

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-165771

(P2010-165771A)

(43) 公開日 平成22年7月29日(2010.7.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 41/193 (2006.01)	H O 1 L 41/18 1 O 2	4 C 6 O 1
A 6 1 B 8/00 (2006.01)	A 6 1 B 8/00	5 D O 1 9
H O 1 L 41/08 (2006.01)	H O 1 L 41/08 H	
H O 1 L 41/26 (2006.01)	H O 1 L 41/22 C	
H O 1 L 41/22 (2006.01)	H O 1 L 41/22 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-5558 (P2009-5558)
 (22) 出願日 平成21年1月14日 (2009.1.14)

(71) 出願人 303000420
 コニカミノルタエムジー株式会社
 東京都日野市さくら町1番地
 (72) 発明者 福坂 潔
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
 タテクノロジーセンター株式会社内
 (72) 発明者 藤澤 理枝
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
 タテクノロジーセンター株式会社内
 Fターム(参考) 4C601 EE03 GB02 GB15 GB19
 5D019 BB01

(54) 【発明の名称】 有機圧電材料、超音波振動子および超音波探触子

(57) 【要約】

【課題】本発明の解決課題は、圧電特性が高く、受信感度に優れる超音波振動子および超音波探触子を与える有機圧電材料ならびにそれを用いた超音波振動子および超音波探触子を提供することにある。

【解決手段】高分子化合物と、下記一般式(1)で表される化合物または下記一般式(1)で表される化合物の残基をR1またはR2を介して側鎖に有する重合体、とを含有することを特徴とする有機圧電材料。

一般式(1) $R1 - A1 - (L1 - A1)_n - R2$

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子化合物と、下記一般式(1)で表される化合物または下記一般式(1)で表される化合物の残基を R1 または R2 を介して側鎖に有する重合体、とを含有することを特徴とする有機圧電材料。

一般式(1) $R1 - A1 - (L1 - A1)_n - R2$

(式中、A1 は、-NHCONH-、-NHCOO- または -NHCO- を表す。R1 および R2 は、各々独立に無置換の芳香族基、アルキル基若しくはアルコキシ基で置換された芳香族基、またはアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたシクロアルキル基を表す。L1 は 2 価の連結基を表し、n は 0 ~ 100 の整数を表す。)

10

【請求項 2】

前記一般式(1)の R1 および R2 が、置換基としてアルコキシ基を有する芳香族基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機圧電材料。

【請求項 3】

前記高分子化合物が、ポリスチレン、ポリウレア、ポリチオウレアまたはフッ化ビニリデンの重合体もしくはその共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機圧電材料。

【請求項 4】

前記一般式(1)で表される化合物の含有量が、前記高分子化合物に対して 10 質量% ~ 200 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機圧電材料。

20

【請求項 5】

前記有機圧電材料が、前記高分子化合物と、前記一般式(1)で表される化合物または前記一般式(1)で表される化合物の残基を、R1 または R2 を介して側鎖に有する重合体、とを含有する塗布液を基材上に塗布し、乾燥して作製されたものであることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の有機圧電材料。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の有機圧電材料と、電極とを有することを特徴とする超音波振動子。

30

【請求項 7】

請求項 6 に記載の超音波振動子を具備することを特徴とする超音波探触子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超音波を送信、受信して超音波検査を行う超音波探触子ならびにそれに用いられる超音波振動子、有機圧電材料に関する。

【背景技術】

【0002】

超音波探触子などのセンサーに用いられる圧電体としては、無機圧電体および有機圧電体が知られている。無機圧電体を用いた無機圧電材料としては、例えば水晶、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無機圧電材料が知られている。そして、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性質がある。

40

【0003】

有機圧電体を用いた有機圧電材料としては、例えば、特開 2008-171935 号公報に記載のようにフッ化ビニリデンの重合体あるいは共重合体、シアン化ビニリデンの重合体あるいは共重合体を用いた有機圧電材料が知られている。ポリフッ化ビニリデン系以外の有機圧電材料としては、特開 2006-225565 号公報に記載の蒸着重合で得られたポリ尿素膜からなる有機圧電材料、特開 2006-16352 号公報に記載の -NH

50

CONH - などの部分構造を有する液晶物質を利用した有機圧電材料が知られている。また、有機高分子圧電材料のマトリックス中に無機圧電材料微粒子を分散含有させた有機圧電材料（特許文献 1 参照）、ポリエステル、ポリウレアなどの非フッ素系樹脂とフッ化ビニリデンの重合体などのフッ素系重合体の微粒子とを含有する有機圧電材料（特許文献 2 参照）が知られている。

【 0 0 0 4 】

有機圧電体は、無機材質の圧電体に対して、薄膜化、大面積化等の加工性に比較的優れ、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に際しては、適用範囲が広く汎用性が高いなどの特徴を持っている。

10

【 0 0 0 5 】

他方、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。

【 0 0 0 6 】

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プレベルが小さく、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、および、（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とれることなどの様々な利点を有しており、高精度な診断を可能としている。

20

【 0 0 0 7 】

そして、有機圧電体は、高周波特性、広帯域特性を必要とする上記ハーモニックイメージング技術における圧電材料に用いられる圧電体として適している。また、上記のような有機圧電体の音響インピーダンスは生体のそれに近いという特徴があり、被検体が生体の場合、音響整合がとりやすいという利点を有している。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、上記のような有機圧電材料を有する素子は、超音波振動子として機能する場合、無機圧電材料を有する素子に比べ、広帯域特性には比較的優れるものの、受信感度がまだ不十分であるという問題があった。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 8 - 4 7 6 9 3 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 3 6 2 0 2 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

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、圧電特性が高く、受信感度に優れる超音波振動子および超音波探触子を与える有機圧電材料ならびにそれを用いた超音波振動子および超音波探触子を提供することにある。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明の上記課題は、下記的手段により解決される。

【 0 0 1 2 】

１．高分子化合物と、下記一般式（１）で表される化合物または下記一般式（１）で表される化合物の残基を R 1 または R 2 を介して側鎖に有する重合体、とを含有することを特徴とする有機圧電材料。

50

【 0 0 1 3 】

一般式 (1) $R 1 - A 1 - (L 1 - A 1) n - R 2$

(式中、 $A 1$ は、 $- N H C O N H -$ 、 $- N H C O O -$ または $- N H C O -$ を表す。 $R 1$ および $R 2$ は、各々独立に無置換の芳香族基、アルキル基若しくはアルコキシ基で置換された芳香族基、またはアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたシクロアルキル基を表す。 $L 1$ は2価の連結基を表し、 n は0 ~ 1 0 0の整数を表す。)

2 . 前記一般式 (1) の $R 1$ および $R 2$ が、置換基としてアルコキシ基を有する芳香族基であることを特徴とする前記1に記載の有機圧電材料。

【 0 0 1 4 】

3 . 前記高分子化合物が、ポリスチレン、ポリウレア、ポリチオウレアまたはフッ化ビニリデンの重合体もしくはその共重合体であることを特徴とする前記1または2に記載の有機圧電材料。

【 0 0 1 5 】

4 . 前記一般式 (1) で表される化合物の含有量が、前記高分子化合物に対して1 0 質量% ~ 2 0 0 質量%であることを特徴とする前記1 ~ 3のいずれか1項に記載の有機圧電材料。

【 0 0 1 6 】

5 . 前記有機圧電材料が、前記高分子化合物と、前記一般式 (1) で表される化合物または前記一般式 (1) で表される化合物の残基を、 $R 1$ または $R 2$ を介して側鎖に有する重合体、とを含有する塗布液を基材上に塗布し、乾燥して作製されたものであることを特徴とする前記1から4のいずれか1項に記載の有機圧電材料。

【 0 0 1 7 】

6 . 前記1から5のいずれか1項に記載の有機圧電材料と、電極とを有することを特徴とする超音波振動子。

【 0 0 1 8 】

7 . 前記6に記載の超音波振動子を具備することを特徴とする超音波探触子。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

本発明の上記手段により、圧電特性が高く、受信感度に優れる超音波振動子および超音波探触子を与える有機圧電材料ならびにそれを用いた超音波振動子および超音波探触子が提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 本発明の超音波振動子の例の模式断面図である。

【 図 2 】 本発明の超音波探触子の例の模式断面図である。

【 図 3 】 本発明の超音波探触子が用いられる超音波画像検出装置の主要部の構成を示す概念図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 1 】

本発明は、有機圧電材料であって、高分子化合物および、下記一般式 (1) で表される化合物または下記一般式 (1) で表される化合物の残基を、 $R 1$ または $R 2$ を介して側鎖に有する重合体を含有することを特徴とする。本発明では、有機圧電材料が、高分子化合物と、上記化合物または重合体とを含有することで、圧電特性に優れる有機圧電材料が得られる。

【 0 0 2 2 】

(一般式 (1) で表される化合物)

一般式 (1) 中、 $R 1$ および $R 2$ は、各々独立に無置換の芳香族基、アルキル基若しくはアルコキシ基で置換された芳香族基、またはアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたシクロアルキル基を表す。

【 0 0 2 3 】

R 1 または R 2 における、芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等を挙げることができ、シクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等を挙げることができる。

【0024】

芳香族基、シクロアルキル基の置換基であるアルキル基としては、例えば、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、オクチル基、デシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数 5 ~ 20 のアルキル基が好ましく、更に炭素数 6 ~ 15 のアルキル基が好ましい。

【0025】

アルコキシ基としては、例えば、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、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数が 5 ~ 20 のアルコキシ基が好ましく、更に炭素数 6 ~ 15 のアルコキシ基が好ましい。

10

【0026】

R 1 および R 2 としては、アルコキシ基で置換された芳香族基またはシクロアルキル基が好ましく、特にアルコキシ基で置換された芳香族基が好ましく用いられる。

【0027】

A 1 は、-NHCONH-、-NHCOO- または -NHCO- を表すが、特に -NHCONH- である場合が好ましい態様である。

20

【0028】

n は、0 ~ 100 の整数を表す。好ましくは 0 ~ 80 であり、更に好ましくは 0 ~ 50 である。

【0029】

L 1 は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基として、例えば、アルキレン基、アルキレンオキシ基、アリーレン基、アラルキレン基が挙げられる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基等が挙げられる。アルキレンオキシ基としては、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、オクチレンオキシ基、ポリエチレンオキシ基等を挙げることができる。アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等を挙げることができる。アラルキレン基としては、例えば、ベンジレン基、フェネチレン基等を挙げることができる。又、これらの連結基は、複数の連結基の組み合わせで、2 価の連結基を形成していても良い。

