

(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2010-93166

(P2010-93166A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 41/193 (2006.01)</b>	H O 1 L 41/18 1 O 2	2 G O 4 7
<b>A 6 1 B 8/00 (2006.01)</b>	A 6 1 B 8/00	4 C 6 0 1
<b>H O 4 R 17/00 (2006.01)</b>	H O 4 R 17/00 3 3 O Y	4 J O 3 0
<b>G O 1 N 29/24 (2006.01)</b>	G O 1 N 29/24	5 D O 1 9
<b>H O 1 L 41/08 (2006.01)</b>	H O 1 L 41/08 H	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-263633 (P2008-263633)  
 (22) 出願日 平成20年10月10日 (2008.10.10)

(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 西久保 雄一  
 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  
 Fターム(参考) 2G047 CA01 EA11 GB11 GB21 GB35  
 GB36  
 4C601 GB02 GB15 GB44 GB45  
 4J030 CB02 CB35 CG01 CG24  
 5D019 BB04 FF04

(54) 【発明の名称】 有機圧電体、超音波振動子、超音波探触子および超音波画像検出装置

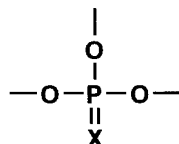
## (57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、良好な圧電特性を有し、取扱性および耐熱性に優れた圧電体およびそれを用いた超音波振動子ならびに測定の安定性に優れる超音波探触子および超音波画像検出装置を提供することにある。

【解決手段】下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する化合物であることを特徴とする有機圧電体。

【化1】

一般式(1)



【選択図】 なし

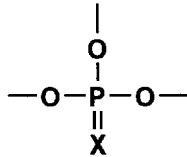
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する化合物であることを特徴とする有機圧電体。

## 【化 1】

一般式(1)



10

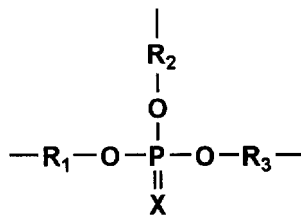
(式中、Xは酸素原子または硫黄原子を表す。)

## 【請求項 2】

下記一般式(2)で表される構造単位を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機圧電体。

## 【化 2】

一般式(2)



20

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、各々独立に、アルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。Xは酸素原子または硫黄原子を表す。)

30

## 【請求項 3】

前記一般式(2)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>の少なくとも1つが、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機圧電体。

## 【請求項 4】

前記有機圧電体の電気機械結合定数が0.20以上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体。

## 【請求項 5】

請求項 1～4のいずれか1項に記載の有機圧電体を含有する圧電材料と、電極とを有することを特徴とする超音波振動子。

40

## 【請求項 6】

前記超音波振動子が、受信用超音波振動子であることを特徴とする請求項 5 に記載の超音波振動子。

## 【請求項 7】

請求項 5 または 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。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の超音波探触子を具備することを特徴とする超音波画像検出装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

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画像検出装置並びにそれに用いられる超音波探触子、超音波振動子および有機圧電体に関する。

【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。

【0003】

無機圧電体としては、例えば水晶、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ などの単結晶、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{AlN}$ 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無機圧電体が知られている。

10

【0004】

しかしながら、これら無機材質の圧電体は、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。

【0005】

有機圧電体としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（以下「 $\text{PVDF}$ 」と略す。）、ポリシアン化ビニリデン（以下「 $\text{PVDCN}$ 」と略す。）ポリ尿素（特許文献1参照）等の有機圧電体が知られている。

【0006】

また、圧電特性をさらに向上させたものとして、例えば $\text{PVDF}$ フィルムを熱処理後分極させた圧電材料（特許文献2参照）、3フッ化エチレンまたは4フッ化エチレンと、フッ化ビニリデンとの共重合体からなる圧電体を延伸処理して作製した圧電材料が知られている（特許文献3参照）。

20

【0007】

これらの有機圧電体は、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、高感度な検出を可能とする特徴を持っている。

【0008】

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（ $\text{Harmonic Imaging}$ ）技術が研究、開発されている。

30

【0009】

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、 $\text{S/N}$ 比（ $\text{signal to noise ratio}$ ）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取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。

【0010】

そして、有機圧電体は、上記高周波特性、広帯域特性を必要とする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。

40

【0011】

しかしながら、これらの有機圧電体を用いた圧電材料を有する素子は、無機圧電体を用いた圧電材料を有する素子に比べ、相転移温度が低いことから耐熱性が充分でないという問題があり、これらの素子を用いて構成した超音波探触子は、使用時間が長くなると、構成部材の発熱により圧電特性が低下する場合があるという問題があった。

【0012】

この耐熱性に関しては、有機圧電体として広く知られている $\text{PVDF}$ においては、圧電特性を失う相転移温度を有しない製造方法による耐熱性に優れたポリフッ化ビニリデン共

50

重合体の記載がある（特許文献 4 参照）。

【 0 0 1 3 】

この方法は、特定の組成比であるフッ化ビニリデンとトリフルオロエチレン（以下「3 F E」とも略称する。）の共重合の熱溶融物に対しては有効であるが、組成比が異なる場合や延伸成形膜には適用ができない、膜融点に近い高温では特性が劣化するという限界がある。

