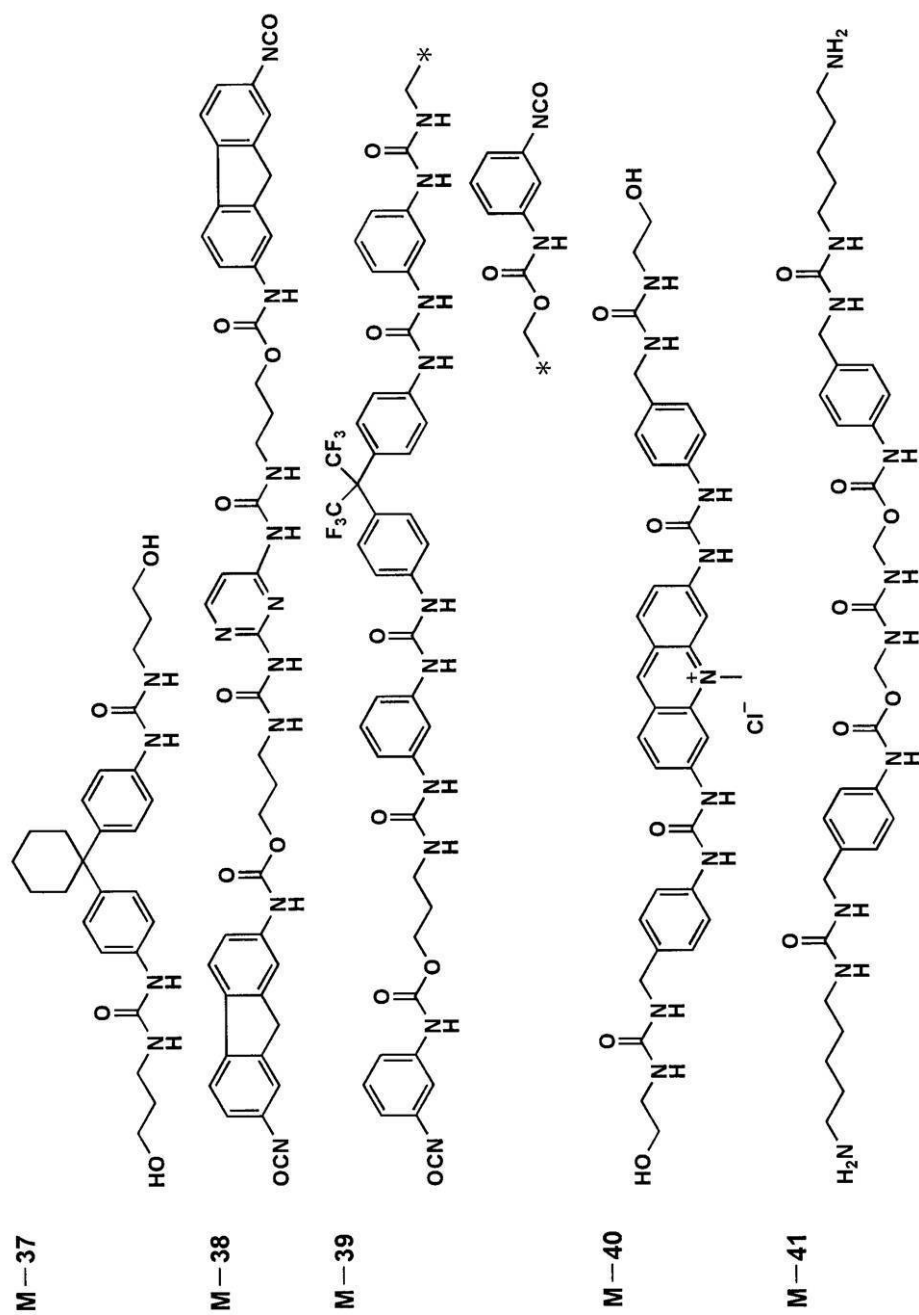
20

30

【 0 1 2 9】

40

【化 1 7】



【 0 1 3 0 】

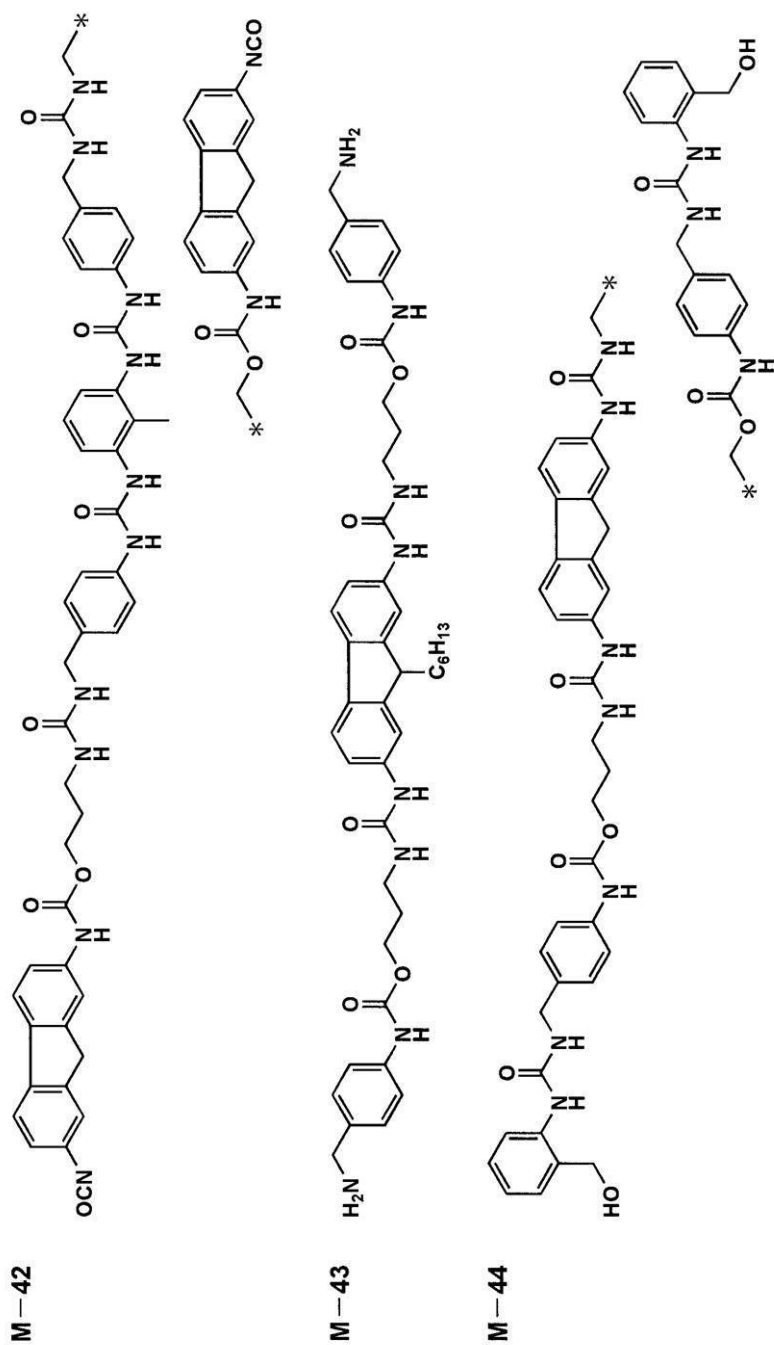
10

20

30

40

【化 1 8】



10

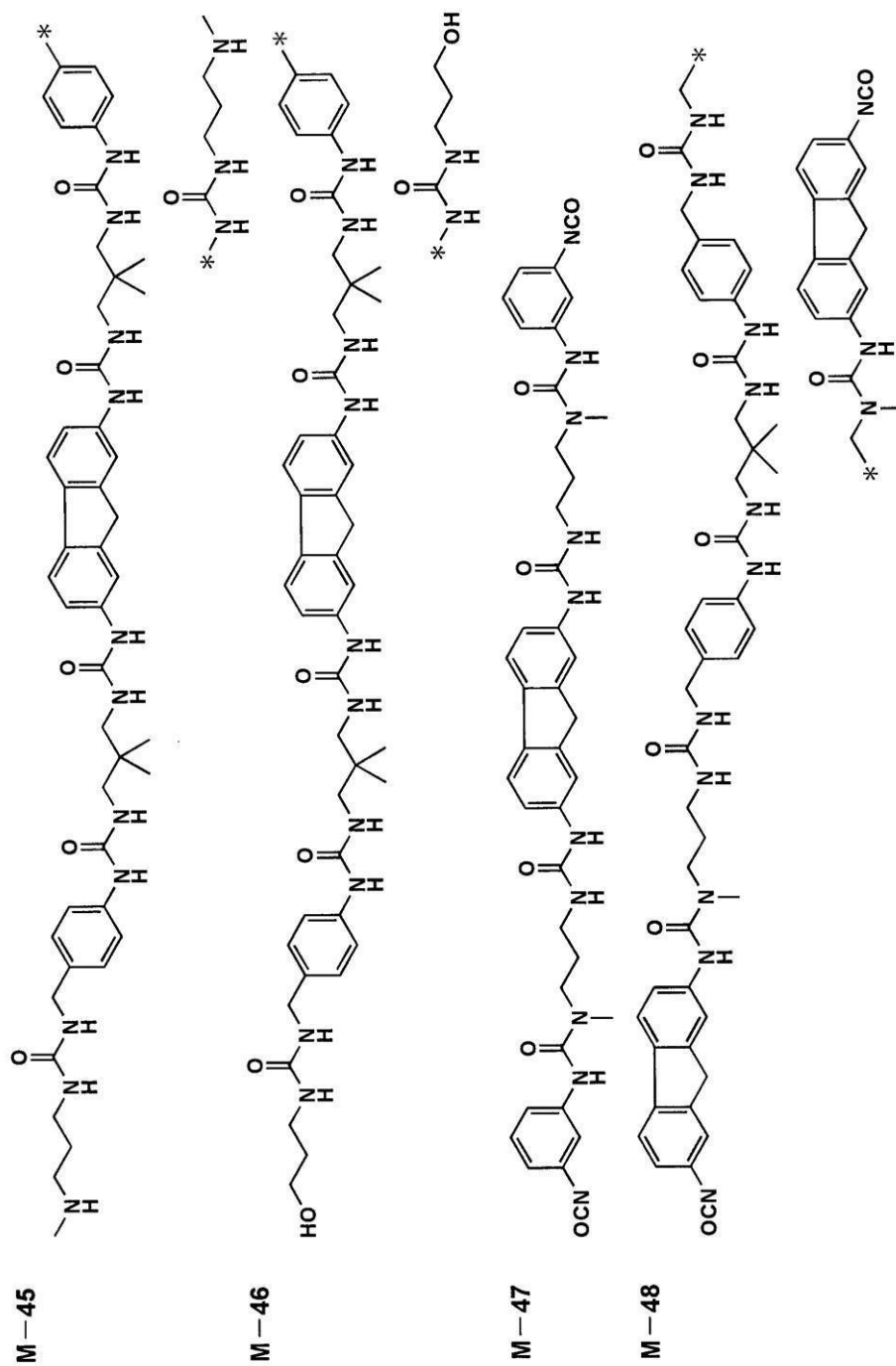
20

30

【 0 1 3 1】

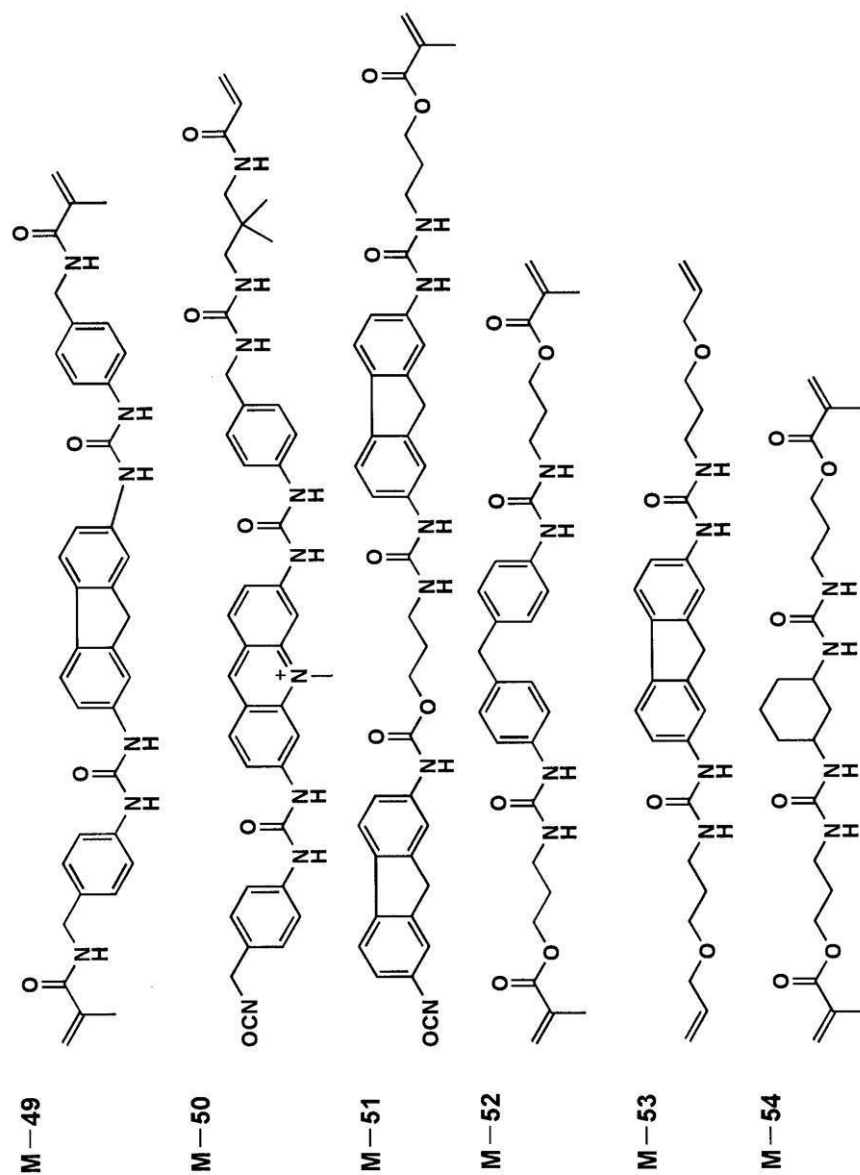
40

【化 1 9】



【 0 1 3 2 】

【化 2 0】



10

20

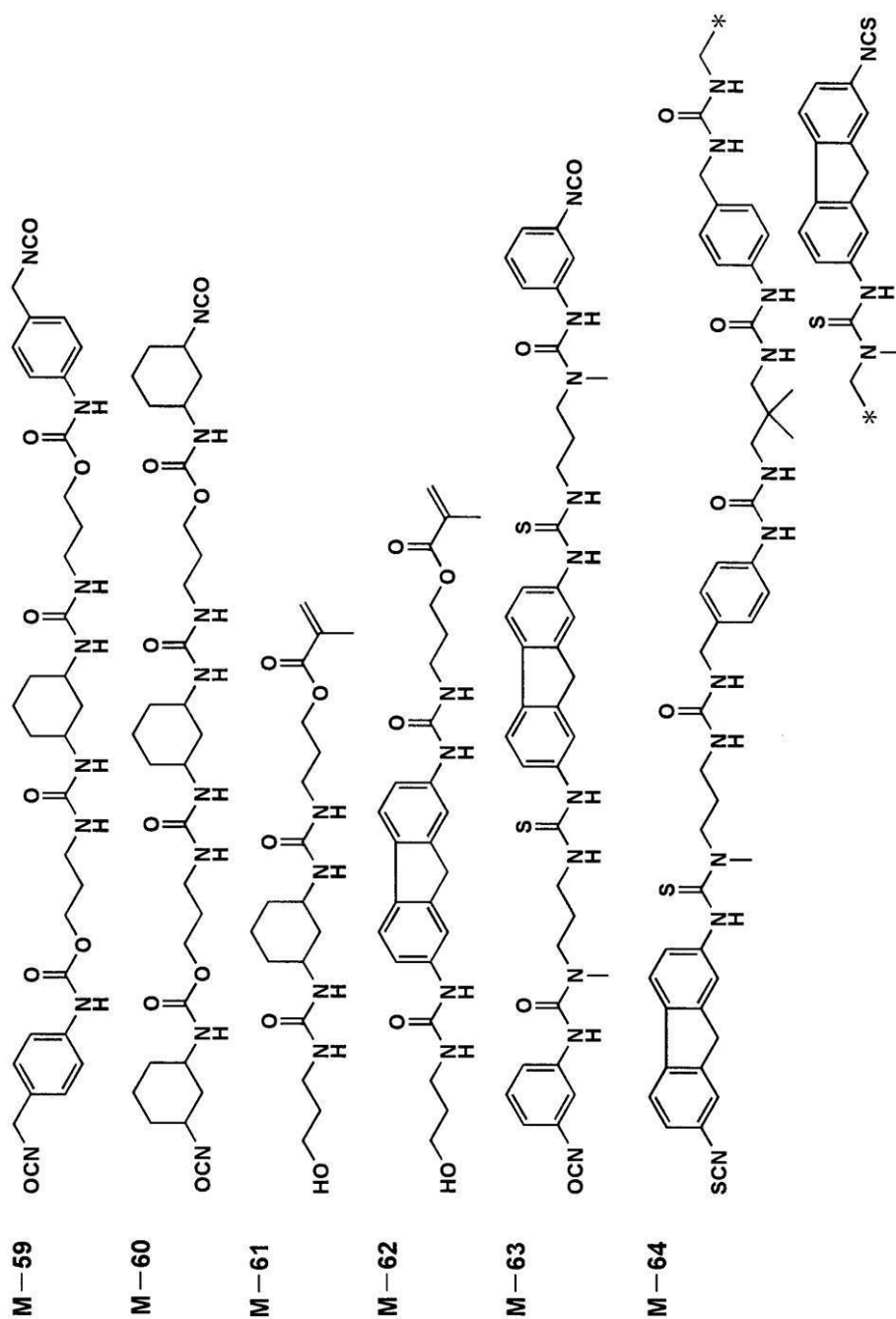
30

【 0 1 3 3 】

【 0 1 3 4 】



【化 2 2】

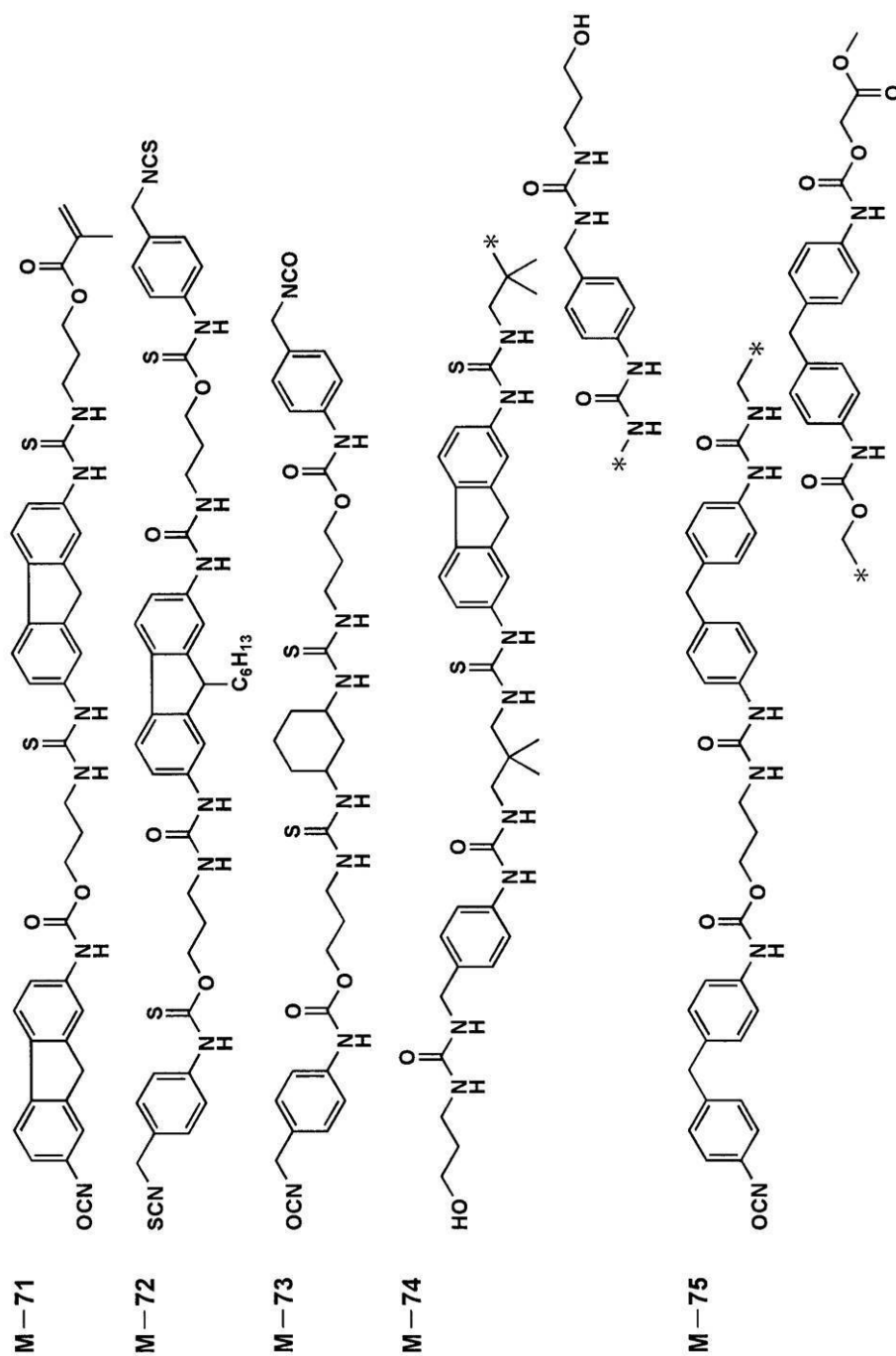


【 0 1 3 5 】

【 0 1 3 6 】

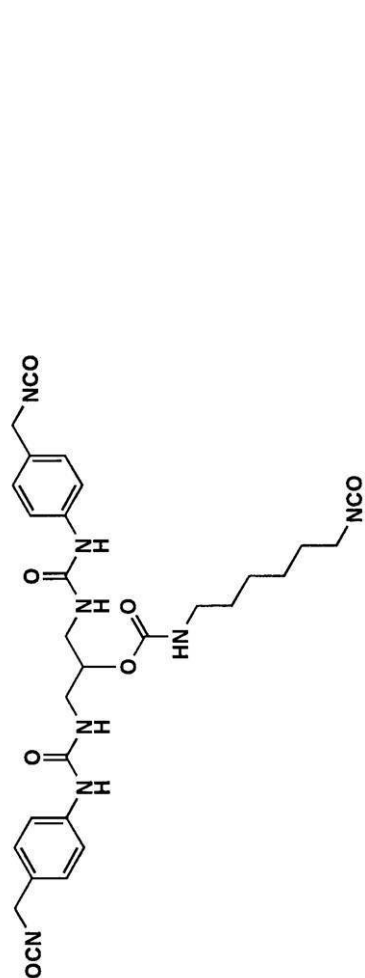


【化 2 4】

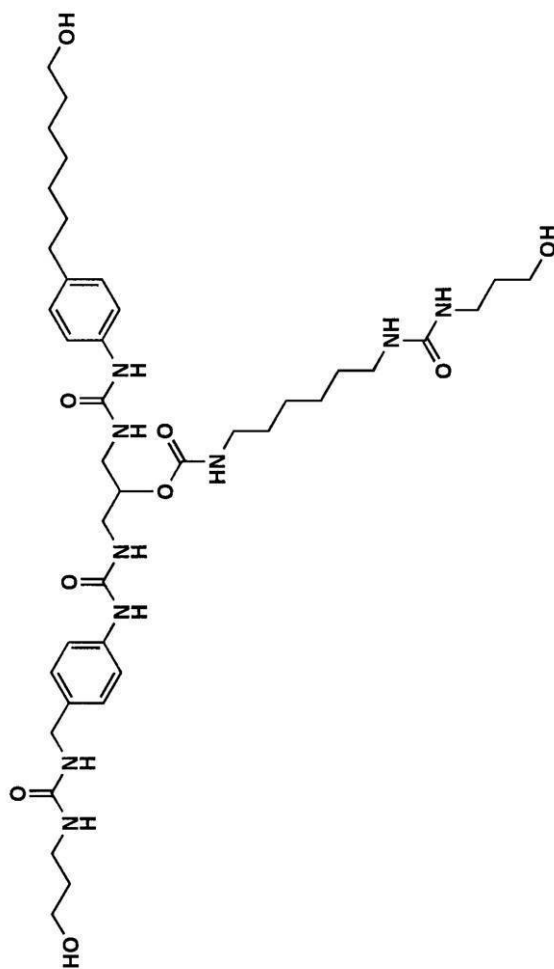


【 0 1 3 7 】

【化 2 5】



M-76



M-77

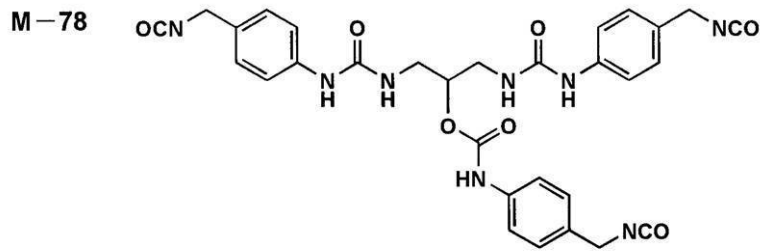
10

20

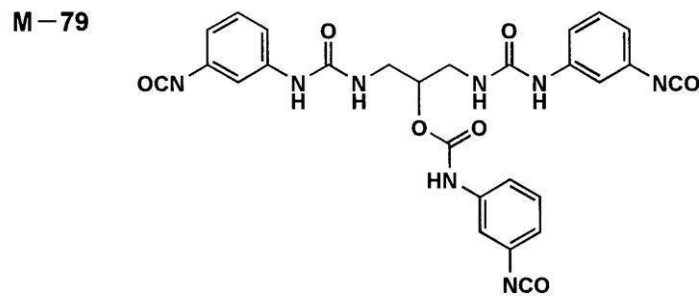
30

【 0 1 3 8 】

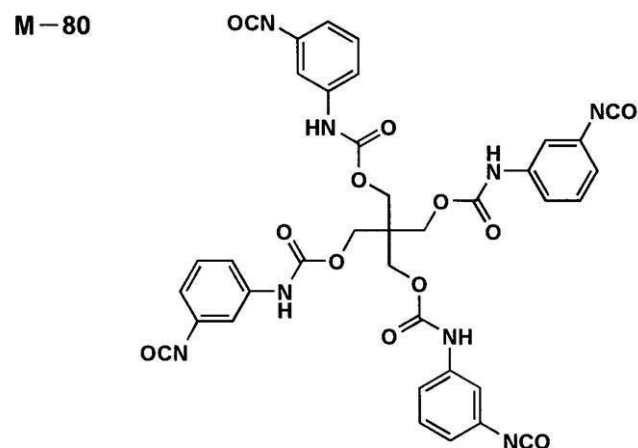
【化 26】



10



20



30

【0139】

《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 85.27gをTHF 850mlに溶解し、0 で2-クロロ-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン 5.0gをTHF 50ml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20.0g得た。1H-NMRにより、目的物であることを確認した。

40

【0140】

〔合成例2：マクロモノマー（M-15）の合成〕

ジエチルアミン40gとTHF 50mlを混合し、THF 50mlに溶解した9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネート 20g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。