30

【0030】

L 1 として、好ましくは、下記一般式 (2) で表される連結基である。

【0031】

一般式 (2) -Ar-L2-

一般式 (2) において、Ar はアリーレン基を表し、アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等を挙げることができる。

【0032】

L 2 は、2 価の連結基または単なる結合手を表し、2 価の連結基としては、一般式 (1) の L 1 で挙げた 2 価の連結基を挙げることができる。

40

【0033】

上記のように本発明において、好ましい態様は以下の態様である。

【0034】

前記一般式 (1) における n が、0 であることを特徴とする前記手段 1 に記載の有機圧電材料。前記一般式 (1) の n が 1 以上であり、L 1 が上記一般式 (2) であることを特徴とする前記手段 1 に記載の有機圧電材料。

【0035】

(重合体)

50

本発明に係る、上記一般式(1)で表される化合物の残基を、R1またはR2を介して側鎖に有する重合体は、重合性基を有し、R1またはR2を介して上記一般式(1)で表される化合物の残基を有する化合物を重合させることで得られる。重合性基を有し、R1またはR2を介して上記一般式(1)で表される化合物の残基を有する化合物を作製するために用いられる、重合性基を有する化合物としては、アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、けい皮酸誘導体、アリル基、ビニル基等の2重結合を有する化合物が挙げられる。

【0036】

これらの化合物に、R1またはR2を介して上記一般式(1)で表される化合物の残基を結合させ、結合させた化合物を、光、重合開始剤、触媒、酸、塩基等を使用することによって重合させることで、本発明に係る重合体を得られる。重合性基を有する化合物としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基を有する化合物が好ましく、さらにアクリロイル基、メタクリロイル基を有するアクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体が好ましく、用いられる。

10

【0037】

重合させる触媒としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン系化合物、ベンジル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ミヒラーズケトン等のカルボニル化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物、 α -ジケトンと三級アミンとの混合物などを用いても良く、放射線照射による重合を行っても良い。

20

【0038】

重合させる温度は、重合する温度であれば如何なる温度でも構わないが、 $-50 \sim 250$ であることが好ましく、より好ましくは、 $-50 \sim 200$ である。重合は、溶液重合、蒸着重合または無溶媒下で重合を行っても良いが、溶液重合または無溶媒下での重合が好ましい。重合に用いる溶媒は、反応基質および目的物が良好に溶解する溶媒が好ましく、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。

30

【0039】

上記のようにして得られた重合体は単離精製を行っても良く、反応溶液をそのまま用いて塗布を行い、膜を形成しても良い。好ましくは、再沈で単離精製を行う方法である。再沈精製は、如何なる手段を用いても良いが、反応液を貧溶媒に滴下して析出させる方法または反応液に貧溶媒を添加して析出させる方法が好ましい。ここで言う貧溶媒とは、一般式(1)で表される化合物の重合物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。

40

【0040】

重合体の分子量(質量平均分子量)は、 $5000 \sim 100000$ が好ましく特に $40000 \sim 100000$ が好ましい。重合体の質量平均分子量は、下記の要領で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により算出した値である。

【0041】

測定条件は以下の通りである。

【0042】

溶媒 : 30mM LiBr in N-メチルピロリドン
装置 : HLC-8220GPC(東ソー(株)製)

50

カラム : T S K g e l S u p e r A W M - H × 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する。

【 0 0 4 3 】

一般式 (1) で表される化合物は、公知の手法により合成することができる。

10

【 0 0 4 4 】

例えば、特開 2 0 0 6 - 1 6 3 5 2 号明細書、C h e m i s c h e B e r i c h t e , 3 4 , 1 9 0 1 , 1 9 4 5 、 J . C h e m . S o c , 1 2 5 , 1 9 2 4 , 1 7 0 4 、 J . C h e m . S o c , 1 9 2 7 , 4 4 0 、 C h e m . E u r . J . 1 9 9 9 , 5 , N o . 3 , 1 0 7 0 - 1 0 8 3 、 J . A m . C h e m . S o c . 2 0 0 5 , 1 2 7 , 2 5 6 5 - 2 5 7 1 などに記載の方法を参照して合成することができる。

【 0 0 4 5 】

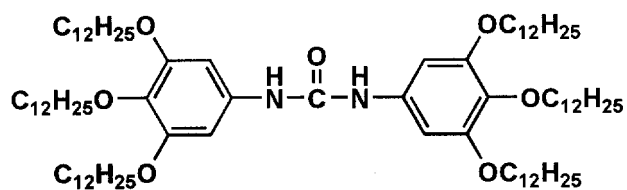
以下に、一般式 (1) で表される化合物または下記一般式 (1) で表される化合物の残基を、R 1 または R 2 を介して側鎖に有する重合体の作製に用いられる重合性化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