【 0 0 1 4 】

また、他の有機圧電体である上記ポリ尿素の場合、耐熱性は比較的良好であるがウレア基の水素結合が強固であるため、溶解性は非常に悪く、また剛直性が高いため、取扱性が極端に悪く、有機圧電膜を製造するにはその製造方法が、蒸着重合法に限られるなどの欠点があった。

10

【特許文献 1】特開平 5 - 3 1 1 3 9 9 号公報

【特許文献 2】特開昭 6 0 - 4 7 0 3 4 号公報

【特許文献 3】特開平 8 - 3 6 9 1 7 号公報

【特許文献 4】特開昭 6 0 - 2 1 7 6 7 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 5 】

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、良好な圧電特性を有し、取扱性および耐熱性に優れた圧電体およびそれを用いた超音波振動子ならびに測定 of 安定性に優れた超音波探触子および超音波画像検出装置を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

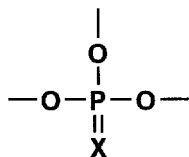
1．下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する化合物であることを特徴とする有機圧電体。

【 0 0 1 7 】

【化 1】

一般式(1)

30



【 0 0 1 8 】

（式中、X は酸素原子または硫黄原子を表す。）

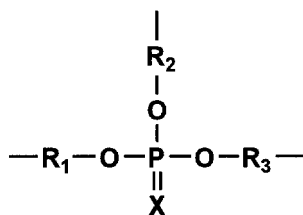
2．下記一般式（2）で表される構造単位を有する化合物であることを特徴とする 1 に記載の有機圧電体。

40

【 0 0 1 9 】

## 【化 2】

## 一般式(2)



10

## 【0020】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、各々独立に、アルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。 $X$  は酸素原子または硫黄原子を表す。)

3. 前記一般式(2)において、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  の少なくとも1つが、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であることを特徴とする2に記載の有機圧電体。

4. 前記有機圧電体の電気機械結合定数が0.20以上であることを特徴とする1~3のいずれか1項に記載の有機圧電体。

5. 1~4のいずれか1項に記載の有機圧電体を含有する圧電材料と、電極とを有することを特徴とする超音波振動子。

20

6. 前記超音波振動子が、受信用超音波振動子であることを特徴とする5に記載の超音波振動子。

7. 5または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。

8. 7に記載の超音波探触子を具備することを特徴とする超音波画像検出装置。

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明の上記手段により、良好な圧電特性を有し、取扱性および耐熱性に優れた圧電体および超音波振動子ならびに測定の実用性に優れた超音波探触子および超音波画像検出装置が提供できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

30

## 【0022】

本発明は、有機圧電体であって、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する化合物であることを特徴とする。

## 【0023】

本発明においては、特に上記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する化合物である圧電体を含有する圧電材料を用いることで、圧電特性が良好で、取り扱い性および耐熱性に優れた超音波振動子を提供することができる。

## 【0024】

有機圧電体とは、機械的力や歪みを加えることにより、電荷を発生する正圧電効果または、電界を加えると力や歪みを発生する逆圧電効果を持つ有機物質をいう。

40

## 【0025】

一般式(1)で表される繰り返し単位を有する化合物

一般式(1)で表される繰り返し単位を有する化合物(以下本発明に係る化合物と称する)は、多価アルコール化合物と、カップリング剤である塩化ホスホリルまたは塩化チオホスホリルとを反応させる方法などにより合成することができる。

## 【0026】

本発明に係る化合物は、3次元網目構造を有する。この網目構造は、使用する多価アルコール化合物の種類により繰り返し単位の数、網目構造は異なるが、特に一般式(2)で表される構造単位を有するものが好ましい。

## 【0027】

50

一般式(2)において、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は、各々独立に、アルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。

【0028】

アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、シクロヘキシレン基(例えば、1, 6 - シクロヘキサンジイル基等)、シクロペンチレン基(例えば、1, 5 - シクロペンタンジイル基など)等が挙げられる。

【0029】

アリーレン基としては、o - フェニレン基、m - フェニレン基、p - フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナфтаセンジイル基、ビレンジイル基、ナフチルナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基(例えば、3, 3' - ビフェニルジイル基、3, 6 - ビフェニルジイル基等)、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフェニルジイル基、ノビフェニルジイル基、デシフェニルジイル基、メチレンビスフェニル基、フルオレニル基、等が挙げられる。

【0030】

ヘテロアリーレン基としては、例えば、カルバゾール環、トリアジン環、トリアゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、キノキサリン環、チオフェン環、オキサジアゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、インドール環からなる群から導出される、2価の基等が挙げられる。

【0031】

(合成方法)

一般式(2)で表される構造単位を有する化合物は、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基を有する多価アルコールとカップリング剤である塩化ホスホリルまたは塩化チオホスホリルとを反応させる方法により合成することができる。

【0032】

反応の原材料となる、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基を有する多価アルコール化合物としては、エチレングリコール、パーフルオロ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、パーフルオロペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、グリセリン、3 - ジメチルアミノ - 1, 2 - プロパンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、2, 6 - ピリジンジメタノール、4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、4, 4 - ジヒドロキシジフェニルメタン、ヒドロキノン、レソルシノール、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、p - キシリレングリコール、ソルビトール、キシリトール、が挙げられる。