【0141】

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

50

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。

【0142】

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 7 g をジメチルスルホキシド 70 ml 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 30 ml 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) 3 g 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 6.5 g 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。

10

【0143】

〔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 5.0 g を THF 50 ml に溶解し、0 で THF 30 ml に溶解した 3 - アミノプロパノール 3.2 g 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。

【0144】

1, 3 - フェニレンジイソシアネート 13.0 g を THF 65 ml 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 12.5 g 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。

20

【0145】

〔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 5.0 g を THF 50 ml に溶解し、室温で THF 30 ml に溶解した 2 - (2 - アミノエトキシ) エタノール 10.0 g 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 9.2 g 得た。1H - NMR により、目的物であることを確認した。

30

【0146】

《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。

【0147】

(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、本発明に係る微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。

40

【0148】

本発明においては、微粒子を含有する有機圧電材料液 A と当該微粒子を含有しない有機圧電材料液 B を共流延し、且つ、当該有機圧電材料液 A が流延用支持体に直接接するように流延する態様の製造方法であることが好ましい。

【0149】

以下、この流延による方法について説明をする。

【0150】

(製造工程)

50

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。

【 0 1 5 1 】

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 1 a が投入されており、微粒子添加液タンク 2 には、微粒子添加液 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、微粒子添加液 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 と微粒子添加液 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。

【 0 1 5 2 】

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 と微粒子添加液 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。

【 0 1 5 3 】

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、微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。

【 0 1 5 4 】

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。

【 0 1 5 5 】

「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。

【 0 1 5 6 】

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。

【 0 1 5 7 】

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。

【 0 1 5 8 】

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ア樹脂では貧溶剤となってしまう。

【 0 1 5 9 】

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フォルムアミド、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。

【 0 1 6 0 】

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

10

20

30

40

50

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。

【0161】

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。

10

【0162】

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。

【0163】

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。

【0164】

20

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微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、微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。

【0165】

30

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。

【0166】

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

40

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。

【0167】

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。

【0168】

50

本願においては、残留溶媒量は下記式で定義される。

【0169】

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。

【0170】

支持体と有機圧電材料を剥離する際の剥離張力は、通常20～25kg/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～17kg/mで剥離することが好ましく、更に好ましくは、最低張力～14kg/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。

10

【0171】

乾燥工程では一般にロール懸垂方式か、ピンテー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、ピンテー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。

20

【0172】

(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、熔融法、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。

【0173】

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。

【0174】

溶液重合塗布法的具体的方法・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。

30

【0175】

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。

【0176】

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。

40

【0177】

(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。

【0178】

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

50

極からなる装置を使用して処理することができる。

【0179】

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。

【0180】

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。

【0181】

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。

【0182】

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。

【0183】

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。

【0184】

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 $m_w [\text{kg}]$ 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。