20

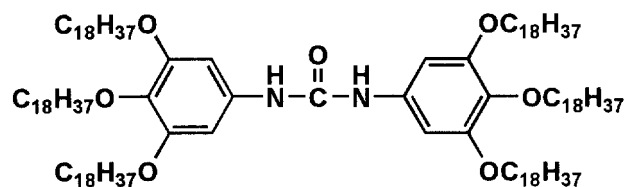
【 0 0 4 6 】

【化 1】

1-1

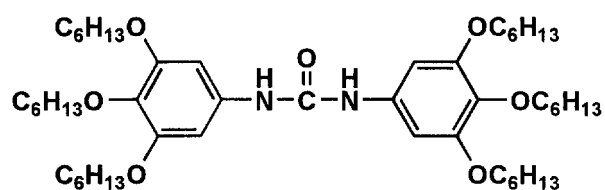


1-2



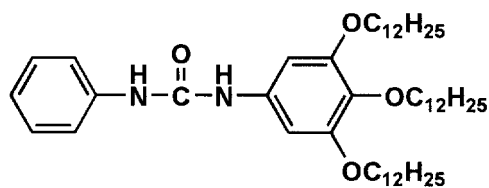
10

1-3

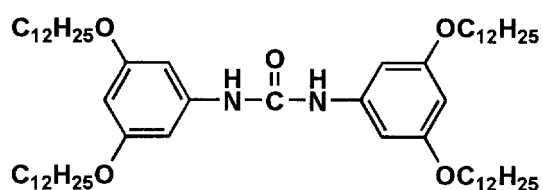


20

1-4

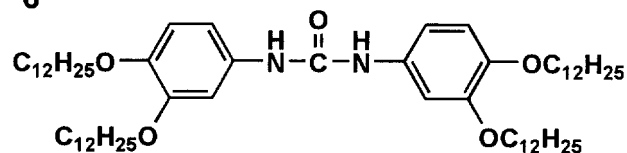


1-5

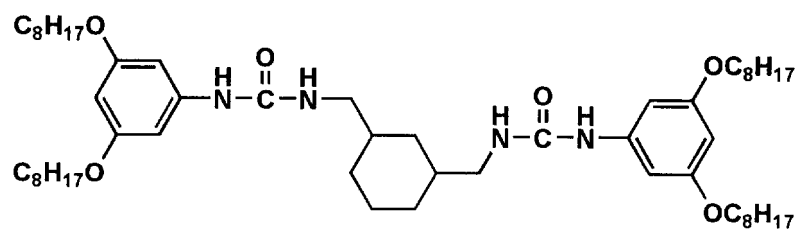


30

1-6



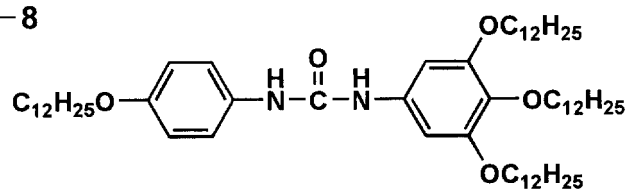
1-7



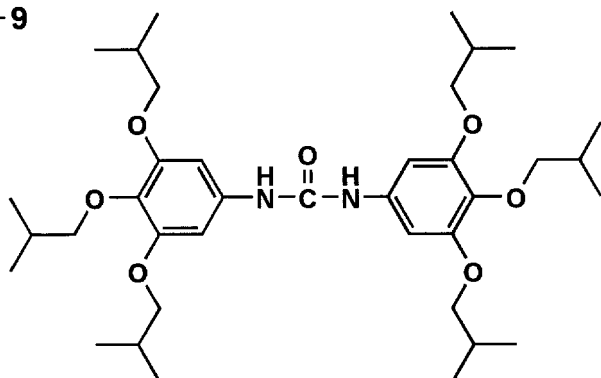
40

【化 2】

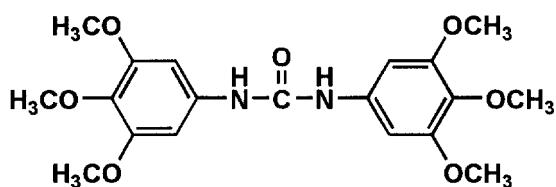
1-8



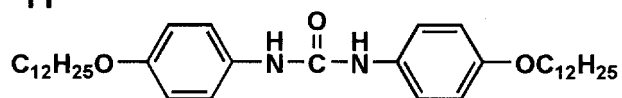
1-9



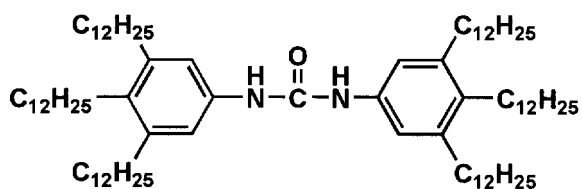
1-10



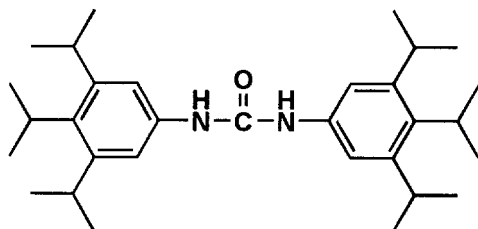
1-11



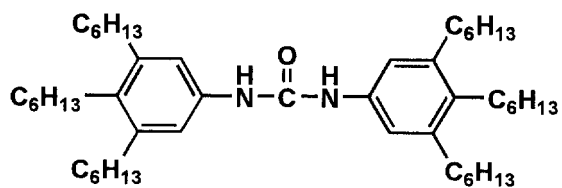
1-12



1-13



1-14



10

20

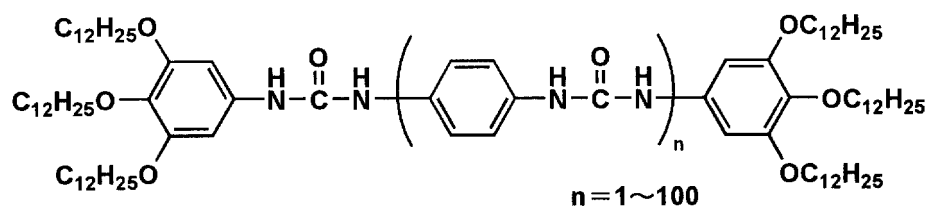
30

40

50

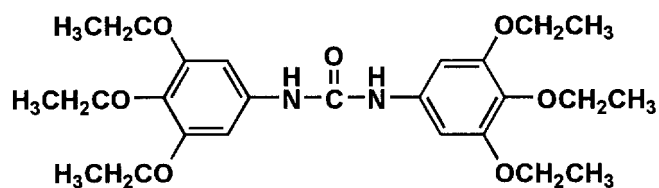
【化 3】

1-15-1~100

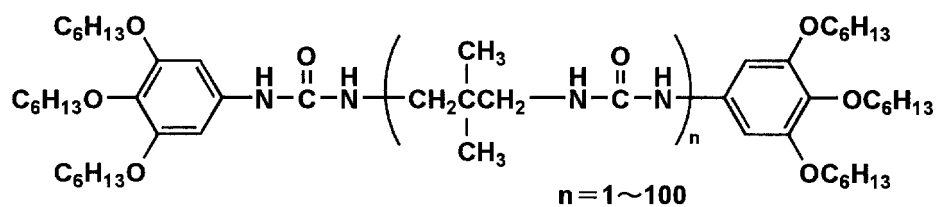


10

1-16

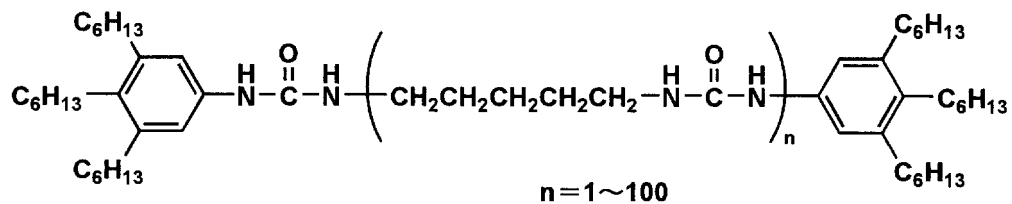


1-17-1~100



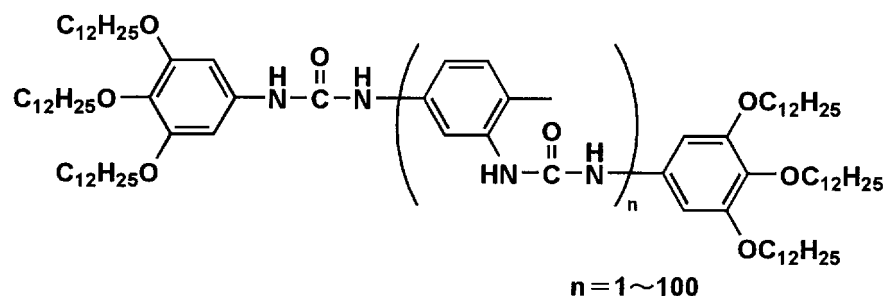
20

1-18-1~100



30

1-19-1~100

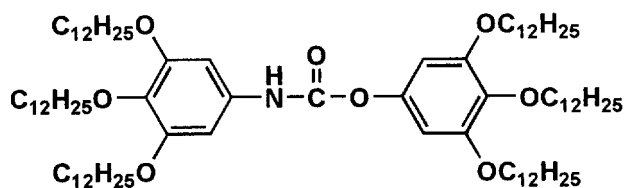


40

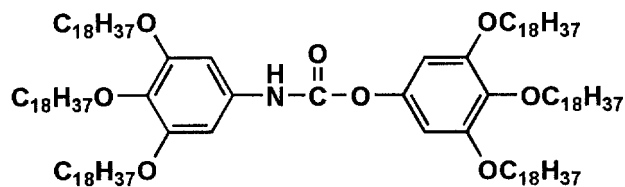
【 0 0 4 9 】

【化 4】

1-20

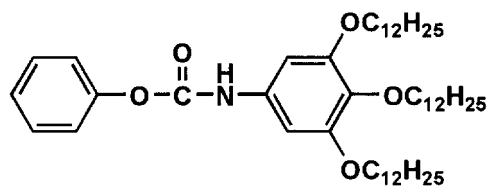


1-21



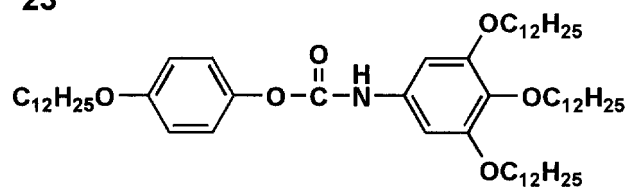
10

1-22

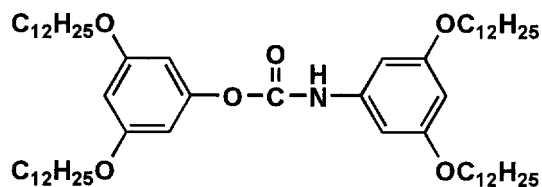


20

1-23

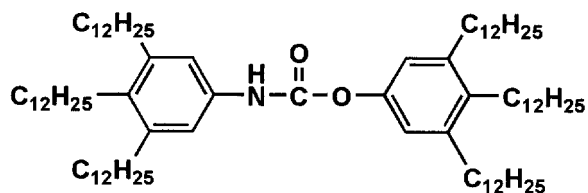


1-24



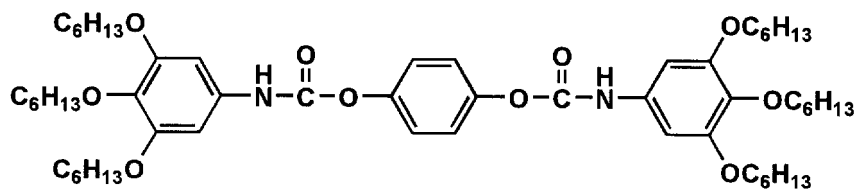
30

1-25



40

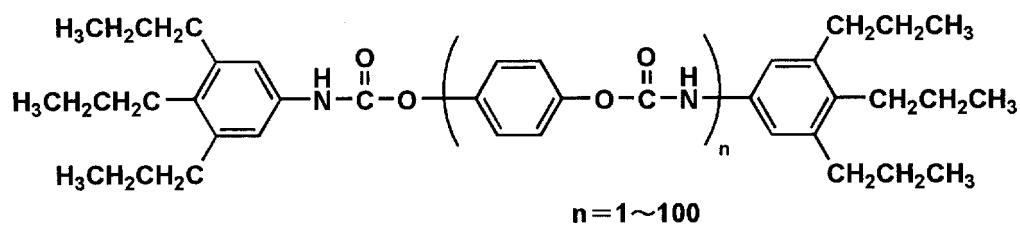
1-26



【 0 0 5 0 】

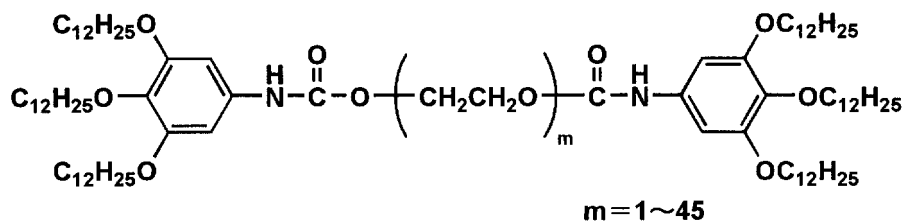
【化 5】

1-27-1~100

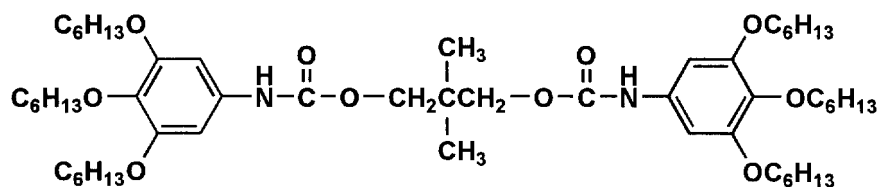


10

1-28-1~45

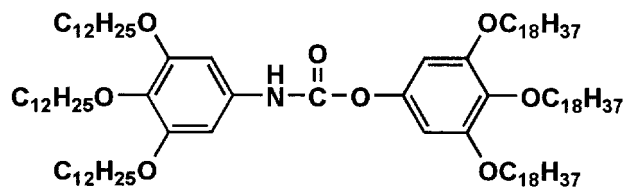


1-29



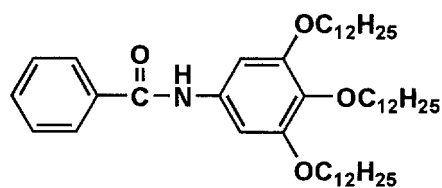
20

1-30

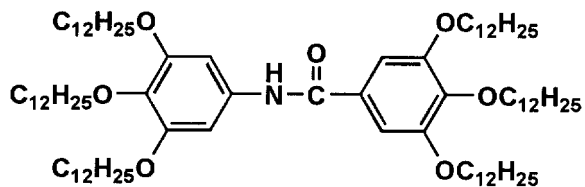


30

1-31



1-32

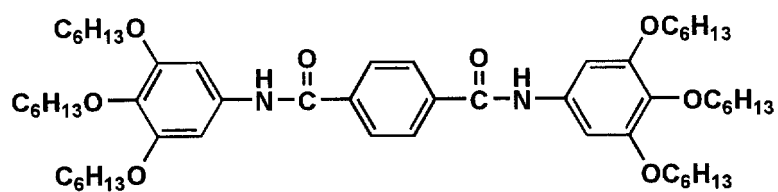


40

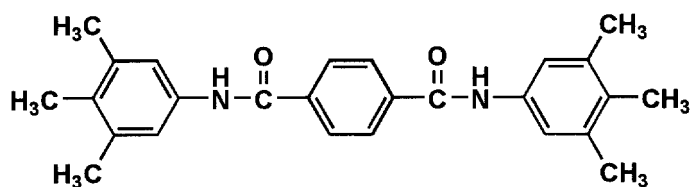
【 0 0 5 1 】

【化 6】

1-33

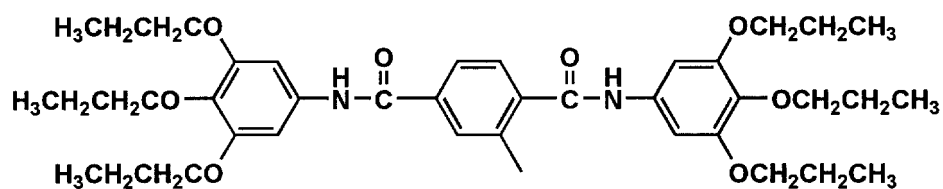


1-34



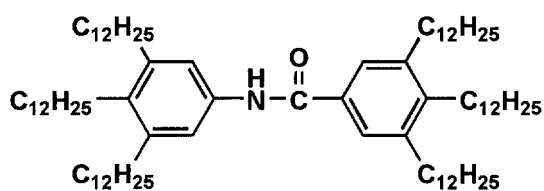
10

1-35

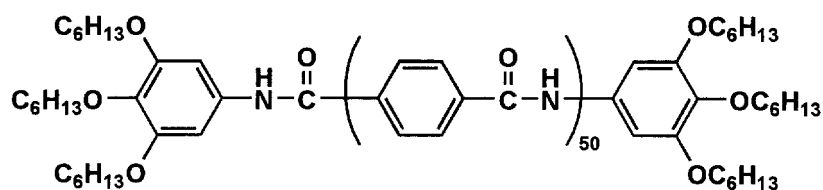


20

1-36

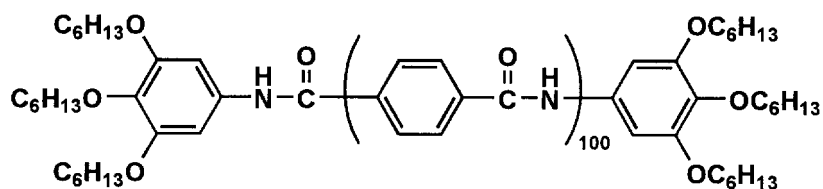


1-37



30

1-38

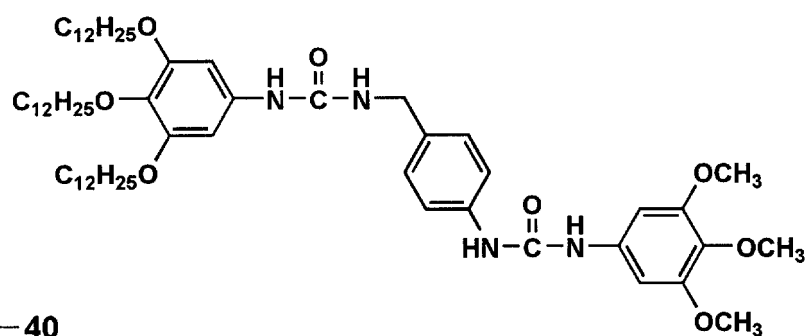


40

【 0 0 5 2 】

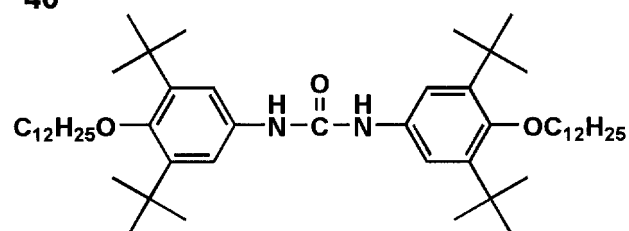
【化 7】

1-39

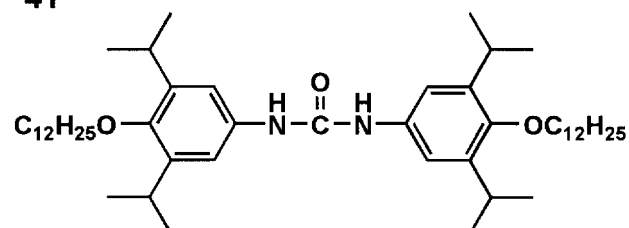


10

1-40

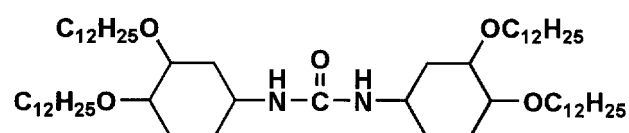


1-41



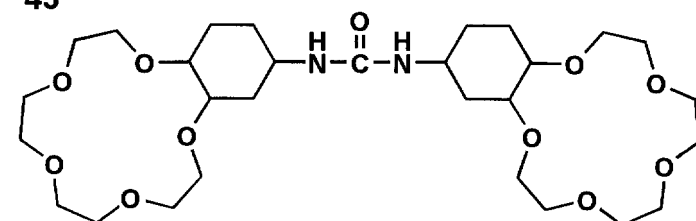