【0033】

カップリング剤の使用量は、アルコール化合物1当量に対し、0.8 ~ 1.5当量使用することが好ましい。さらに好ましくは、1.0 ~ 1.2当量である。

【0034】

カップリングさせる反応温度は、使用するカップリング剤、アルコール化合物の反応性にもよるが、できるだけ低い方が好ましく、-40 ~ 60、好ましくは-20 ~ 30であり、より好ましくは-10 ~ 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。

【0035】

反応に用いる溶媒は、目的の化合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

10

20

30

40

50

、反応基質および反応生成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。

【0036】

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、反応生成物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。

10

【0037】

ここで言う「良溶媒」とは、反応性生物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る。

【0038】

又、「貧溶媒」とは、反応性生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。

20

【0039】

本発明に係る化合物の分子量（数平均）は、5000～300000であることが好ましい。

【0040】

以下に、本発明に係る化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されない。

【0041】

下記に、例示化合物に使用される多価アルコール（モノマー1～3）、カップリング剤の種類と使用割合を示す。

【0042】

30

【表 1】

例示 化合物	モノマー 1		モノマー 2		モノマー 3		カップリング剤	
	モノマー	添加量 (mol)	モノマー	添加量 (mol)	モノマー	添加量 (mol)	種類	添加量 (mol)
1	2,2-ビス(ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン	0.5	2,6-ジヒドロキシ ナフタレン	0.5			塩化ホスホリル	1.0
2	1,4-シクロヘキサン ジメタノール	0.25	パーフルオロ エチレングリコール	0.5	p-キシリレン グリコール	0.25	塩化ホスホリル	1.1
3	1,5-ベンタンジオール	0.65	ハイドロキノン	0.35			塩化ホスホリル	1.1
4	パーフルオロペンタンジオール	0.75	レソルシノール	0.25			塩化チオホスホリル	1.2
5	グリセリン	0.6	2,6-ピリジン ジメタノール	0.4			塩化ホスホリル	1.2
6	3-ジメチルアミノ 1,2-プロパンジオール	0.6	4,6-ジヒドロキシ ピリミジン	0.4			塩化チオホスホリル	1.1
7	1,7-ヘプタンジオール	0.7	4,4-ジヒドロキシ ジフェニルメタン	0.3			塩化チオホスホリル	1.1

10

20

30

40

【0043】

本発明に係る圧電体材料は、圧電体膜を用いて形成される。圧電体膜は、本発明の有機

50



圧電体それ単体が、または必要に応じ他の有機圧電体と混合されたものが膜状にされたものである。

【0044】

圧電体材料の電気機械結合定数は、0.20以上であることが好ましく、特に0.25以上であることが好ましい。

【0045】

電気機械結合定数  $k_t$  とは、(出力されたエネルギー/入力されたエネルギー)<sup>1/2</sup> であり、下記の測定方法により測定された値をいう。

【0046】

電気機械結合定数  $k_t$  は、電子情報技術産業協会規格 J E I T A E M - 4 5 0 1 (旧 E M A S - 6 1 0 0) 圧電セラミック振動子の電氣的試験方法に記載の円盤状振動子の厚みたて振動に 4.2.6 項に準拠した値であり、下記式に基づく値である。

【0047】

$$k_t = \left( \frac{1}{\tan(\theta)} \right)^{1/2}$$

ただし、 $\theta = \left( \frac{1}{2} \right) \times (S/P)$ 、P は厚み共振周波数付近の抵抗値のピーク周波数、S はコンダクタンスのピーク周波数である。

【0048】

圧電体膜を作製した時点で、電気結合定数が 0.20 より小さい場合には、必要に応じ、圧電体膜を延伸処理、アニール処理、分極処理などを施すことで、圧電体材料の電気機械結合定数を 0.20 以上とすることが好ましい。またこれらの処理を併用してもよい。

【0049】

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 ~ 10 倍、好ましくは 2 ~ 6 倍の範囲で行うことができる。

【0050】

例えば、本発明に係る化合物を、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到する方法などが挙げられる。

【0051】

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 h コロナ放電処理方法が適用され得る。

【0052】

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。

【0053】

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 ~ - 20 kV、電流としては 1 ~ 80 mA、電極間距離としては、1 ~ 10 cm、印加電圧としては、0.5 ~ 2.0 MV/m である条件が好ましい。

【0054】

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。

【0055】

分極処理は、圧電体材料が有する、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。

【0056】

アニール処理は、圧電体膜を加熱する処理である。加熱する温度としては、有機圧電体が強誘電性を示す場合には、キュリー温度以下で行うことが必要であり、強誘電性を示さない場合には、融点以下で行う必要がある。

【0057】

本発明の有機圧電体が耐熱性、圧電特性、取扱性に優れる理由は、明確ではないが、本

10

20

30

40

50

発明に係る構造は、水素結合が適度に緩和された分子構造であり、これが、材料の溶解性を向上させ、かつ有機圧電膜の取扱性を向上させ、また材料の柔軟性が向上するため、圧電材料にとって必須な双極子配向処理、すなわち分極処理も効果的に行うことができるものと推測される。

#### 【0058】

(併用可能な有機圧電体)

本発明の有機圧電体と共に、併用可能な他の有機圧電体としては、混合した場合に層分離を起こさない有機圧電体を選択して用いることができる。他の有機圧電体の割合は、圧電体膜に対して、50質量%以下が好ましく、0~30質量%が好ましい。