【0185】

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

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。

【0186】

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 $m_w [\text{kg}]$ 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。

【0187】

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。

【0188】

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、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。

【0189】

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。

【0190】

10

20

30

40

50

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1～20kV、電流としては1～80mA、電極間距離としては、0.5～10cmが好ましく、印加電界は、0.5～2.0MV/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。

【0191】

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。

【0192】

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。

10

【0193】

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。

【0194】

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。

20

【0195】

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。

【0196】

(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。

30

【0197】

(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。

40

【0198】

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。

【0199】

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

50

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。

【0200】

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。

【0201】

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。

10

【0202】

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、 CF_2 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。

【0203】

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。

【0204】

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。

20

【0205】

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。

30

【0206】

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。

【0207】

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。

40

【0208】

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。

【0209】

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。

【0210】

無機材料としては、水晶、ニオブ酸リチウム（ LiNbO_3 ）、ニオブ酸タンタル酸力

50

リウム $[K(Ta, Nb)O_3]$ 、チタン酸バリウム $(BaTiO_3)$ 、タンタル酸リチウム $(LiTaO_3)$ 、又はチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 、チタン酸ストロンチウム $(SrTiO_3)$ 、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 $Pb(Zr_{1-n}Ti_n)O_3$ ($0.47 \leq n \leq 1$)が好ましい。

【0211】

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。

10

【0212】

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 $0.02 \sim 1.0 \mu m$ 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 $1 \sim 10 \mu m$ 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。

【0213】

20

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。

【0214】

（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。

【0215】

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。

30

【0216】

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。

【0217】

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。

【0218】

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、 $40 \sim 150 \mu m$ であることが好ましい。

40

【0219】

なお、当該探触子には、バッキング層、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。

【0220】

50

(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とができる。

【0221】

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。

10

【0222】

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。

【0223】

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。

20

【0224】

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。

【0225】

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】

【0226】

30

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。

【0227】

実施例1

(微粒子分散液Aの調製)

アエロジル200V(日本アエロジル(株)製) 10%

(一次粒子の平均径12nm)

ジメチルホルムアミド 90%

上記組成物をディゾルバで30分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。分散後の液濁度は93ppmであった。上記の液濁度は、T-2600DA(東京電色工業(株)製)を使用して測定した。

40

【0228】

(微粒子分散液Bの調製)

アエロジルR972V(日本アエロジル(株)製) 10%

(一次粒子の平均径16nm)

ジメチルホルムアミド 90%

上記組成物をディゾルバで30分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。分散後の液濁度は112ppmであった。

【0229】

50

(微粒子分散液 C の調製)

ルーセントタイト STN (コープケミカル (株) 製) 10%

(1 次粒子の平均粒径 50 nm)

ジメチルホルムアミド 90%

上記組成物をディゾルバで 30 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。
分散後の液濁度は 65 ppm であった。

【0230】

(微粒子分散液 D の調製)

MG-151 (日本ペイント (株) 製) 10%

(1 次粒径の平均粒径 80 nm)

メチルエチルケトン 90%

上記組成物をディゾルバで 30 分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散を行った。
分散後の液濁度は 302 ppm であった。

【0231】

(添加液 A の作製)

PVDF-3FE 6% メチルエチルケトン 140% 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。これに微粒子分散液 A 10% を攪拌しながら加えて、さらに 30 分間攪拌した後、濾過し、添加液 A を調製した。

【0232】

同様に、微粒子分散液 B、微粒子分散液 C、粒子分散液 D より、それぞれ添加液 B、添加液 C、添加液 D を調製した。

【0233】

なお、使用した PVDF の分子量は下記条件での GPC 測定の結果、重量平均分子量で 100,000、 M_n/M_w で 2.6 であった。

【0234】

溶媒 : 30 mL LiBr in N-メチルピロリドン

装置 : HLC-8220 GPC (東ソー (株) 製)

カラム : TSK Gel Super AWM-H × 2 本 (東ソー (株) 製)

カラム温度 : 40

試料濃度 : 1.0 g/L

注入量 : 40 μ l

流量 : 0.5 mL/min

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

【0235】

(有機圧電材料液 A の作製)

PVDF-3FE 100% メチルエチルケトン 400% 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。

【0236】

(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-31 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-35 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 B を調製した。

【0237】

なお、前記条件にて GPC で分子量を測定した結果、重量平均分子量が 34,000、 M_w/M_n が 4.3 であった。

【0238】

(有機圧電材料液 C の作製)

10

20

30

40

50

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。

【 0 2 3 9 】

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 23,000、 M_w / M_n が 3.6 であった。

【 0 2 4 0 】

(有機圧電材料の作製)

有機圧電材料液 A 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、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で共流延液を温度 33℃、1500 mm 幅でステンレス製の流延ベルト上に下から第 1 層、第 2 層、第 3 層の順になるように均一に流延した。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 13 kg/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 700 mm 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、500 mm 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。

【 0 2 4 1 】

また、試料 - 6 の作製において、第 1 層、第 2 層、第 3 層の有機圧電材料液として A に代えて C を用いたこと以外は同様にして試料 - 14 を作製した。試料 - 1 の作製において Wet-on-dry 塗布法を使用し、第 1 層を塗布後、乾燥させてから、第 2 層を塗布、乾燥させたこと以外は試料 - 1 と同様にして試料 - 15 を作製した。試料 - 6 の作製において Wet-on-dry 塗布法を使用し、第 1 層を塗布後、乾燥させてから、第 2 層を塗布、乾燥させ、次に第 3 層を塗布、乾燥させたこと以外は試料 - 6 と同様にして試料 - 16 を作製した。

【 0 2 4 2 】

< ヘイズ >

試料を JIS K7136:2000 に準拠して、ヘイズメーター (「NDH2000」, 日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した。

【 0 2 4 3 】

< 表面光沢 >

JIS Z 8741 に準拠して、ハンディ型光沢計 (「PG-1M」, 日本電色工業株式会社製) を用いて測定した。このとき、の光の入射角を 60° に設定した。

