

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2009/081691

発行日 平成23年5月6日 (2011.5.6)

(43) 国際公開日 平成21年7月2日 (2009.7.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/06 (2006.01)	CO8G 18/06	2G065
HO1L 41/08 (2006.01)	HO1L 41/08 H	4C601
HO1L 41/193 (2006.01)	HO1L 41/18 IO2	4J034
HO1L 41/09 (2006.01)	HO1L 41/08 C	5J108
HO1L 41/26 (2006.01)	HO1L 41/22 C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 51 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2009-547003 (P2009-547003)
(21) 国際出願番号 PCT/JP2008/071665
(22) 国際出願日 平成20年11月28日 (2008.11.28)
(31) 優先権主張番号 特願2007-331866 (P2007-331866)
(32) 優先日 平成19年12月25日 (2007.12.25)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

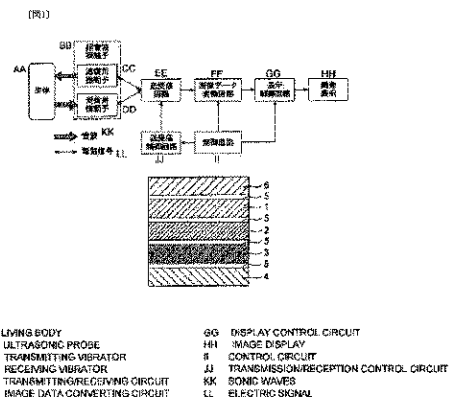
(71) 出願人 303000420
コニカミノルタエムジー株式会社
東京都日野市さくら町1番地
(72) 発明者 福坂 潔
日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ
ミノルタテクノロジーセンター株式会社内
(72) 発明者 森田 聖和
日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ
ミノルタエムジー株式会社内
Fターム(参考) 2G065 AB02 BA13 BA14
4C601 GB02 GB15 GB16 GB45

最終頁に続く

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

(57) 【要約】

優れた圧電性を有する有機圧電体膜を形成するための有機圧電材料とその製造方法を提供する。また、当該有機圧電材料を用いて形成された有機圧電体膜を用いた超音波振動子及び超音波探触子を提供する。本発明の有機圧電材料は、ウレア結合又はチオウレア結合を有し、且つ、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ことを特徴とする。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ウレア結合又はチオウレア結合を有し、且つ、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ことを特徴とする有機圧電材料。

【請求項 2】

前記マクロモノマーが、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を原料として、合成されたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機圧電材料。

【請求項 3】

前記マクロモノマーが、芳香族縮環構造を有することを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機圧電材料。

10

【請求項 4】

前記マクロモノマーが、ウレタン結合を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれか一項に記載の有機圧電材料。

【請求項 5】

前記マクロモノマーの化学構造において、末端の少なくとも一箇所が、イソシアナート基であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の有機圧電材料。

【請求項 6】

前記マクロモノマーの化学構造において、末端の少なくとも一箇所が、活性水素を有する基であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の有機圧電材料。

20

【請求項 7】

前記マクロモノマーの化学構造において、末端の少なくとも一箇所が、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を特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の有機圧電材料。

【請求項 8】

請求の範囲第1項から第7項のいずれか一項に記載の有機圧電材料の製造方法であって、ウレア結合又はチオウレア結合を少なくとも1つ有し、且つ、分子量が500～10,000であるマクロモノマーを原料として形成することを特徴とする有機圧電材料の製造方法。

30

【請求項 9】

請求の範囲第1項から第7項のいずれか一項に記載の有機圧電材料の製造方法であって、前記マクロモノマーを基板上に塗布した後、加熱により重合させることを特徴とする有機圧電材料の製造方法。

【請求項 10】

請求の範囲第1項から第7項のいずれか一項に記載の有機圧電材料の製造方法であって、前記マクロモノマーの反応により形成された樹脂を含有する樹脂組成物を基板上に塗布することを特徴とする有機圧電材料の製造方法。

【請求項 11】

請求の範囲第1項から第7項のいずれか一項に記載の有機圧電材料を用いたことを特徴とする超音波振動子。

40

【請求項 12】

超音波送信用振動子と超音波受信用振動子を具備する超音波探触子であって、請求の範囲第1項から第7項のいずれか一項に記載の有機圧電材料を用いた超音波振動子を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。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、マクロモノマーを用いて形成された有機圧電材料、その製造方法、それを用いた超音波振動子及び超音波探触子に関する。

50

【 0 0 0 2 】

詳しくは、例えば、マイクロホン、スピーカー用の振動板等の音響機器、各種熱センサー、圧力センサー、赤外線検出器等の測定機器、超音波探触子、遺伝子やタンパク等の変異を高感度に検出する振動センサー等、熱や機械刺激を電気エネルギーに変換するために用いることができる圧電性や焦電性を持つ有機圧電材料に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

圧焦電体としては、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。しかしながら、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。

10

【 0 0 0 4 】

一方で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。）等の有機圧電材料も開発されている（特許文献 1 参照）。この有機圧電材料は、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。一方で有機圧電材料は、耐熱性が低く高い温度ではその圧焦電特性を失うほか、弾性スティフネスなどの物性も大きく減じるため使用できる温度域に限界があった。