#### 【0059】

他の有機圧電体としては、本発明の有機圧電体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。

#### 【0060】

なお、「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( $p$ )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  $p$  の値としては、Hansch, C. Leoらの報告(例えば、J. Med. Chem. 16、1207(1973); ibid. 20、304(1977))に記載の値を用いるのが好ましい。

#### 【0061】

例えば、 $p$ 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-ジプロピルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)などが挙げられる。

#### 【0062】

重合性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。

#### 【0063】

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'

10

20

30

40

50

- 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、, - ビス(4 - アミノフェニル)トルエン、4, 4 - メチレンビス(2 - クロロアニリン)、4, 4 - メチレンビス(2, 6 - ジクロロアニリン)、4, 4 - メチレンビス(2, 3 - ジブromoアニリン)、3, 4 - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4 - ジアミノオクタフルオロジフェニルエーテル、4, 4 - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4 - ジアミノジフェニルジスルフィド、ビス(4 - アミノフェニル)スルホン、ビス(3 - アミノフェニル)スルホン、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4 - アミノフェニル)スルホキシド、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 5 - ビス(4 - アミノフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、ネオペンチルグリコールビス(4 - アミノフェニル)エーテル、4, 4 - ジアミノスチルベン、, - 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romo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romo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

10

20

30

40

50

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)-1H-ピロール、  
 1-(ジ p-アミノフェニルメチル)-1H-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と、4,4-ジフェニルメ  
 タンジソシアナート(MDI)、4,4-メチレンビス(2,6-ジメチルフェニル  
 イソシアナート)、4,4-メチレンビス(2,6-ジエチルフェニルイソシアナート  
 )、4,4-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェニルイソシアナート)、4,  
 4-メチレンビス(2,6-ジシクロヘキシルフェニルイソシアナート)、4,4-  
 メチレンビス(2-メチルフェニルイソシアナート)、4,4-メチレンビス(2-エ  
 チルフェニルイソシアナート)、4,4-メチレンビス(2-t-ブチルフェニルイソ  
 シアナート)、4,4-メチレンビス(2-シクロヘキシルフェニルイソシアナート)  
 、4,4-メチレンビス(3,5-ジメチルフェニルイソシアナート)、4,4-メ  
 チレンビス(2,3-ジメチルフェニルイソシアナート)、4,4-メチレンビス(2  
 ,5-ジメチルフェニルイソシアナート)、2,2-ビス(4-イソシアナートフェニル  
 )ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-イソシアナートフェニル)プロパン、1  
 ,1-ビス(4-イソシアナートフェニル)シクロヘキサン、  
 -ビス(4-イソシ  
 アナートフェニル)トルエン、4,4-メチレンビス(2,6-ジクロロフェニルイソ  
 シアナート)、4,4-メチレンビス(2-クロロフェニルイソシアナート)、4,4  
 -メチレンビス(2,3-ジブromoフェニルイソシアナート)、m-キシリレンジイソ  
 シアナート、4,4-ジイソシアナート-3,3-ジメチルピフェニル、1,5-ジ  
 イソシアナートナフタレン、1,3-フェニレンジイソシアナート、1,4-フェニレンジ  
 イソシアナート、2,4-トルエンジイソシアナート(2,4-TDI)、2,6-トル  
 エンジイソシアナート(2,6-TDI)、1,3-ビス(2-イソシアナート-2-ブ  
 ロピル)ベンゼン、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘ  
 キシルメタン-4,4-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチ  
 レンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2,7-フルオレ  
 ンジイソシアナート、ベンゾフェノン-4,4-ジイソシアン酸、3,3-ジクロロ  
 ベンゾフェノン-4,4-ジイソシアン酸、5,5-ジエチル-3,3-ジフルオ  
 ロベンゾフェノン-4,4-ジイソシアン酸、2,2-ビス(4-イソシアネートフェ  
 ニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-イソシアネートフェニル)プロ  
 パン、2,2-ビス(4-イソシアネートフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-  
 ビス(3-フルオロ-4-イソシアネートフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4  
 -イソシアネートフェニル)エーテル、ビス(3,5-ジフルオロ-4-イソシアネート  
 フェニル)エーテル、ビス(4-イソシアネートフェニル)スルフィド、ビス(3,5-  
 ジブromo-4-イソシアネートフェニル)スルフィド、ビス(4-イソシアネートフェ  
 ニル)ジスルフィド、ビス(4-イソシアネートフェニル)スルホン、ビス(4-イソシ  
 アネートフェニル)スルホキシド、ビス(3,5-ジフルオロ-4-イソシアネートフェ  
 ニル)スルホキシド、1,1-ビス(4-イソシアネートフェニル)シクロプロパン、1,  
 1-ビス(4-イソシアネートフェニル)シクロオクタン、1,1-ビス(4-イソシ  
 アネートフェニル)シクロヘキサン、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  
 ザール、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と、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