20

1-42

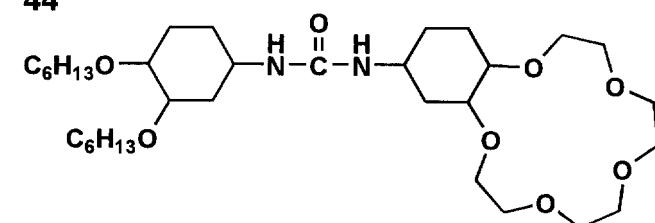


30

1-43



1-44

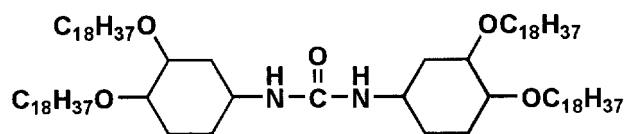


40

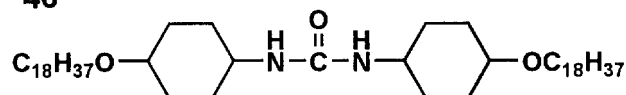
【 0 0 5 3 】

【化 8】

1-45

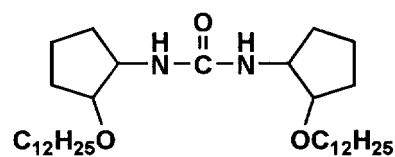


1-46

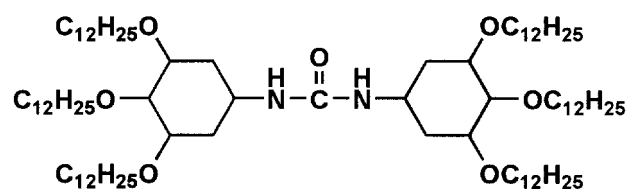


10

1-47

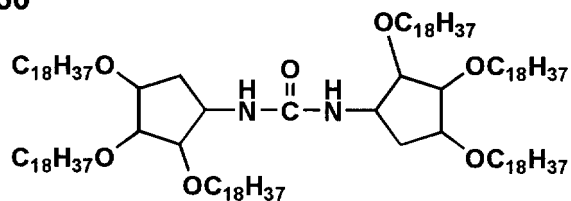


1-49



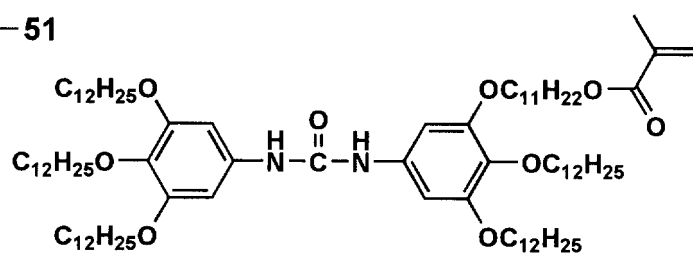
20

1-50

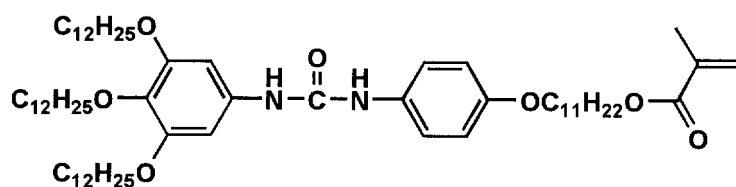


30

1-51



1-52

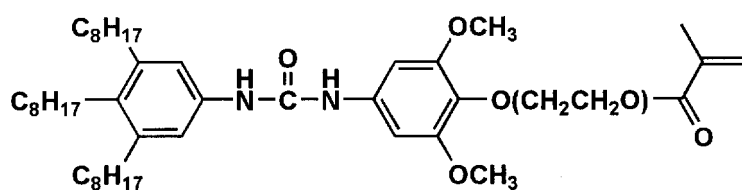


40

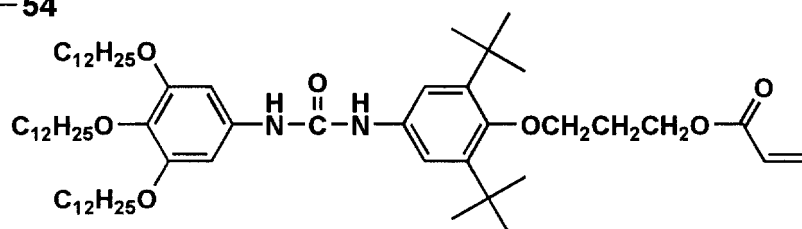
【 0 0 5 4 】

【化 9】

1-53

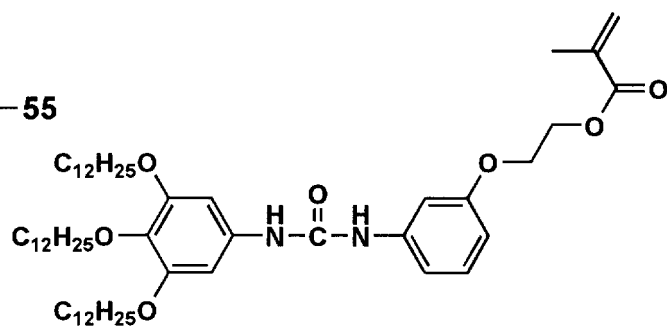


1-54



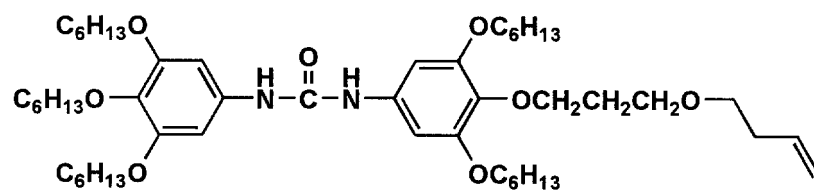
10

1-55



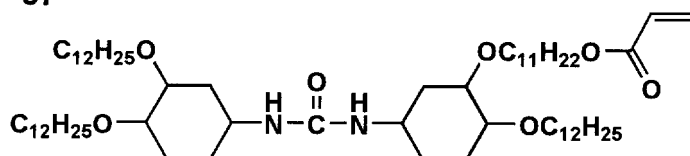
20

1-56

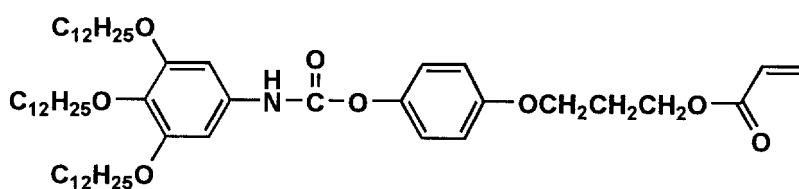


30

1-57



1-58

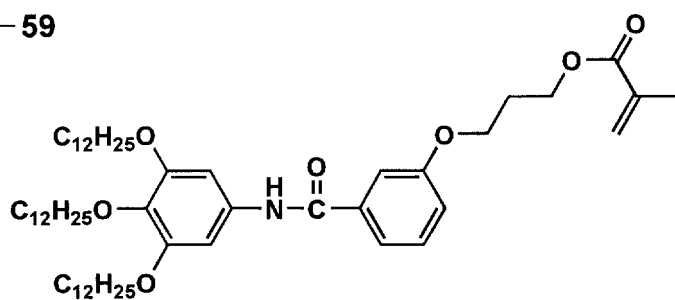


40

【 0 0 5 5 】

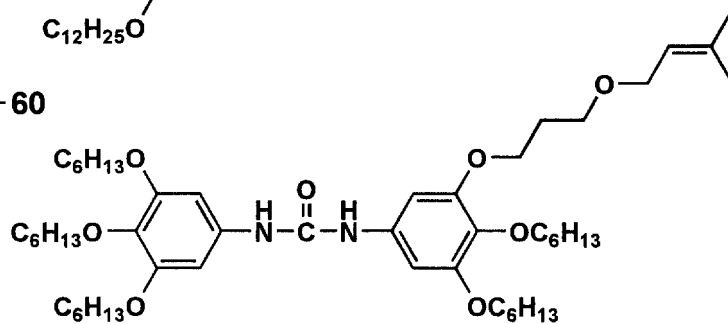
【化 1 0】

1-59

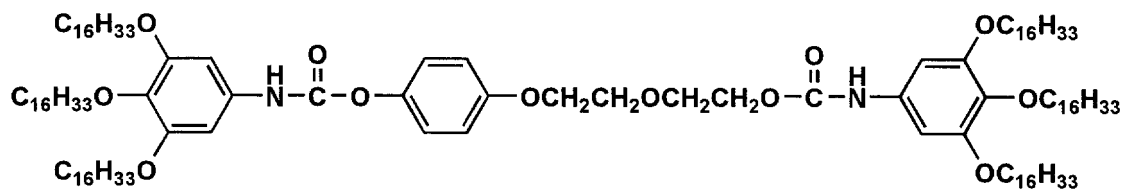


10

1-60

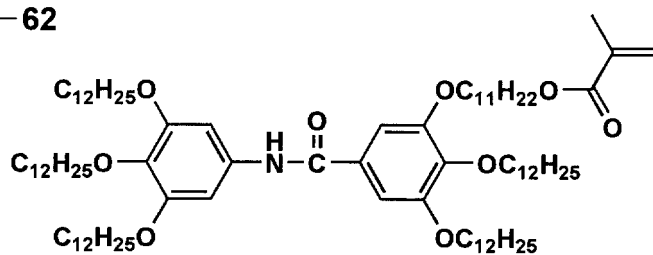


1-61



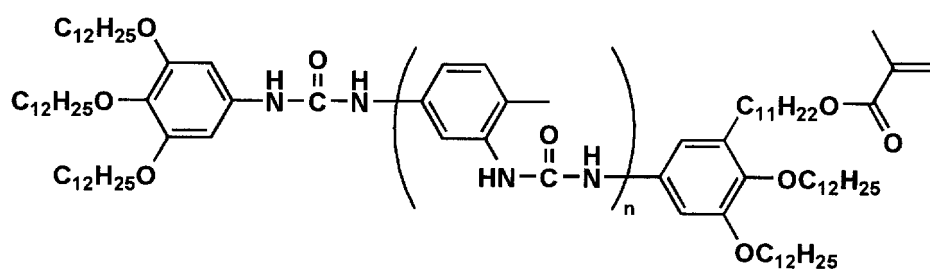
20

1-62



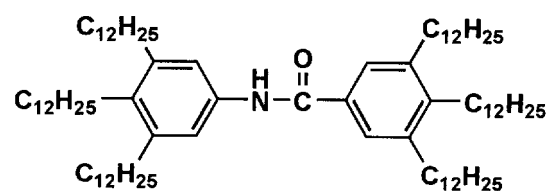
30

1-63-1~100



40

1-64



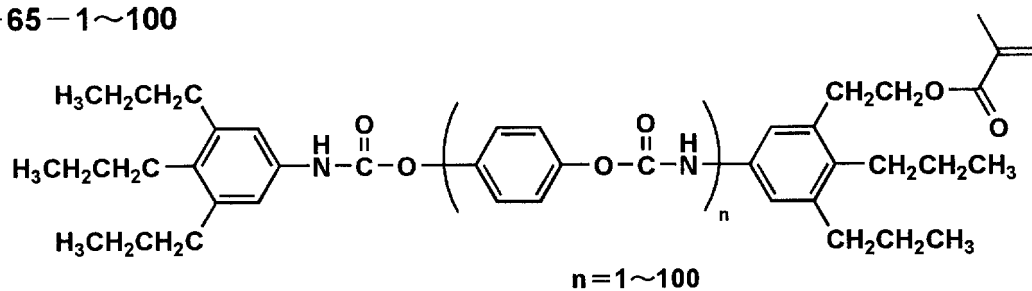
n=1~100

【 0 0 5 6】

50

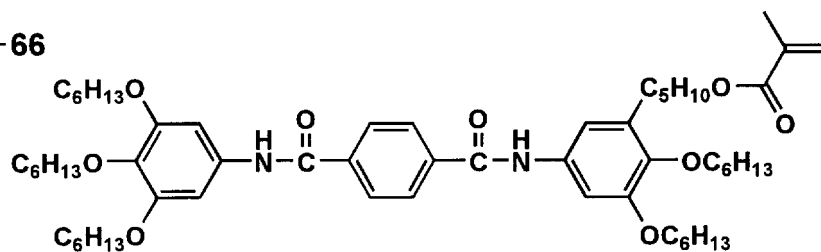
【化 1 1】

1-65-1~100

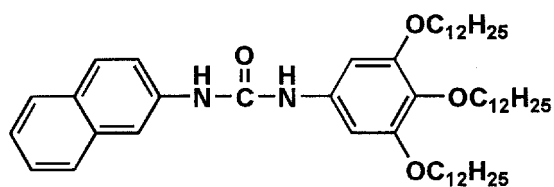


10

1-66

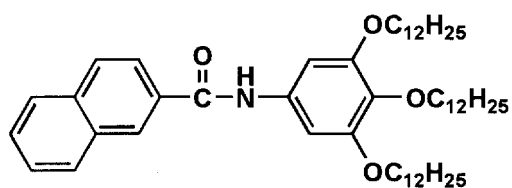


1-67

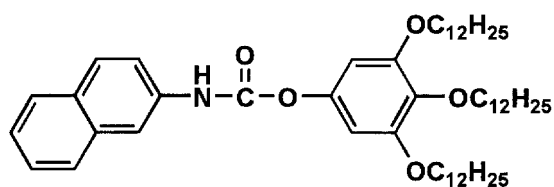


20

1-68

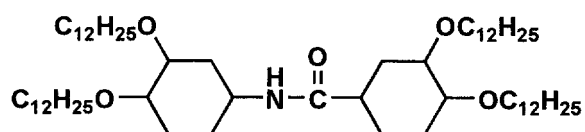


1-69

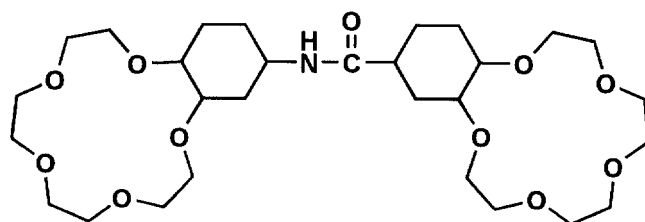


30

1-70



1-71

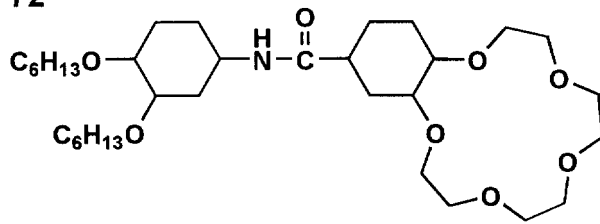


40

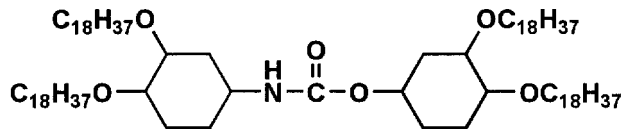
【 0 0 5 7 】

【化 1 2】

1-72

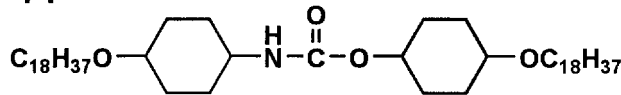


1-73

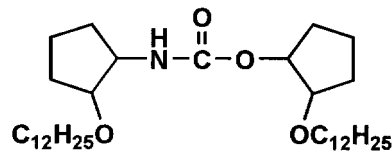


10

1-74

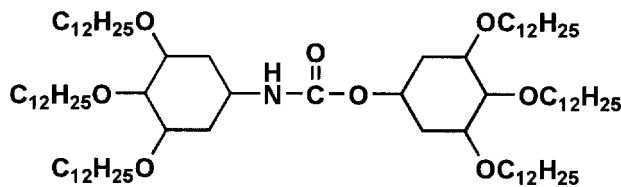


1-75



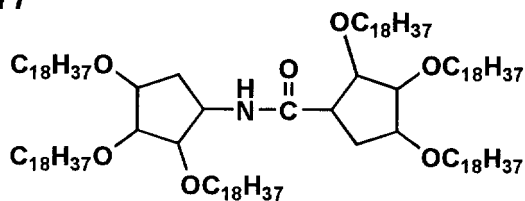
20

1-76



30

1-77



【0058】

1-78: 1-51の重合体(質量平均分子量55000、分子量分布1.6)

40

1-79: 1-55の重合体(質量平均分子量57000、分子量分布1.6)

1-80: 1-62の重合体(質量平均分子量57000、分子量分布1.6)

(高分子化合物)

高分子化合物としては、特に制限は無く、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢ビ共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデン、ポリイソプレン、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、ポリウレア、ポリチオウレア等を挙げられる。

50

【 0 0 5 9 】

これらの内でも、特にポリスチレン、ポリウレタン、ポリウレア、ポリチオウレア、ポリフッ化ビニリデン又はその共重合体が圧電特性の面で好ましく用いられる。高分子材料の質量平均分子量は、1万～100万が好ましく、更に好ましくは1万～50万であり、特に好ましくは10万～30万である。