【 0 2 4 4 】

表 1 から、比較の試料に比べて、本発明の試料は、ヘイズが低くかつ光沢度が低下していることから、粒子が均一に混合され、表面状態が良好になっていることがわかる。

【 0 2 4 5 】

実施例 2

実施例 1 で得られた試料の両面に表面抵抗が 1 Ω 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、0.1 Hz 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 50 MV/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。

【 0 2 4 6 】

なお、有機圧電材料 B を用いた試料は、高圧電源装置 HARB-20R60 (松定プレシジョン (株) 製) を用いて、100 MV/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。

【0247】

< 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」,ニチバン(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マスの内、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。

【0248】

< 圧電性 >

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。

【0249】

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JEITA EM-4501(旧EMAS-6100)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。

【0250】

上記各種評価結果をまとめて表1及び表2に示す。

【0251】

10

20

【表 1】

試料 No.	第1層				第2層				第3層				積層 構成	考 備
	有機 圧電 材料液	インライン添加液		流延後の 乾燥膜厚 (μm)	有機 圧電 材料液	インライン添加液		流延後の 乾燥膜厚 (μm)	有機 圧電 材料液	インライン添加液		流延後の 乾燥膜厚 (μm)		
		インライン 添加液	添加量 質量%			インライン 添加液	添加量 質量%			インライン 添加液	添加量 質量%			
1	A	—	—	30	A	添加液 A	20	10	—	—	—	—	2層	本発明
2	A	添加液 A	10	30	A	添加液 A	20	10	—	—	—	—	2層	本発明
3	A	添加液 A	20	10	—	—	—	30	—	—	—	—	2層	本発明
4	A	—	—	30	A	添加液 B	20	10	—	—	—	—	2層	本発明
5	A	—	—	30	A	添加液 C	20	10	—	—	—	—	2層	本発明
6	A	添加液 C	20	10	A	—	—	30	A	添加液 C	20	10	3層	本発明
7	A	—	—	30	A	添加液 D	20	10	—	—	—	—	2層	本発明
8	A	添加液 D	20	10	A	—	—	30	—	—	—	—	2層	本発明
9	A	—	—	20	A	添加液 A	20	10	A	添加液 A	20	10	3層	本発明
10	B	—	—	20	B	分散液 A	20	10	B	分散液 A	20	10	3層	本発明
11	A	—	—	20	A	—	—	10	A	—	—	10	3層	本発明
12	A	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	単層	比較
13	PVDF												単層	比較
14	C	微粒子 分散液 C	20	10	C	—	—	30	C	微粒子 分散液 C	20	10	3層	本発明
15	A	—	—	30	A	添加液 A	20	10	—	—	—	—	2層	比較
16	A	添加液 C	20	10	A	—	—	30	A	添加液 C	20	10	3層	比較

PVDF：ポリビニリデンフルオライド(分子量 Mw250,000)

PVDF：ポリビニリデンフルオリド(分子量 Mw250,000)

【表 2】

試料 No.	ヘイズ	光沢度		圧電定数(相対値)		電気機械結合係数 室温	接着性	備 考
		A 面	B 面	室温	100℃			
1	4.3	105	113	132%	111%	0.2	95/100	本発明
2	4.4	103	105	134%	113%	0.2	100/100	本発明
3	4.2	108	105	129%	112%	0.2	95/100	本発明
4	4.3	105	113	143%	112%	0.2	95/100	本発明
5	4.5	113	110	133%	103%	0.2	95/100	本発明
6	4.6	103	105	131%	106%	0.2	100/100	本発明
7	4.5	115	120	145%	133%	0.3	95/100	本発明
8	4.2	121	125	153%	138%	0.3	95/100	本発明
9	4.6	114	116	135%	115%	0.3	100/100	本発明
10	4.2	116	115	155%	151%	0.3	100/100	本発明
11	4.3	115	117	128%	108%	0.2	90/100	本発明
12	4.3	120	124	121%	101%	0.2	70/100	比 較
13	2.4	95	110	100%	68%	0.1	70/100	比 較
14	4.3	103	105	135%	114%	0.3	98/100	本発明
15	4.3	102	110	118%	99%	0.1	70/100	比 較
16	4.6	100	101	115%	96%	0.1	70/100	比 較

【 0 2 5 3 】

表 1 及び表 2 に示した結果から明らかなように、本発明に係る試料のヘイズ、表面光沢等の性能が比較例に比べ優れている。その上、接着性、圧電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。

【 0 2 5 4 】

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 $(\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 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 100 nm 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 100 μm 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、235 MPa 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 20 μm 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 $\times$ Ec (MV/m) 以上の電界を 1 分間印加して分極処理を施した。

【 0 2 5 5 】

(受信用積層振動子の作製)

実施例 - 2 で作製した No. 9 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。

【 0 2 5 6 】

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。

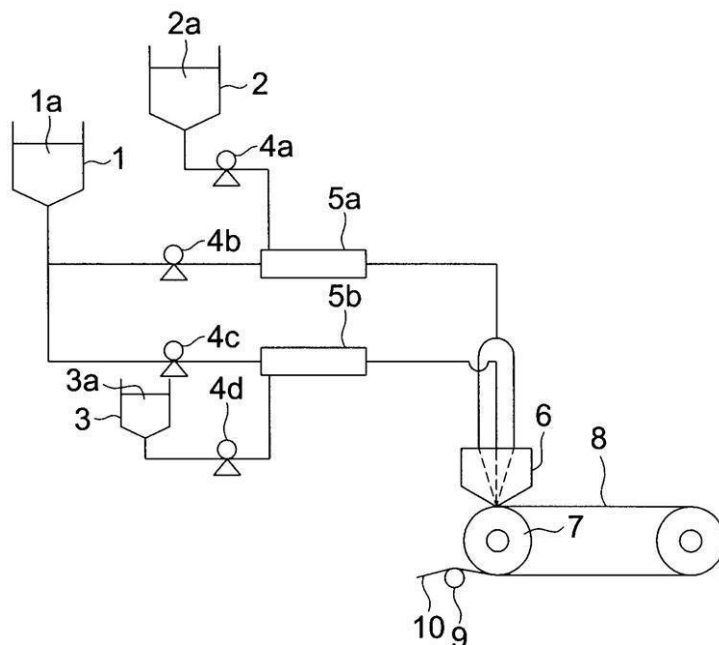
【 0 2 5 7 】

なお、受信感度については、５ＭＨｚの基本周波数 f_1 を発信させ、受信２次高調波 f_2 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、ソノー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。