10

20

30

40

50

、 3 , 3 - ジフルオロベンゾフェノン - 4 , 4 - ジイソチオシアネート酸、 2 , 2 - ビス ( 3 , 5 - ジクロロ - 4 - イソチオシアネートフェニル ) プロパン、 ビス ( 4 - イソチオシアネートフェニル ) エーテル、 ビス ( 4 - イソチオシアネートフェニル ) スルホン、 ビス ( 4 - イソチオシアネートフェニル ) スルホキシド、 ビス ( 3 , 5 - ジフルオロ - 4 - イソチオシアネートフェニル ) スルホキシド、 1 , 1 - ビス ( 4 - イソチオシアネートフェニル ) シクロプロパン、 1 , 1 - ビス ( 4 - イソチオシアネートフェニル ) シクロオクタン、 4 , 4 - ( シクロヘキシルメチレン ) ビス ( イソチオシアネートベンゼン )、 2 , 2 - ビス ( 4 - イソチオシアネートフェニル ) マロン酸ジエチル、 1 - ( ジ p - イソチオシアネートフェニルメチル ) - 1 H - ピロール、 2 - ( ジ p - イソチオシアネートフェニルメチル ) オキサゾール等のジイソチオシアネート化合物とそれら誘導体である。

10

## 【 0 0 6 4 】

以下、併用することができる、他の有機圧電体についてさらに詳細な説明をする。

## 【 0 0 6 5 】

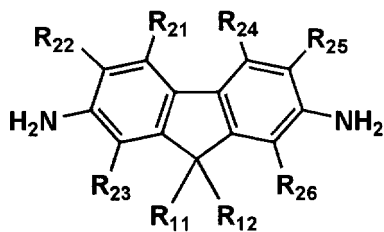
本発明においては、併用しうる有機圧電体が、ウレア結合もしくはチオウレア結合を有する化合物を構成成分として含有することが好ましく、当該化合物が、下記一般式 ( A ) ~ ( C ) で表される化合物もしくはこれらの化合物の誘導体を原料として形成されたものであることも好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

## 【 化 3 】

20

## 一般式(A)



30

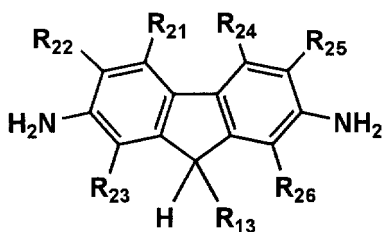
## 【 0 0 6 7 】

( 式中、  $R_{11}$  および  $R_{12}$  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、これらの基はさら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 6 8 】

## 【 化 4 】

## 一般式(B)



40

## 【 0 0 6 9 】

( 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

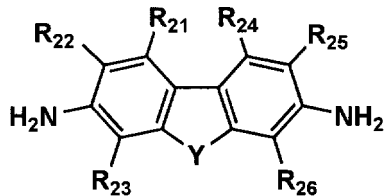
50

を表し、これらの活性水素は、さらにアルキル基、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。)

【0070】

【化5】

### 一般式(C)



10

【0071】

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

20

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

【0072】

《一般式(A)で表される化合物》

一般式(A)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。

30

【0073】

《一般式(B)で表される化合物》

一般式(B)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。

40

【0074】

《一般式(C)で表される化合物》

一般式(C)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

50

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。

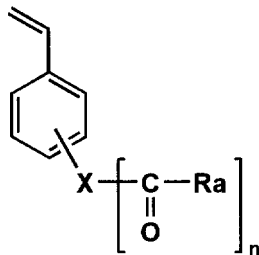
【0075】

本発明においては、その他の有機高分子材料として以下に示すポリスチレン誘導体も使用できる。

【0076】

【化6】

一般式(D)



【0077】

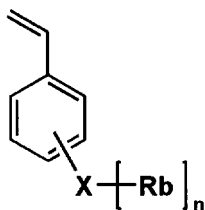
(式中、Raは、各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、電子吸引性基を含むアルキル基、電子吸引性基を含むアリール基もしくはヘテロアリール基を表す。Xは、結合しうる炭素以外の原子、もしくはなくてもよい。nはXの原子価-1以下の整数を表す。)

一般式(D)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、および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。

【0078】

【化7】

一般式(E)



【0079】

(式中、Rb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、またhなくても

10

20

30

40

50

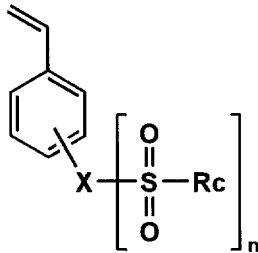
よい。nはXの原子価 - 1 以下。)

一般式(E)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、およびp - (1H - 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。

【0080】

【化8】

一般式(F)



10

【0081】

(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、またhなくても  
よい。nはXの原子価 - 1 以下の整数を表す。)

20

一般式(F)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、および(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。

【0082】

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。

30

【0083】

本発明に係る圧電材料に用いられる、本発明の化合物を含有する有機圧電膜は、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。

【0084】

有機圧電膜の作製方法として、基本的には、本発明の化合物を含有する溶液を基板上に  
塗布し、乾燥して得る方法などにより、得られる。

40

【0085】

なお、本発明の有機圧電体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してもよい。

【0086】

(超音波振動子)

本発明の超音波振動子は、本発明の有機圧電体を含有する圧電材料に電極を付したもの  
であり、対向する一対の電極間に、有機圧電材料を有する態様が好ましい。

【0087】

本発明の有機圧電体は、超音波振動子に用いられる場合、形成された膜の状態のまま使  
用することもできるが、上記のように、さらに延伸処理、分極処理が施されていることが