【 0 0 6 0 】

(有機圧電材料)

本発明の有機圧電材料は、高分子化合物および、上記一般式(1)で表される化合物または上記一般式(1)で表される化合物の残基を、R1またはR2を介して側鎖に有する重合体、を含有する有機圧電体膜である。

10

【 0 0 6 1 】

有機圧電体膜は、分極処理が施されて超音波振動子に用いられる。

【 0 0 6 2 】

また有機圧電材料は、延伸処理、アニール処理が施されていてもよく、これらの処理は併用してなされてもよい。

【 0 0 6 3 】

上記一般式(1)で表される化合物または上記一般式(1)で表される化合物の残基を、R1またはR2を介して側鎖に有する重合体の含有量は、高分子化合物に対して、10質量%～200質量%が好ましく、更に好ましくは、50質量%～200質量%である。

20

【 0 0 6 4 】

上記重合体の場合には、高分子材料に、重合させる前の前駆体を高分子化合物と混合して、その後に重合させても良く、また重合した重合体を高分子材料と混合しても良い。混合した後重合させる方法としては、上述の重合させる方法を用いることができる。

【 0 0 6 5 】

(有機圧電体膜の形成方法)

有機圧電体膜の形成は、高分子化合物および上記一般式(1)で表される化合物または上記一般式(1)で表される化合物の残基を、R1またはR2を介して側鎖に有する重合体、を含有する塗布液を基材上に塗布し、乾燥して形成する方法が好ましく用いられる。塗布方法として、例えば、スピンコート法、ソルベントキャスト法、メルトキャスト法、ロールコート法、フローコート法、プリント法、ディップコート法、バーコート法などが挙げられる。また、塗布液を用い、成膜し乾燥後、さらにホットプレスで成型する方法を組み合わせ適用してもよい。

30

【 0 0 6 6 】

成膜後の膜の冷却は膜を常温で冷却してもよく、急冷してもよいが、好ましくは急冷である。急冷の方法は如何なる手段を用いてもよく、氷水や液体窒素中に成型した膜を浸すことによって冷却してもよい。

【 0 0 6 7 】

基板としてはガラス板、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を用いることができる。

40

【 0 0 6 8 】

塗布液に用いられる溶媒としては、塩化メチレン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。乾燥する温度としては、高分子化合物のガラス転位温度以下の温度、例えば20～100で行うことができ、さらに減圧乾燥を行ってもよい。

【 0 0 6 9 】

また、本発明においては、形成された膜に後述する分極処理を行う方法が好ましい。本発明の有機圧電材料が、圧電特性に優れる理由は明確ではないが、高分子化合物中で、特に本発明の上記特定構造を有する化合物のNHCO部分が一定の方向に配向されやすい状

50

態になっているために膜状の有機圧電材料として用いた場合、膜中でNHCO部分の一定方向の配向が維持されており、そのため高い圧電特性を示すものと推測される。

【0070】

(分極処理)

分極処理の方法としては、従来公知の直流電圧印加処理、交流電圧印加処理またはコロナ放電処理方法が適用され得る。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。

【0071】

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ればよいが、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、 $1 \sim 10 \text{ cm}$ 、印加電圧としては、 $0.5 \sim 2.0 \text{ MV/m}$ である条件が好ましい。

10

【0072】

分極処理に用いられる電極としては、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)、網状電極を用いることができる。分極処理は、超音波振動子が有する、下述する電極を付す前に行ってもよいし、電極を付した後に、当該電極を使用して分極処理を行ってもよい。

【0073】

延伸処理としては、種々の公知の方法を採用することができる。延伸処理は、所定形状の有機圧電体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。延伸倍率としては、 $2 \sim 10$ 倍、好ましくは $2 \sim 6$ 倍の範囲で行うことができる。例えば、本発明の化合物を、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する方法などが挙げられる。

20

【0074】

アニール処理は、加熱処理であり、例えば $100 \sim 200$ で加熱する方法が挙げられる。アニール処理としては、膜状の有機圧電体を加熱処理することが好ましく、有機圧電体の膜を、膜を担持する基材と共に加熱してもよいし、膜(フィルム状)のみを加熱雰囲気中で加熱してもよい。