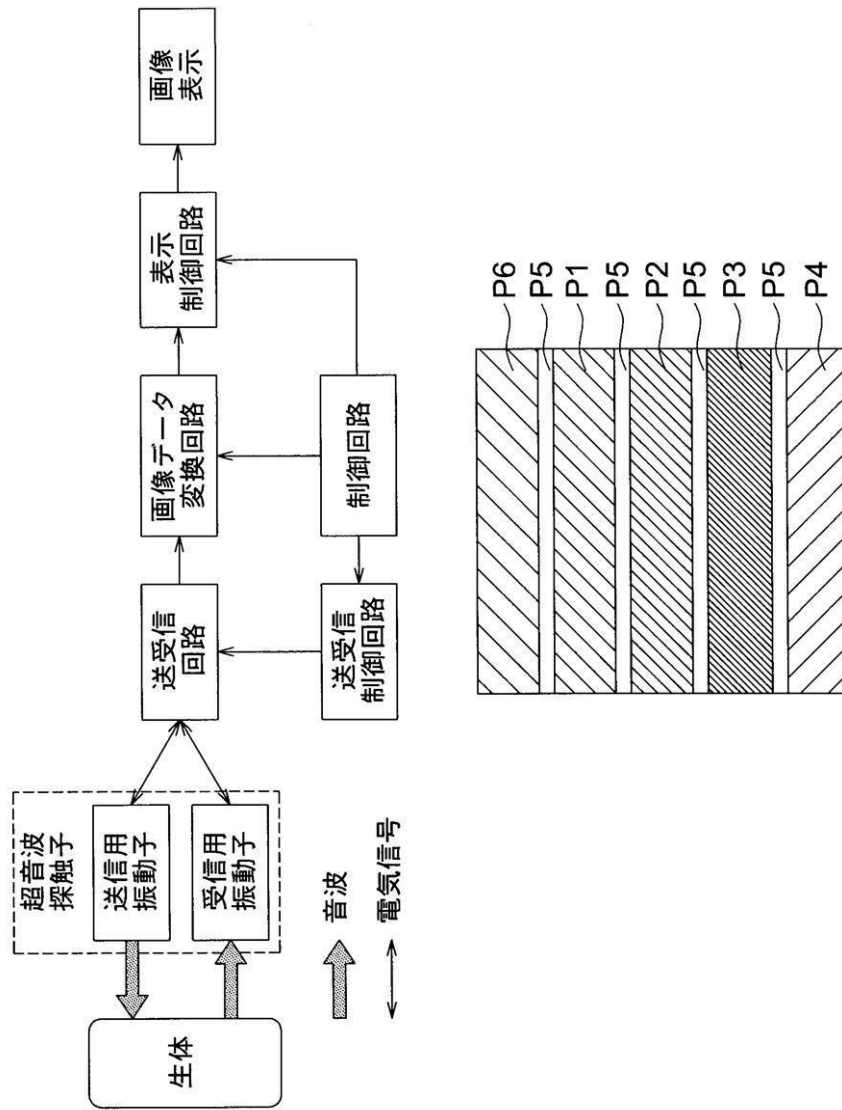
【 0 2 5 8 】

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。

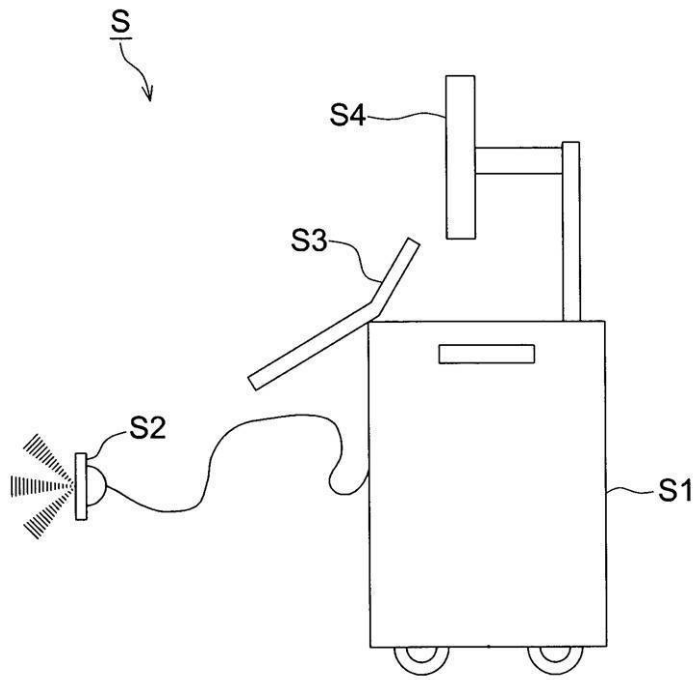
【 図 １ 】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01-112786(JP,A)
特表2003-534408(JP,A)
特開2001-026110(JP,A)
特開昭61-266569(JP,A)
国際公開第2008/015917(WO,A1)
特開昭61-182944(JP,A)
国際公開第2008/018278(WO,A1)
特開平07-074407(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61B 8/00 - 8/14、
H01L 41/00 - 41/47

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	JP5633369B2	公开(公告)日	2014-12-03
申请号	JP2010502782	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		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	森田聖和		
发明人	森田 聖和		
IPC分类号	H01L41/193 H01L41/09 H01L41/45 H01L41/314 A61B8/00		
CPC分类号	A61B8/00 A61B8/4483 G01N29/0654 H01L41/193 H01L41/45 Y10T29/42 Y10T428/25		
FI分类号	H01L41/193 H01L41/09 H01L41/45 H01L41/314 A61B8/00		
优先权	2008065541 2008-03-14 JP		
其他公开文献	JPWO2009113433A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种透明性，表面光泽，粘合性，压电性，特别是耐热性优异的有机压电材料。此外，本发明提供一种超声波换能器，其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学图像诊断设备，其制造方法和超声波探头。而且，由此，提供了一种超声波医学图像诊断装置。本发明的有机压电材料的特征在于，它是通过涂覆方法同时层压两层或多层薄膜而形成的。