50



好ましい。

【0088】

(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、なかでも金(Au)、白金(Pt)、銀(Ag)が好ましく用いられる。

【0089】

有機圧電材料に電極を付する方法としては、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0.02~1.0μm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1~10μmの厚さに形成する方法が挙げられる。

10

【0090】

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。

【0091】

さらに、有機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、有機圧電材料の膜を分極処理することができる。

【0092】

20

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。

【0093】

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。

【0094】

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。

30

【0095】

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、超音波受信用振動子として、または超音波送信用振動子として用いられるが、特に超音波受信用振動子として用いられることが好ましい態様である。

【0096】

図1を用いて、本発明の超音波振動子を説明する。

【0097】

超音波振動子10は、有機圧電材料1の両側に電極2が配置されている。電極2は、必要に応じ、有機圧電材料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。

40

【0098】

(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、超音波送信用振動子と超音波受信用振動子とを具備することが好ましい。

【0099】

本発明の超音波探触子は、超音波送信用振動子および超音波受信用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、特に少なくとも超音波受信用振動子が本発明の超音波振動子であることが好ましい。

50

## 【 0 1 0 0 】

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。

## 【 0 1 0 1 】

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。

## 【 0 1 0 2 】

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。

## 【 0 1 0 3 】

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、 $40 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

## 【 0 1 0 4 】

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。

## 【 0 1 0 5 】

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。

## 【 0 1 0 6 】

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 上に受信用有機圧電材料 11 に電極 2 が付された受信用超音波振動子 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。

## 【 0 1 0 7 】

( 超音波画像検出装置 )

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。

## 【 0 1 0 8 】

図 3 は、本発明の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。

## 【 0 1 0 9 】

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。

## 【 0 1 1 0 】

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。

## 【 0 1 1 1 】

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。

## 【 0 1 1 2 】

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 】

## 【 0 1 1 3 】

以下、実施例を挙げ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。

## 【 0 1 1 4 】

10

20

30

40

50

## 実施例 1

## (有機圧電体 1 ~ 7 の調製)

3 リットルの三口フラスコに 153.4 g (1.0 mol) の塩化ホスホリルと 800 ml のメチレンクロライドを入れて攪拌し、均一な溶液とし、氷冷下、168.1 g (0.50 mol) の 2,2 - ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、80.1 g の 2,6 - ジヒドロキシナフタレン、202.4 g (2.00 mol) のトリエチルアミンの混合物を 2 時間かけて滴下した。引き続いて 101.2 g (1.00 mol) のトリエチルアミンを加えた後、さらに 4 時間攪拌し、次いで 400 g の氷水を加えた後、1 晩攪拌を行った。反応混合物を 5 リットルの分液ロートに移し、有機層(下層)を回収した。回収した有機層は塩化ナトリウムを飽和させた 0.1 N 塩酸 200 ml にて 2 回洗浄した。硫酸マグネシウムにて 1 晩乾燥させた後、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、有機圧電体 1 (例示化合物 1) を 590 g 得た。

10

## 【0115】

有機圧電体 1 の合成において、多価アルコールとカップリング剤とを表 1 に記載のものに変えた他は、有機圧電体 1 の合成と同様にして有機圧電体 2 ~ 7 (例示化合物 2 ~ 7) を得た。

## 【0116】

## (圧電体比較 1 ~ 3 の調製)

0.5 L の四つ口セパラブルフラスコに、滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置および還流冷却管を付し、モノマーとして 4,4 - ジフェニルメタンジイソシアネート 25.0 g と脱水した 0 のテトラヒドロフラン 100 g を添加し溶解させた(グランド)。また 4,4 - メチレンジアニリン 20.0 g と脱水した 0 のテトラヒドロフラン 100 g を混合、溶解し、氷浴下、2 g / 分の速度でグランドに滴下し、滴下後から続けて 1 時間攪拌した。その後殿物を濾取し、0 に調温したアセトンで洗浄した。濾物を減圧乾燥して圧電体比較 1 を 38.7 g 得た。

20

## 【0117】

圧電体比較 1 の合成において、表 2 に示す材料を用いた他は、圧電体比較 1 の合成と同様にして圧電体比較 2 および 3 を得た。

## 【0118】

## (有機圧電体膜 1 ~ 7 の作製)

上記のように作製した有機圧電体 1 を、NMP (N - メチルピロリドン) を溶媒として質量比で 10 % の溶液を調製し、キャスト後、150 にて 2 時間減圧乾燥し、膜厚が 40  $\mu$ m の有機圧電体膜 1 を作製した。有機圧電体 2 ~ 7、圧電体比較 1 ~ 3 も同様の手順により有機圧電体膜 2 ~ 7、比較 1 ~ 3 を作製した。

30

## 【0119】

## (超音波振動子 1 ~ 7、超音波振動子比較 1 ~ 3 の作製)

有機圧電体膜 1 を、室温で 3 倍に延伸した後、延伸した長さを保ったまま、120 まで 5 / 分の割合で昇温し、5 分間停滞した後、自然冷却し、25 にした。その後、得られた膜の両面に、蒸着によりアルミニウム電極を施し、高圧電源装置 HARB - 20R60 (松定プレシジョン(株)製)と針状電極を用い、2.0 MV / m の電界でコロナ放電分極処理を行い、有機圧電体膜 1 を用いた超音波振動子 1 を作製した。また有機圧電体膜 2 ~ 7 についても、有機圧電体膜 1 と同様にして超音波振動子 2 ~ 7 を作製した。