【0075】

加熱時間としては、上記温度で1分から60分間加熱する方法が挙げられる。

30

【0076】

(超音波振動子)

本発明の超音波振動子は、本発明の有機圧電材料に電極を付したものであるが、対向する一对の電極間に、有機圧電材料を有する態様が好ましい。本発明の有機圧電材料は、超音波振動子に用いられる場合、形成された膜の状態で、分極処理が施されて、使用されることが好ましい。

【0077】

(電極)

超音波振動子に付される電極に用いられる材料としては、金(Au)、白金(Pt)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、スズ(Sn)などが挙げられる。

40

【0078】

圧電材料に電極を付す方法としては、例えば、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 $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の厚さに形成した後、上記金属元素を主体とする金属およ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、その他の適当な方法で $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さに形成する方法が挙げられる。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と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。

【0079】

さらに、圧電材料の膜の両面に形成した電極間に、所定の電圧を供給し、圧電材料の膜

50

を分極処理することができる。

【0080】

超音波振動子は、超音波探触子に用いられる場合、基板と共に用いられることが好ましい。

【0081】

基板としては、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またはフィルムでもよいし、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。

10

【0082】

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またはフィルムでもかまわない。

【0083】

本発明に係る超音波振動子は、超音波探触子に用いられる場合、受信用超音波振動子として、または送信用超音波振動子として用いられるが、特に受信用超音波振動子として用いられることが好ましい態様である。

【0084】

図1を用いて、本発明の超音波振動子を説明する。

【0085】

超音波振動子10は、圧電材料1の両側に電極2が配置されている。

20

【0086】

電極2は、必要に応じ、圧電材料1の全面にわたり配置されてもよいし、有機圧電材料1の一部分に配置されてもよい。

【0087】

（超音波探触子）

本発明の超音波探触子は、本発明の超音波振動子を具備したものである。超音波探触子は、超音波振動子として、送信用超音波振動子と受信用超音波振動子とを具備することが好ましい。

【0088】

本発明の超音波探触子は、送信用超音波振動子および受信用超音波振動子の少なくとも一方が本発明の超音波振動子であることが必要であるが、特に少なくとも受信用超音波振動子が本発明の超音波振動子であることが好ましい。

30

【0089】

本発明においては、超音波の送受信の両方を一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超音波探触子内に構成されることが好ましい。

【0090】

本発明の超音波振動子以外の超音波振動子を用いる場合、それ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。

【0091】

送信用振動子と、受信用振動子の配列としては、各々を上下に配置する配列および並列に配置する配列のどちらでもよいが、上下に配置して積層する構造が好ましい。積層する場合の送信用振動子および受信用振動子の厚さとしては、40～150μmであることが好ましい。

40

【0092】

本発明の超音波探触子は、必要に応じバックング層、音響整合層、音響レンズなどを具備することが好ましい。図2に本発明の超音波探触子の好ましい態様の例を示す。

【0093】

超音波探触子20は、バックング層6上に、送信用圧電材料5に電極2が付された送信用超音波振動子12を有し、送信用超音波振動子12上に基板7を有し、基板7上に受信

50

用有機圧電材料 11 に電極 2 が付された受信超音波振動子 13 を有し、さらにその上に音響整合層 8 および音響レンズ 9 を有する構成を有する。

【0094】

本発明の超音波探触子は、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 3 に示すような超音波画像検出装置において好適に使用することができる。図 3 は、超音波画像検出装置の主要部の構成を示す概念図である。