20

【 0 0 0 5 】

このような限界に対して、ウレイン基から構成されるポリウレア樹脂組成物は、ウレイン基の双極子モーメントが大きく、樹脂としての温度特性に優れるため、有機圧電材料として種々の検討が行われてきた。例えば、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を同時に蒸発させてポリ尿素膜を形成する、いわゆる蒸着重合法が開示されている（特許文献 2 及び特許文献 3 参照）。しかしながら、これらに記載されている蒸着重合法で作製するポリウレア樹脂組成物は、生成するオリゴマー又は高分子量体の分子量が不均一であるため、分極処理を施しながら高分子量化を行った場合、配向が十分でない状態でポリウレア樹脂組成物が形成される。このため、ウレア結合の双極子モーメントを十分に活用できず、有機圧電材料としては、更なる改善が求められていた。

30

【 0 0 0 6 】

一方、ポリウレア樹脂組成物を溶液で重合した場合、重合度のコントロールが困難であり、生成した樹脂組成物は剛直性が高く、強固な樹脂となってしまうため、膜物性や取り扱い性の改善が求められていた。これらを改善するために、ポリウレア樹脂組成物の分子鎖中にウレタン結合を導入し、且つ、定序性を持たせる検討が行われてきた（特許文献 4 及び特許文献 5）。しかしながら、これらは特徴のある原料（例えば、 p -イソシアナートベンジルイソシアナート等）のみで達成できており、対称ジイソシアネート化合物を用いるポリウレア樹脂組成物に適用するのは困難であった。

40

【 特許文献 1 】 特開平 6 - 2 1 6 4 2 2 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 2 - 2 8 4 4 8 5 号公報

【 特許文献 3 】 特開平 5 - 3 1 1 3 9 9 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 2 - 2 6 5 5 5 3 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 3 - 2 3 8 6 4 8 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

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、優れた圧電性を有する有機圧電体膜を形成するための有機圧電材料とその製造方法を提供することで

50

ある。また、当該有機圧電材料を用いて形成された有機圧電体膜を用いた超音波振動子及び超音波探触子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る上記課題は、下記的手段により解決される。

【0009】

1. ウレア結合又はチオウレア結合を有し、且つ、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ことを特徴とする有機圧電材料。

【0010】

2. 前記マクロモノマーが、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を原料として、合成されたことを特徴とする前記1に記載の有機圧電材料。

10

【0011】

3. 前記マクロモノマーが、芳香族縮環構造を有することを特徴とする前記1又は2に記載の有機圧電材料。

【0012】

4. 前記マクロモノマーが、ウレタン結合を有する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. 前記マクロモノマーの化学構造において、末端の少なくとも一箇所が、イソシアナート基であることを特徴とする前記1から4のいずれか一項に記載の有機圧電材料。

20

【0014】

6. 前記マクロモノマーの化学構造において、末端の少なくとも一箇所が、活性水素を有する基であることを特徴とする前記1から4のいずれか一項に記載の有機圧電材料。

【0015】

7. 前記マクロモノマーの化学構造において、末端の少なくとも一箇所が、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を特徴とする前記1から4のいずれか一項に記載の有機圧電材料。

【0016】

8. 前記1から7のいずれか一項に記載の有機圧電材料の製造方法であって、ウレア結合又はチオウレア結合を少なくとも1つ有し、且つ、分子量が500～10,000であるマクロモノマーを原料として形成することを特徴とする有機圧電材料の製造方法。

30

【0017】

9. 前記1から7のいずれか一項に記載の有機圧電材料の製造方法であって、前記マクロモノマーを基板上に塗布した後、加熱により重合させることを特徴とする有機圧電材料の製造方法。

【0018】

10. 前記1から7のいずれか一項に記載の有機圧電材料の製造方法であって、前記マクロモノマーの反応により形成された樹脂を含有する樹脂組成物を基板上に塗布することを特徴とする有機圧電材料の製造方法。

【0019】

11. 前記1から7のいずれか一項に記載の有機圧電材料を用いたことを特徴とする超音波振動子。

40

【0020】

12. 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7のいずれか一項に記載の有機圧電材料を用いた超音波振動子を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。

【発明の効果】

【0021】

本発明の上記手段により、優れた圧電性を有する有機圧電体膜を形成するための有機圧電材料とその製造方法を提供することができる。また、当該有機圧電材料を用いて形成さ

50

れた有機圧電体膜を用いた超音波振動子及び超音波探触子を提供することができる。

【 0 0 2 2 】

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

【 0 0 2 3 】

なお、本発明の有機圧電材料を用いて、焦電性においても優れている有機圧電体膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 4 】

【図 1】超音波医用画像診断装置の主要部の構成を示す概念図

【符号の説明】

【 0 0 2 5 】

- 1 受信用圧電材料（膜）
- 2 支持体
- 3 送信用圧電材料（膜）
- 4 パッキング層
- 5 電極
- 6 音響レンズ

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 6 】

本発明の有機圧電材料は、ウレア結合（ $-NR_1CONR_2-$ ）又はチオウレア結合（ $-NR_1CSNR_2-$ ）を有し、且つ、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ことを特徴とする。この特徴は、請求の範囲第 1 項から第 12 項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【 0 0 2 7 】

なお、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、チオウレア結合、ウレタン結合（ $-OCONR_1-$ ）、アミド結合（ $-CONR_1-$ ）、エーテル結合（ $-O-$ ）、エステル結合（ $-CO_2-$ ）及びカーボネート結合（ $-CO_2-$ ）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 2 8 】