40

## 【0120】

## (超音波振動子比較 1 ~ 3 の作製)

有機圧電体膜比較 1 を、180 まで 5 / 分の割合で昇温し、5 分間停滞した後、自然冷却し、25 にした。その後、得られた膜の両面に、蒸着によりアルミニウム電極を施し、高圧電源装置 HARB - 20R60 (松定プレシジョン(株)製)と針状電極を用い、2.0 MV / m の電界でコロナ放電分極処理を行い、圧電体膜比較 1 を用いた超音波振動子比較 1 を作製した。また圧電体膜比較 2、3 についても同様にして、比較超音波振動子 2、3 を作製した。

50

## 【 0 1 2 1 】

( 作製した超音波振動子の圧電性評価 )

得られた超音波振動子 1 ~ 7、超音波振動子比較 1 ~ 3 の評価は、Nano - R 2 / I 2 クローズドループ・リニアスキャナ搭載多機能 AFM ( PACIFIC NANOTECHNOLOGY 社製 ) と FCE - 1 型強誘電体特性評価システム ( 東陽テクニカ社製 ) で圧電 d 特性を測定し圧電性の指標とした。値が大きほど圧電性が良好である。

## 【 0 1 2 2 】

( 電気機械結合定数の測定 )

得られた超音波振動子 1 ~ 7、超音波振動子比較 1 ~ 3 について、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 4 2 9 4 A を用いて、25 雰囲気下において、40 Hz から 1 1 0 MHz まで等間隔で 6 0 0 点周波数掃引した。

10

## 【 0 1 2 3 】

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 をそれぞれ求め、下記式にて電気機械結合定数  $k_t$  を求めた。

## 【 0 1 2 4 】

$$k_t = \left( \frac{1}{\tan(\theta)} \right)^{1/2} \quad \text{ただし、} \theta = \left( \frac{S}{P} \right) \times \left( \frac{S}{P} \right)$$

インピーダンスアナライザを用いて厚み共振周波数から電気機械結合定数を求める方法としては、電子情報技術産業協会規格 JEITA EM - 4 5 0 1 ( 旧 E M A S - 6 1 0 0 ) 圧電セラミック振動子の電氣的試験方法に記載の円盤状振動子の厚みたて振動に 4 . 2 . 6 項に準拠した。

20

## 【 0 1 2 5 】

( 作製した超音波振動子の耐熱性評価 )

得られた超音波振動子 1 ~ 7、超音波振動子比較 1 ~ 3 を 8 0 の恒温槽にいれ、3 時間後取り出し、再び圧電性を測定した。測定方法は前記のように測定した。

## 【 0 1 2 6 】

上記評価結果を表 2 に示す。なお圧電性が 5 0 % 以上低下する場合は x、3 0 % 以上 5 0 % 未満の場合は、1 0 % 以上 3 0 % 未満の場合は、1 0 % 未満の場合は と評価した。

## 【 0 1 2 7 】

30

上記評価結果を表 2 に示す。表 2 の結果より、本発明の有機圧電体を用いた超音波振動子は、耐熱性、圧電性に優れていることが分かる。

## 【 0 1 2 8 】

【表 2】

超音波振動子	有機圧電体	モノマー1	モノマー2	モノマー3	電気機械結合定数	耐熱性	圧電特性	備考
比較1	比較1	4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート	4,4-メチレンジアニリン		0.12	△	100	比較例
比較2	比較2	1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン	1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン		0.06	×	103	比較例
比較3	比較3	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)	1,5-ジアミノナフタレン		0.13	△	105	比較例
1	1	2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン	2,6-ジヒドロキシナフタレン		0.21	◎	195	本発明
2	2	1,4-シクロヘキサジメタノール	パーフルオロエチレングリコール	p-キシリレングリコール	0.23	○	206	本発明
3	3	1,5-ペンタンジオール	ハイドロキノン		0.25	◎	200	本発明
4	4	パーフルオロペンタンジオール	レソルシノール		0.20	○	230	本発明
5	5	グリセリン	2,6-ピリジンジメタノール		0.21	◎	190	本発明
6	6	3-ジメチルアミノ-1,2-プロパンジオール	4,6-ジヒドロキシピリミジン		0.22	◎	195	本発明
7	7	1,7-ヘプタンジオール	4,4-ジヒドロキシジフェニルメタン		0.23	◎	186	本発明

【0129】

実施例 2

10

20

30

40

50

## (探触子の作製と評価)

## 送信用超音波振動子の作製

成分原料である  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$ 、および副成分原料である  $\text{MnO}$  を準備し、成分原料については、成分の最終組成が  $(\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_{4.01}\text{O}_{15}$  となるように秤量した。

## 【0130】

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。微粉碎においては、微粉碎を行う時間および粉碎条件を変えることにより、それぞれ粒子径100nmの圧電セラミックス原料粉末を得た。それぞれ粒子径の異なる各圧電セラミックス原料粉末にバインダーとして純水を6質量%添加し、プレス成形して、厚み100μmの板状仮成形体とし、この板状仮成形体を真空パックした後、235MPaの圧力でプレスにより成形した。次に、上記の成形体を焼成した。最終焼結体の厚さは20μmの焼結体を得た。なお、焼成温度は、それぞれ1100℃であった。1.5×Ec(MV/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施した。