【0095】

超音波画像検出装置は、例えば、生体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超音波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。

10

【0096】

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超音波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。

【0097】

さらに、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、超音波画像検出装置全体の制御を行う制御回路を備えている。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。

20

【0098】

そして、超音波探触子の各超音波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。

【実施例】

【0099】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0100】

実施例 1

（有機圧電材料 1、超音波振動子 1 の作製）

30

ポリスチレン（アルドリッチ社、質量平均分子量 45,000）を塩化メチレンに溶解し、ポリスチレンに対して 50 質量%の例示化合物 1-1 を塩化メチレンに溶解してポリスチレンの溶液と混合した。乾燥後の膜厚が 50 μm になるように基材上に塗布し、乾燥を行い、例示化合物 1-1 とポリスチレンとを含有する膜を得た。得られた膜を 130、5 MPa の条件でホットプレスを行った後、氷水で急冷することにより、厚み 40 μm の膜を作製した。

【0101】

次に、作製した膜の表面にアルミ電極を蒸着で取り付けした後、高圧電源装置 HARB-20R60（松定プレジジョン（株）製）を用いて、100 MV/m の電場を印加した状態で、120 まで 5 /min の割合で上昇し、120 で 15 分間保持した後で電圧は印加したままで室温まで徐冷し、分極処理を施した有機圧電体膜である有機圧電材料 1 を有する超音波振動子 1 を作製した。

40

【0102】

（有機圧電材料 2、超音波振動子 2 の作製）

ポリスチレン（アルドリッチ社、質量平均分子量 28 万）を塩化メチレンに溶解し、ポリスチレンに対して 70 質量%の例示化合物 1-1 を塩化メチレンに溶解してポリスチレンの溶液と混合した。

【0103】

乾燥後の膜厚が 50 μm になるように塗布し、乾燥を行い、例示化合物 1-1 とポリスチレンとを含有する膜を得た。得られた膜を 130、5 MPa の条件でホットプレス

50

行った後、氷水で急冷することにより、厚み $40\ \mu\text{m}$ の膜を作製した。

【0104】

次に、作製した膜の表面にアルミ電極を蒸着で取り付けした後、高圧電源装置 H A R B - 20R60（松定プレジジョン（株）製）を用いて、 $100\text{MV}/\text{m}$ の電場を印加した状態で、 120°C まで $5^\circ/\text{min}$ の割合で上昇し、 120°C で15分間保持した後で電圧は印加したままで室温まで徐冷し、分極処理を施した有機圧電体膜である有機圧電材料2を有する超音波振動子2を作製した。

【0105】

（有機圧電材料3、超音波振動子3の作製）

ポリウレア-1（下記繰り返し単位を有する）を1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノール（以下、HFIPと称す）に溶解し、ポリウレア-1に対して50質量%の例示化合物1-1を塩化メチレンに溶解して、ポリウレア-1を含有する溶液と混合した。

10

【0106】

乾燥後の膜厚が $50\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、乾燥を行い、例示化合物1-1とポリウレア-1を含有する膜を得た。

【0107】

得られた膜を 120°C 、 5MPa の条件でホットプレスを行い、プレスした膜を氷水で急冷することにより、厚み $40\ \mu\text{m}$ の膜を作製した。

【0108】

20

次に、作製した膜の表面にアルミ電極を蒸着で取り付けした後、高圧電源装置 H A R B - 20R60（松定プレジジョン（株）製）を用いて、 $100\text{MV}/\text{m}$ の電場を印加した状態で、 120°C まで $5^\circ/\text{min}$ の割合で上昇し、 120°C で15分間保持した後で電圧は印加したままで室温まで徐冷し、分極処理を施した有機圧電体膜である有機圧電材料3を有する超音波振動子3を作製した。

【0109】

（有機圧電体材料4、5、6、7、超音波振動子4、5、6、7の作製）

ポリチオウレア-1（下記繰り返し単位を有する）をDMFに溶解し、ポリチオウレア-1に対して100質量%の例示化合物1-1を塩化メチレンに溶解して、ポリウレア-1を含有する溶液と混合した。乾燥後の膜厚が $40\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、乾燥を行い、例示化合物1-1とポリチオウレア-1を含有する膜を得た。

30

【0110】

次に、作製した膜の表面にアルミ電極を蒸着で取り付けした後、高圧電源装置 H A R B - 20R60（松定プレジジョン（株）製）を用いて、 $100\text{MV}/\text{m}$ の電場を印加した状態で、 120°C まで $5^\circ/\text{min}$ の割合で上昇し、 120°C で15分間保持した後で電圧は印加したままで室温まで徐冷し、分極処理を施した有機圧電体膜である有機圧電材料4を有する超音波振動子4を作製した。

【0111】

次に、例示化合物1-1の代わりに例示化合物1-3、1-14、例示化合物1-42を用い、表1に示す量にて、同様の操作を行うことにより有機圧電材料5、6、7、超音波振動子5、6、7を作製した。

40

【0112】

（有機圧電材料8、超音波振動子8の作製）

フッ化ビニリデンと3フッ化エチレンの共重合体（共重合体比 = 65 : 35、以下、PVDF-TrFEと称す）をMEKに溶解し、PVDF-TrFEに対して30質量%の例示化合物1-1を塩化メチレンに溶解して、PVDF-TrFEの溶液と混合した。乾燥後の膜厚が $40\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、乾燥を行い、例示化合物1-1とPVDF-TrFEを含有する膜を得た。

【0113】

次に、得られた膜を1軸で4倍に延伸し、延伸後の膜表面にアルミ電極を蒸着で取り付

50

け、有機圧電材料 4 と同様にして分極を行い、有機圧電体膜である有機圧電材料 8 を有する超音波振動子 8 を作製した。

【0114】

(有機圧電材料 9、超音波振動子 9 の作製)

例示化合物 1 - 51、2.0 g を脱気したトルエン 20 ml に溶解し、窒素雰囲気下で α , α' - アゾビスイソブチロニトリル (以下、AIBN と称す) 0.02 g を添加した。

【0115】

反応液を 60 で 12 時間攪拌を行った後、反応液を濃縮後、塩化メチレンに溶解し、メタノールで再沈精製を行った。得られた残渣を 60 で減圧乾燥することにより、例示化合物 1 - 51 の重合物 (例示化合物 1 - 78) を得た。この時に得られた重合物の質量平均分子量は 55,000、分子量分布は 1.5 であった。得られた例示化合物 1 - 78 とポリウレア - 1 を用い、前述の有機圧電材料 3 と同様の操作を行うことによって、有機圧電材料 9 を作製した。

10

【0116】

(有機圧電材料 10、11、超音波振動子 10、11 の作製)

例示化合物 1 - 55、1.8 g を脱気したトルエン 20 ml に溶解し、窒素雰囲気下で AIBN、0.02 g を添加した。反応液を 60 で 12 時間攪拌を行った後、反応液を濃縮後、塩化メチレンに溶解し、メタノールで再沈精製を行った。得られた残渣を 60 で減圧乾燥することにより、例示化合物 1 - 55 の重合物 (例示化合物 1 - 79) を得た。この時に得られた重合物の質量平均分子量は 57,000、分子量分布は 1.6 であった。

20

【0117】

得られた例示化合物 1 - 79 とポリチオウレア - 1 を用い、前述の有機圧電材料 4 と同様の操作を行うことによって、有機圧電材料 10、超音波振動子 10 を作製した。

【0118】

次に、例示化合物 1 - 55 の代わりに、例示化合物 1 - 62 を用い、同様の操作により重合物を得た。例示化合物 1 - 62 の重合物の質量平均分子量は、57,000、分子量分布は、1.6 であった。得られた重合物に対して、ポリチオウレア - 1 を用い、有機圧電材料 4 と同様の操作を行うことによって、有機圧電材料 11、超音波振動子 11 を作製した。

30

【0119】

(有機圧電材料 12 ~ 22、超音波振動子 12 ~ 22 の作製)

有機圧電材料 4 の作製において、使用する例示化合物、含有量を表 1 に記載したものとし、その他は有機圧電材料 4 と同様にして、有機圧電材料 12 ~ 22、超音波振動子 12 ~ 22 を作製した。

【0120】

(有機圧電材料比較 1、超音波振動子比較 1 の作製)

例示化合物 1 - 51 の重合物を塩化メチレンに溶解し、ガラス基板上に乾燥膜厚が 40 μ m になるように塗布乾燥を行った。

40

【0121】

次に、作製した膜を剥離し、膜の表面にアルミ電極を蒸着で取り付けした後、高圧電源装置 HARB - 20R60 (松定プレジジョン (株) 製) を用いて、100 MV/m の電場を印加した状態で、120 まで 5 /min の割合で上昇し、120 で 15 分間保持した後で電圧は印加したままで室温まで徐冷し、分極処理を施した比較有機圧電体膜である有機圧電材料比較 1 を有する超音波振動子比較 1 を作製した。

【0122】

(有機圧電材料比較 2、超音波振動子比較 2 の作製)

例示化合物 1 - 62 の重合物を塩化メチレンに溶解し、ガラス基板上に乾燥膜厚が 40 μ m になるように塗布し、乾燥を行った。

50

【0123】

次に、作製した膜を剥離し、膜の表面にアルミ電極を蒸着で取り付けした後、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、120 まで5 /minの割合で上昇し、120 で15分間保持した後で電圧は印加したままで室温まで徐冷し、分極処理を施した比較有機圧電体膜である有機圧電材料比較2を有する超音波振動子比較2作製した。

【0124】

（有機圧電材料比較3、超音波振動子比較3の作製）

ポリウレア-1を1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノール（以下、HFIPと称す）に溶解し、乾燥後の膜厚が50μmになるように塗布し、乾燥を行った。