なお、本願においては、「ウレタン結合」における R_1 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 R_1 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 2 9 】

本発明の実施態様としては、前記マクロモノマーが、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を原料として、合成されたものであることが好ましい。また、前記マクロモノマーが、芳香族縮環構造を有すること、ウレタン結合を有することなどを満たす態様であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

更に、当該マクロモノマーの化学構造において、末端の少なくとも一箇所が、イソシアネート基であること、末端の少なくとも一箇所が、活性水素を有する基であること、又は

10

20

30

40

50

末端の少なくとも一箇所が、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などが好ましい。

【0031】

本発明の有機圧電材料の製造方法としては、ウレア結合又はチオウレア結合を少なくとも1つ有し、且つ、分子量が500～10,000であるマクロモノマーを原料の一部もしくは全てとして形成する製造方法であることが好ましい。また、当該製造方法において、前記マクロモノマーを基板上に塗布した後、加熱により重合させる方法であること、又は前記マクロモノマーの反応により形成された樹脂を含有する樹脂組成物を基板上に塗布する方法であることが好ましい。

【0032】

なお、本発明の有機圧電材料は、有機圧電体膜として、超音波振動子に好適に用いることができる。更には、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探触子において、当該超音波振動子を超音波受信用振動子として好適に用いることができる。

【0033】

以下、本発明とその構成要素、及び本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。

【0034】

(マクロモノマー)

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

【0035】

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： $-NR_1CSNR_2-$ で表される。

【0036】

ここで、 R_1 及び R_2 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。

【0037】

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。

【0038】

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。

【0039】

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(イソシアナトメチル)シクロヘキサ

10

20

30

40

50

ン、ジイソシアヌ酸イソホロン、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。

【0040】

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、9 H - フルオレン - 2, 7 - ジイソシアネート、9 H - 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(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(4 - イソシアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 5 - ジイソシアナトナフタレン等が挙げられる。

10

【0041】

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 - 9 H - フルオレン、3, 6 - ジアミノアクリジン、アクリフラビン、アクリジンイエロー、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、ビス(4 - アミノフェニル)スルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4 - アミノフェニル)スルフィド、1, 1 - ビス(4 - アミノフェニル)シクロヘキサン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、4 - (フェニルジアゼニル)ベンゼン - 1, 3 - ジアミン、1, 5 - ジアミノナフタレン、1, 3 - フェニレンジアミン、2, 4 - ジアミノトルエン、2, 6 - ジアミノトルエン、1, 8 - ジアミノナフタレン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 3 - ジアミノペンタン、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、1, 5 - ジアミノペンタン、2 - メチル - 1, 5 - ジアミノペンタン、1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N - ビス(3 - アミノプロピル)メチルアミン、1, 3 - ジアミノ - 2 - プロパノール、ジエチレングリコールビス(3 - アミノプロピル)エーテル、m - キシリレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ベンゾグアニミン、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。

20

30

【0042】

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。

40

【0043】

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 - ヘキサングリコール、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

50

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。

【0044】

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。

【0045】

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。

10

【0046】

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。

【0047】

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。

20

【0048】

溶媒 : 30mM LiBr in N-メチルピロリドン

装置 : HLC-8220GPC(東ソー(株)製)

カラム : TSKgel SuperAWM-H×2本(東ソー(株)製)

カラム温度 : 40

試料濃度 : 1.0g/L

注入量 : 40μl

流量 : 0.5ml/min

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

30

【0049】

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。

【0050】

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、ベンタセン構造、コロネン構造、クリセン構造等)等が挙げられる。

40

【0051】

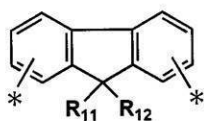
好ましい芳香族縮環構造としては、下記一般式(1)~(4)の構造が挙げられる。

【0052】

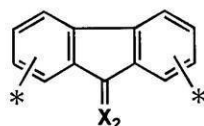
50

【化 1】

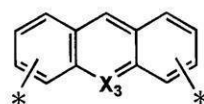
一般式(1)



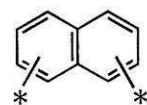
一般式(2)



一般式(3)



一般式(4)



【 0 0 5 3 】

一般式(1)において、 R_{11} 及び R_{12} は、各々独立に水素原子、又は置換基を表し、置換基としては、例えば炭素数1～25のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、シクロアルキル基(シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、アリール基(フェニル基等)、複素環基(ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、アシルオキシ基(アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、カルバモイル基(アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、カルボキシ基、ヒドロキシ基等を挙げることができる。好ましくは、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基又はアルキル基であり、更に好ましくは、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基又は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 5 4 】

30

40

50

なお、アスタリスク (*) は、結合点を表す。

【 0 0 5 5 】

一般式 (2) において、 X_1 は、酸素原子、 $N - R_{23}$ 、 $C - R_{24}$ を表し、 R_{23} としては、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、アミノ基を表し、好ましくはヒドロキシ基又はアルコキシ基である。 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 5 6 】

なお、アスタリスク (*) は、結合点を表す。

【 0 0 5 7 】

一般式 (3) において、 X_1 は、窒素原子又は $N^+ - R_{23}$ を表し、 R_{23} は、アルキル基又はアリール基を表す。 X_1 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。