10

## 【0131】

## 受信用超音波振動子の作製

前記実施例1において作製した有機圧電体膜1と厚さ50μm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圧電材料1を作製した。その後、上記と同様に電極を設け、分極処理を行い受信用超音波振動子を作製した。

20

## 【0132】

## (超音波探触子)

次に、常法に従って、上記の送信用超音波振動子の上に基板を設け、基板上に受信用超音波振動子を積層し、図2に示すように、バッキング層と音響整合層を設置し超音波探触子1を作製した。同様にして他の有機圧電体膜2～7、比較1～3を用いて、超音波探触子2～7、比較1～3を作製した。また、超音波探触子2～7、比較1～3を組み込んだ図3に示す構成を有する超音波画像検出装置を作製した。

30

## 【0133】

## (測定安定性の評価)

下記のようにして、絶縁破壊強度を測定し、測定安定性の指標とした。

## 【0134】

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、1%を超え10%未満を、10%以上を×として評価した。

## 【0135】

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。

40

## 【0136】

【表 3】

装置	探触子	測定安定性	備 考
比較 1	比較 1	×	比較例
比較 2	比較 2	×	比較例
比較 3	比較 3	×	比較例
1	1	○	本発明
2	2	○	本発明
3	3	○	本発明
4	4	○	本発明
5	5	○	本発明
6	6	○	本発明
7	7	○	本発明

10

## 【0137】

上記結果から、本発明の受信用超音波振動子を具備した超音波探触子は、絶縁破壊強度は良好であり、高い測定安定性を有していることが分かる。すなわち、本発明の受信用超音波振動子は、図3に示したような超音波画像検出装置に用いる超音波探触子にも好適に使用できることが確認された。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0138】

【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】本発明の超音波画像検出装置の主要部の構成を示す概念図である。

## 【符号の説明】

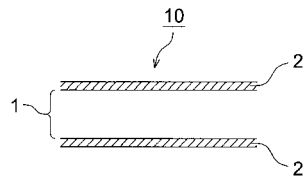
## 【0139】

- 1 有機圧電材料
- 2 電極
- 5 送信用圧電材料
- 6 バッキング層
- 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

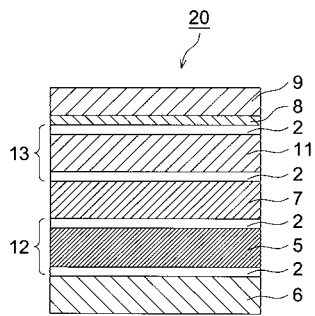
30

40

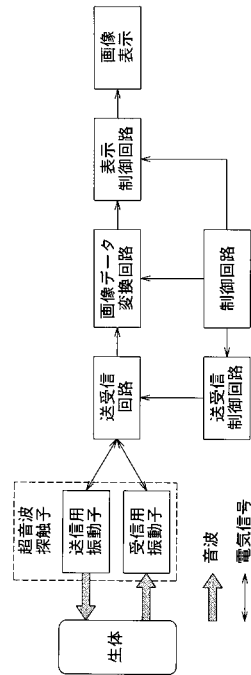
【図 1】



【図 2】



【図 3】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	テーマコード ( 参考 )	
H 0 1 L	41/26	(2006.01)	H 0 1 L 41/22	C	
H 0 1 L	41/09	(2006.01)	H 0 1 L 41/08	L	
H 0 1 L	41/22	(2006.01)	H 0 1 L 41/22	Z	
C 0 8 G	79/04	(2006.01)	H 0 1 L 41/08	J	
			C 0 8 G 79/04		

专利名称(译)	有机压电体，超声波换能器，超声波探头和超声波图像检测装置		
公开(公告)号	<a href="#">JP2010093166A</a>	公开(公告)日	2010-04-22
申请号	JP2008263633	申请日	2008-10-10
[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	西久保雄一		
发明人	西久保 雄一		
IPC分类号	H01L41/193 A61B8/00 H04R17/00 G01N29/24 H01L41/08 H01L41/26 H01L41/09 H01L41/22 C08G79/04 H01L41/45		
FI分类号	H01L41/18.102 A61B8/00 H04R17/00.330.Y G01N29/24 H01L41/08.H H01L41/22.C H01L41/08.L H01L41/22.Z H01L41/08.J C08G79/04 G01N29/06 H01L41/45		
F-TERM分类号	2G047/CA01 2G047/EA11 2G047/GB11 2G047/GB21 2G047/GB35 2G047/GB36 4C601/GB02 4C601/GB15 4C601/GB44 4C601/GB45 4J030/CB02 4J030/CB35 4J030/CG01 4J030/CG24 5D019/BB04 5D019/FF04		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供具有优异的压电特性和优异的处理和耐热性的压电体，使用该压电体的超声波振荡器，具有优异测量稳定性和超级的超声波探头并提供一种声学图像检测装置。 溶液：有机压电体是具有下述通式(1)表示的重复单元的化合物。 嵌入图片 【选择图】无