10

【0125】

得られた膜を120、5MPaの条件でホットプレスを行い、プレスした膜を氷水で急冷することにより、厚み40μmの膜を作製した。

【0126】

次に、作製した膜の表面にアルミ電極を蒸着で取り付けした後、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、120 まで5 /minの割合で上昇し、120 で15分間保持した後で電圧は印加したままで室温まで徐冷し、分極処理を施した有機圧電材料比較3を有する超音波振動子比較3作製した。

20

【0127】

（有機圧電材料比較4、超音波振動子比較4の作製）

有機圧電材料4の作製において、使用する例示化合物を特開2008-47693号公報の実施例1に記載の化合物（CaBi₄Ti₄O₁₅）に変え、含有量を表1に記載の従い、有機圧電材料4と同様にして、有機圧電材料比較4、超音波振動子比較4を作製した。

【0128】

（有機圧電材料比較5、超音波振動子比較5の作製）

有機圧電材料4の作製において、使用する例示化合物を特開2008-36202号公報の実施例1に記載の化合物（フッ化ビニリデン-パーフルオロアルキルビニルエーテル）に変え、含有量を表1に記載の従い、有機圧電材料4と同様にして、有機圧電材料比較5、超音波振動子比較5を作製した。

30

【0129】

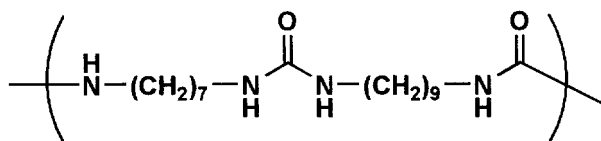
（比較有機圧電材料6の作製）

例示化合物1-1を塩化メチレンに溶解し、ガラス基板上に乾燥膜厚が40μmになるように塗布乾燥を行ったが、膜が非常に脆く、剥離ができなかったため、電極の取り付けが行えなかった。

【0130】

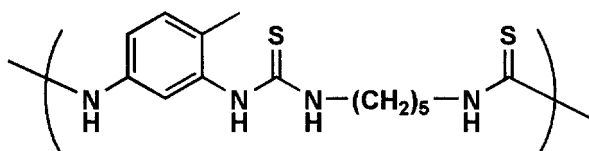
【化 1 3】

ポリウレアー1



ポリチオウレアー1

10



【0 1 3 1】

(評価)

上記超音波振動子1～22、比較1～5について、共振法にて、25℃で圧電定数 e_{31} を測定し、圧電特性の指標とした。 20

【0 1 3 2】

測定には、Rheolograph Solid(東洋精機社製)を用い、上記評価結果を超音波振動子比較1を100としたときの相対値にて表1に示した。

【0 1 3 3】

【表 1】

有機 圧電 材料	超音波 振動子	超音波 探触子	一般式(1)で表される化合物 (または比較の化合物)		高分子化合物		有機圧電材料		備考
			化合物	含有率(質量%)	種類	重量平均 分子量	圧電e31特性 (相対値)	超音波探触子 受信感度 (相対値)	
1	1	1	1-1	50	ポリスチレン	45000	130	◎	本発明
2	2	2	1-1	70	ポリスチレン	280000	128	○	本発明
3	3	3	1-1	50	ポリウレア-1	160000	140	◎	本発明
4	4	4	1-1	100	ポリチオウレア-1	120000	150	◎	本発明
5	5	5	1-3	50	ポリチオウレア-1	120000	139	◎	本発明
6	6	6	1-14	50	ポリチオウレア-1	120000	130	◎	本発明
7	7	7	1-42	40	ポリチオウレア-1	120000	137	◎	本発明
8	8	8	1-1	30	PVDF-TrFE	260000	133	◎	本発明
9	9	9	1-78	50	ポリウレア-1	160000	143	◎	本発明
10	10	10	1-79	50	ポリチオウレア-1	120000	147	◎	本発明
11	11	11	1-80	30	ポリチオウレア-1	120000	124	○	本発明
12	12	12	1-21	30	ポリチオウレア-1	120000	126	○	本発明
13	13	13	1-32	30	ポリチオウレア-1	120000	123	○	本発明
14	14	14	1-68	10	ポリチオウレア-1	120000	125	○	本発明
15	15	15	1-15(n=1)	100	ポリチオウレア-1	120000	139	◎	本発明
16	16	16	1-15(n=50)	100	ポリチオウレア-1	120000	138	◎	本発明
17	17	17	1-65(n=100)	100	ポリチオウレア-1	120000	136	◎	本発明
18	18	18	1-70	100	ポリチオウレア-1	120000	128	○	本発明
19	19	19	1-73	100	ポリチオウレア-1	120000	130	◎	本発明
20	20	20	1-30	100	ポリチオウレア-1	120000	132	◎	本発明
21	21	21	1-16	200	ポリチオウレア-1	120000	130	◎	本発明
22	22	22	1-12	100	ポリチオウレア-1	120000	123	○	本発明
比較1	比較1	比較1	1-78	(圧電膜に対して100%)	—	—	100	×	比較
比較2	比較2	比較2	1-80	(圧電膜に対して100%)	—	—	70	×	比較
比較3	比較3	比較3	—	—	ポリチオウレア-1	120000	60	×	比較
比較4	比較4	比較4	CaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	100	ポリチオウレア-1	120000	108	×	比較*1
比較5	比較5	比較5	※	100	ポリチオウレア-1	120000	109	×	比較*2

※フッ化ビニリデン-パーフルオロアルキルビニルエーテル

比較*1：特開2008-47693号の実施例1使用化合物 比較*2：特開2008-36202号の実施例1使用化合物

【0134】

表1から、本発明の有機圧電材料は、圧電特性に優れることが分かる。

【 0 1 3 5 】

実施例 2

(超音波探触子の作製と評価)

送信用振動子を構成する圧電材料の作製

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 $(\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_{4.015}\text{O}_{15}$ となるように秤量した。

【 0 1 3 6 】

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。

10

【 0 1 3 7 】

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碎を行い、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。

【 0 1 3 8 】

微粉碎においては、微粉碎を行う時間及び粉碎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。

【 0 1 3 9 】

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。

20

【 0 1 4 0 】

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 1 4 1 】

受信用積層振動子の作製

前記のように作製した超音波振動子 1 ~ 22、比較 1 ~ 5 と厚さ 50 μm のポリエステルフィルムを、エポキシ系接着剤にて貼り合わせた受信用積層振動子 1 ~ 22、比較 1 ~ 5 を作製した。

30

【 0 1 4 2 】

次に、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 1 ~ 22、比較 1 ~ 5 を各々積層し、且つバッキング層と音響整合層とを設置し、超音波探触子 1 ~ 22、比較 1 ~ 5 を作製した。

【 0 1 4 3 】

次いで、超音波探触子 1 ~ 22、比較 1 ~ 5 について、下記のように相対受信感度を求め、超音波探触子比較 1 を 100 とした相対値で表し、下記のランクで評価して、受信感度の指標とした。(○以上を実用的に満足できるレベルとした)

: 130 以上

○ : 120 以上 130 未満

: 110 以上 120 未満

× : 110 未満

40

なお、受信感度については、5 MHz 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 10 MHz、3 次高調波として 15 MHz、4 次高調波として 20 MHz の受信感度を測定し、相対感度を求めた。

【 0 1 4 4 】

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 ~ 50 MHz) を使用した。

50

【 0 1 4 5 】

表 1 の結果から、本発明の有機圧電材料を用いた、超音波振動子、超音波探触子は受信感度に優れることが分かる。

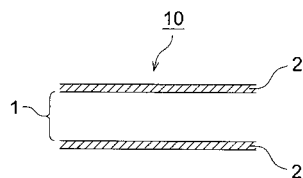
【 符号の説明 】

【 0 1 4 6 】

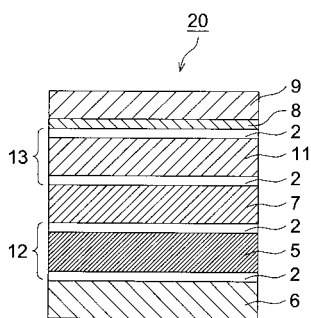
- 1 有機圧電材料
- 2 電極
- 5 送信用圧電材料
- 6 パッキング層
- 7 基板
- 8 音響整合層
- 9 音響レンズ
- 10 超音波振動子
- 11 受信用有機圧電材料
- 12 送信用超音波振動子
- 13 受信用超音波振動子
- 20 超音波探触子

10

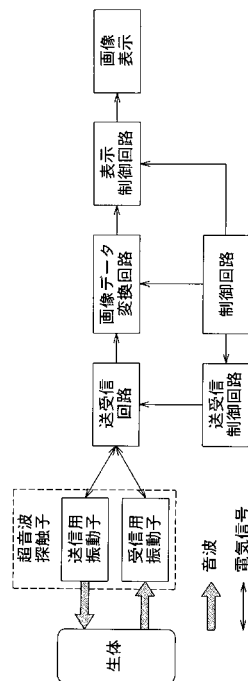
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

H 0 4 R 17/00

(2006.01)

F I

H 0 4 R 17/00

3 3 0 Z

テーマコード (参考)

专利名称(译)	有机压电材料，超声波换能器和超声波探头		
公开(公告)号	JP2010165771A	公开(公告)日	2010-07-29
申请号	JP2009005558	申请日	2009-01-14
[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	福坂 潔 藤澤 理枝		
发明人	福坂 潔 藤澤 理枝		
IPC分类号	H01L41/193 A61B8/00 H01L41/08 H01L41/26 H01L41/22 H04R17/00 H01L41/314 H01L41/333 H01L41/45		
FI分类号	H01L41/18.102 A61B8/00 H01L41/08.H H01L41/22.C H01L41/22.Z H04R17/00.330.Z H01L41/314 H01L41/333 H01L41/45		
F-TERM分类号	4C601/EE03 4C601/GB02 4C601/GB15 4C601/GB19 5D019/BB01		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种有机压电材料，其提供具有高压电特性和优异的接收灵敏度的超声波振动器和超声波探头：并且提供使用有机压电材料的超声波振动器和超声波探头。溶解：有机压电材料含有通式（1）表示的化合物：R1-A1-（L1-A1）n-R2或通过R1在侧链具有式（1）表示的化合物残基的聚合物或R2。 Z