10

【 0 0 5 8 】

なお、アスタリスク (*) は、結合点を表す。

【 0 0 5 9 】

一般式 (4) において、アスタリスク (*) は、結合点を表す。

【 0 0 6 0 】

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

20

30

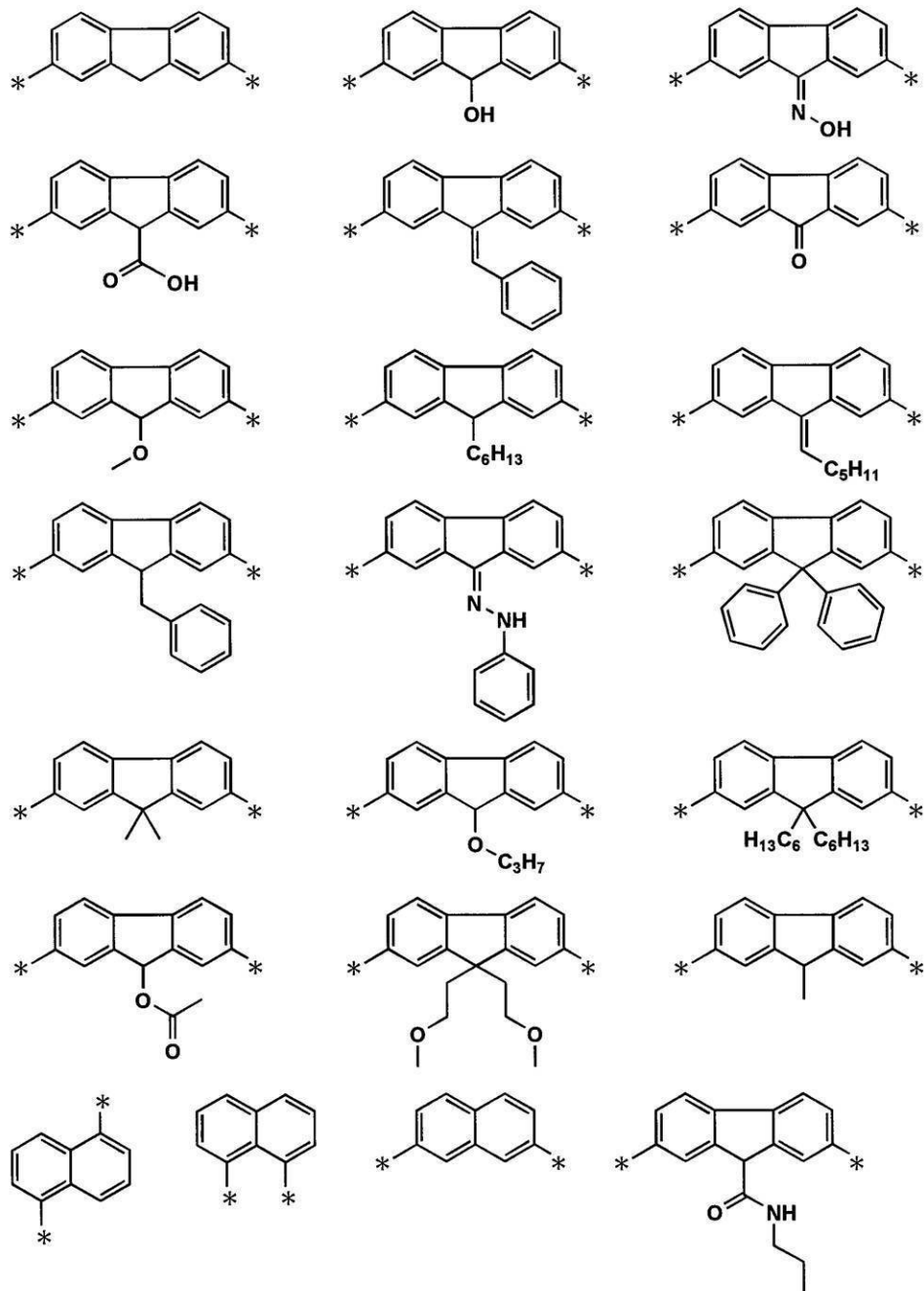
40

50

【 0 0 6 1 】

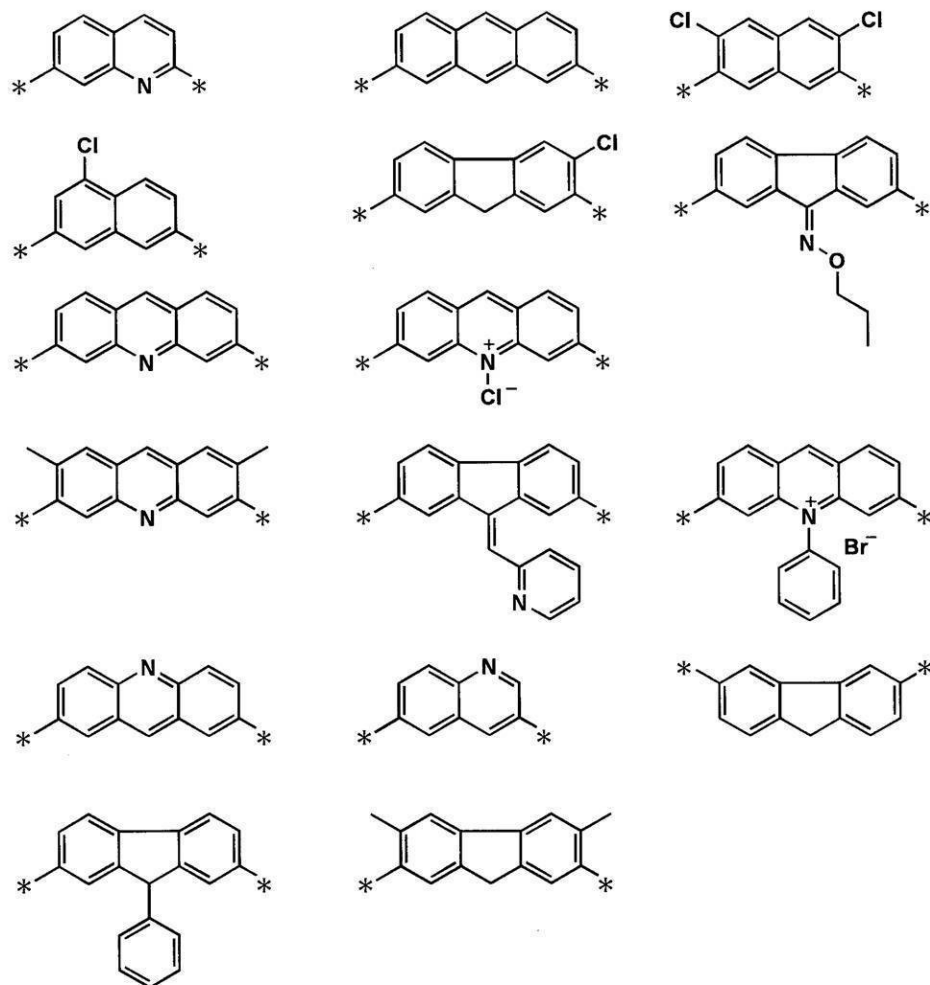
【 0 0 6 2 】

芳香族縮環構造の具体例



【 0 0 6 3 】

【化 3】



【0064】

(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。

【0065】

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。

【0066】

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

【0067】

又、末端に活性水素を有するマクロモノマーに、3-クロロ-1-ブテン、アリルクロライド、塩化アクリロイル又は塩化メタアクリロイル等を反応させることにより、末端に

ビニル基、アクリロイル基又はメタアクリロイル基を有するマクロモノマーを合成することが出来る。

【0068】

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。

【0069】

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

【0070】

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

【0071】

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

【0072】

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

【0073】

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。

【0074】

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

【0075】

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。

【0076】

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 0 7 7 】

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。

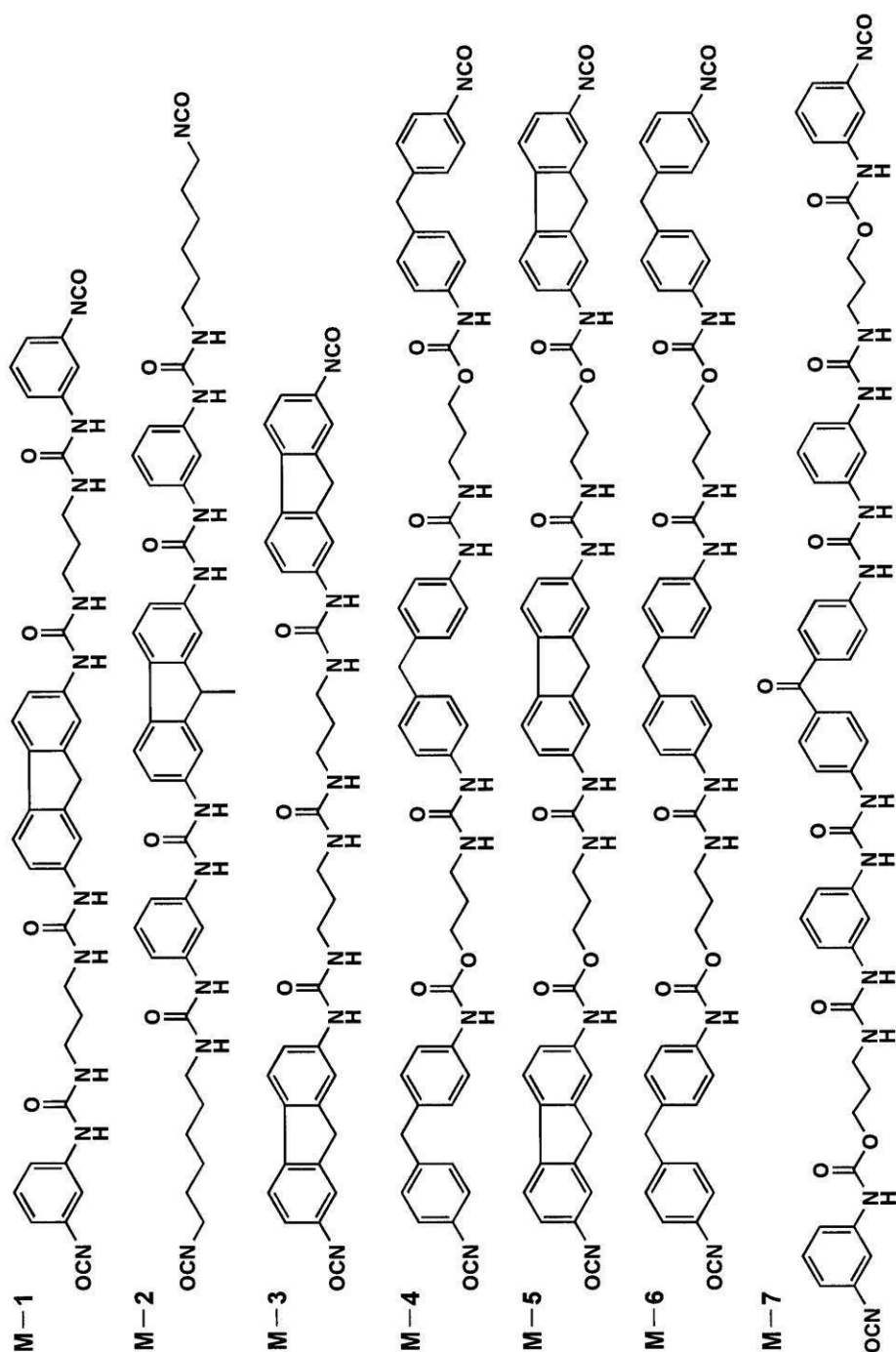
【 0 0 7 8 】

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。

10

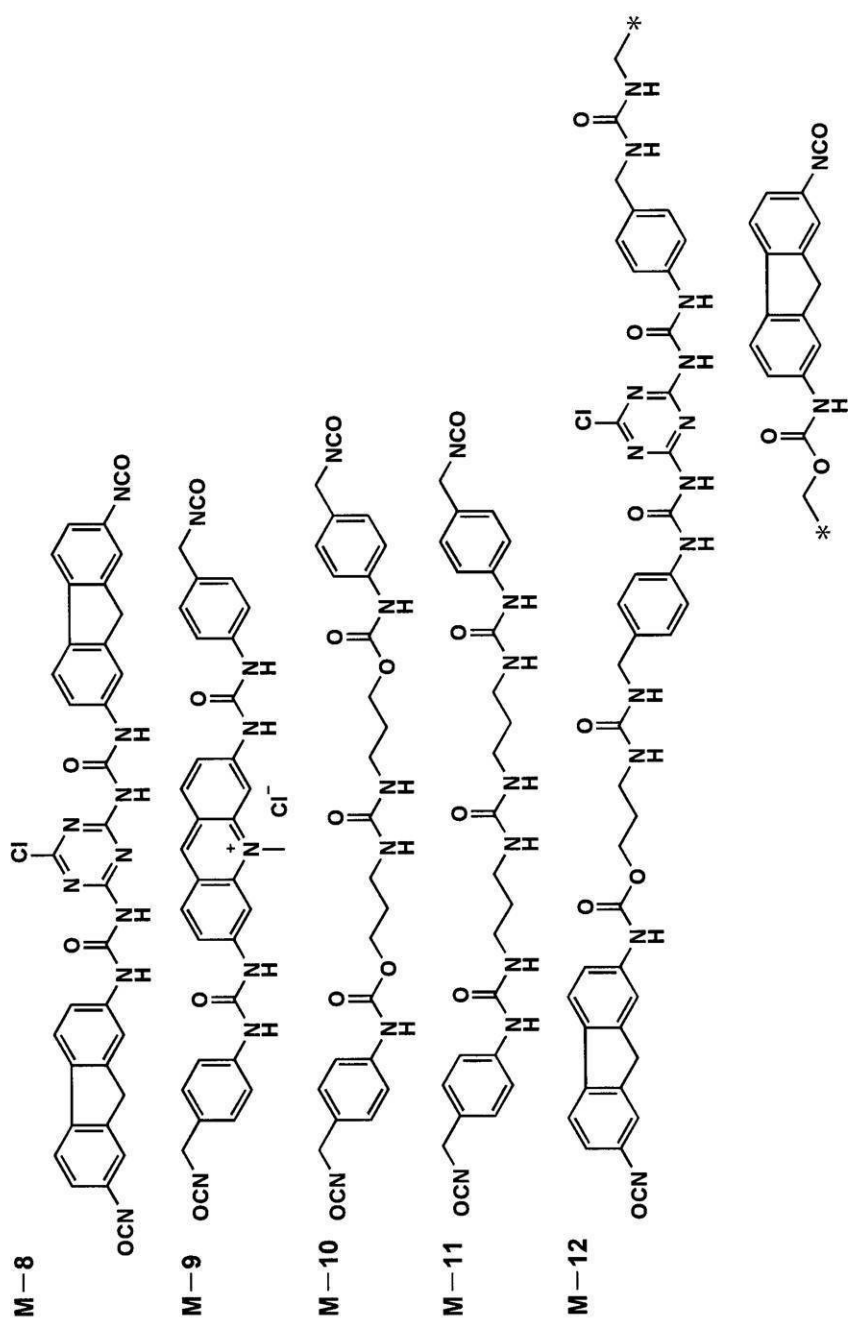
【 0 0 7 9 】

【 化 4 】



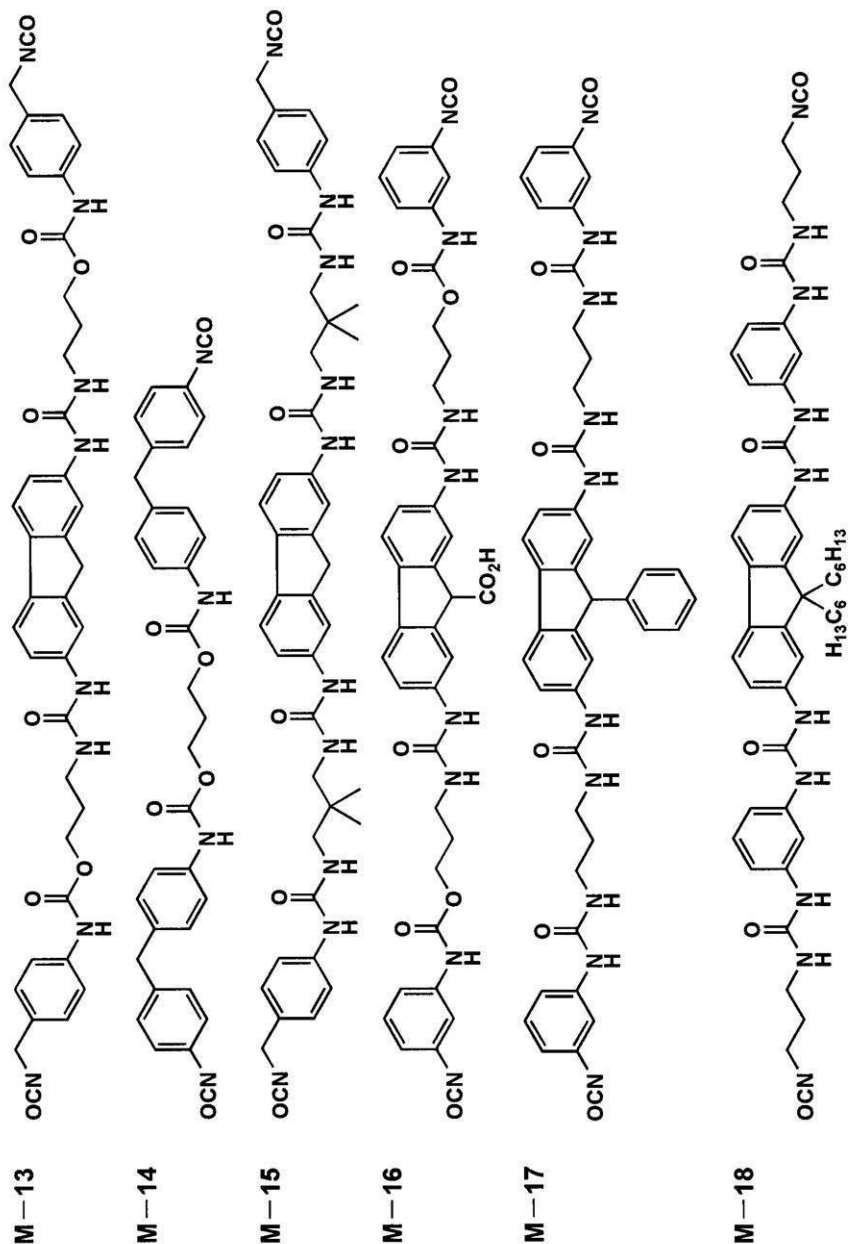
【 0 0 8 0 】

【 化 5 】



【 0 0 8 1 】

【 0 0 8 2 】



M-19

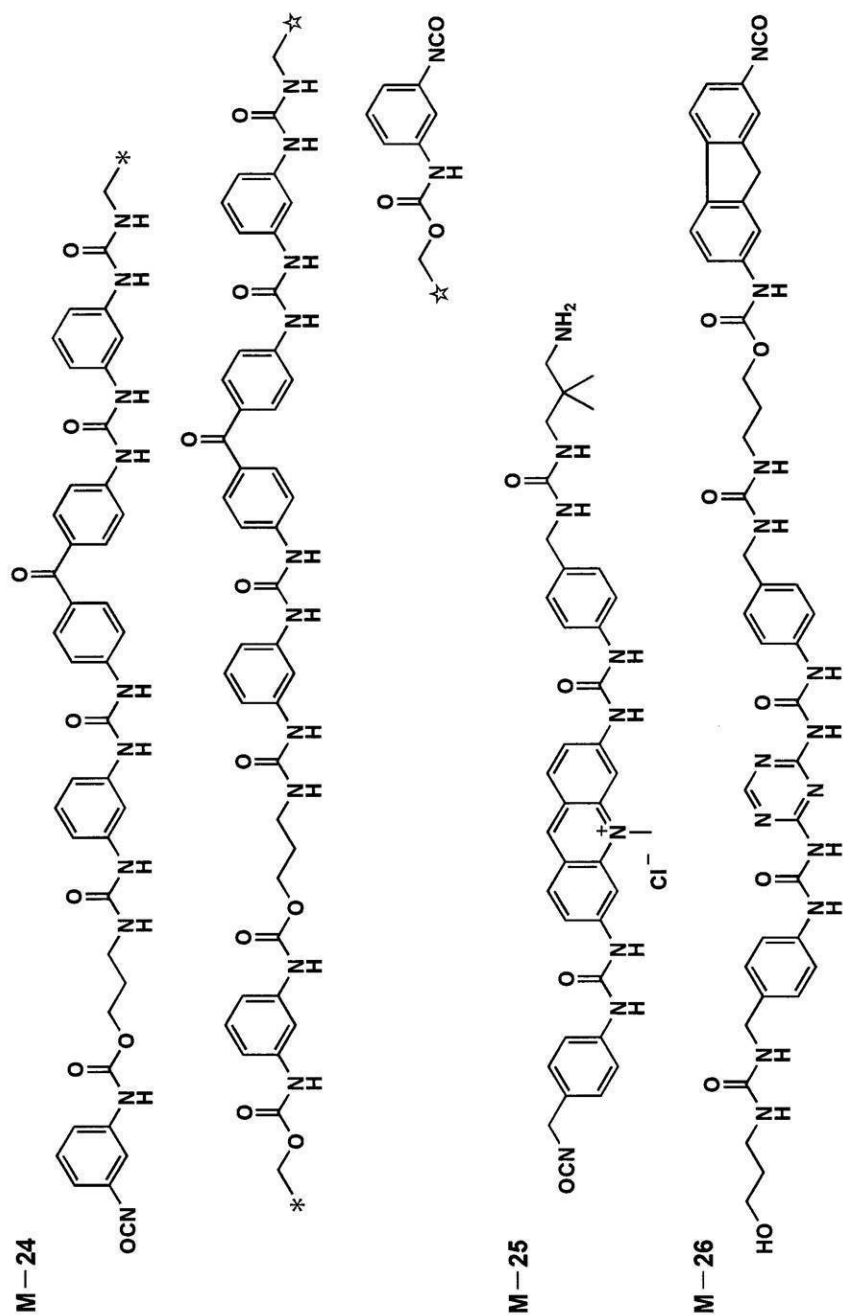
M-20

M-21

M-22

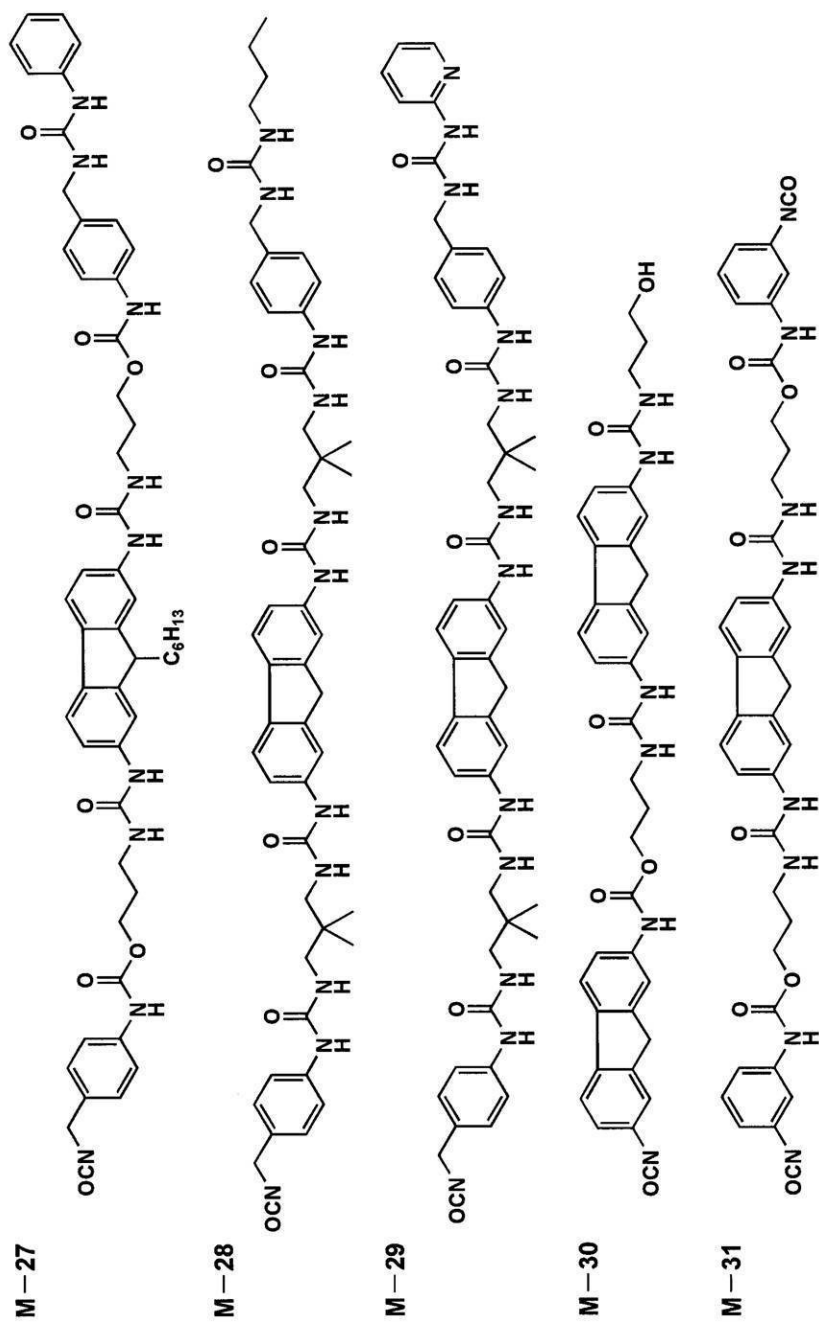
M-23

【化 8】



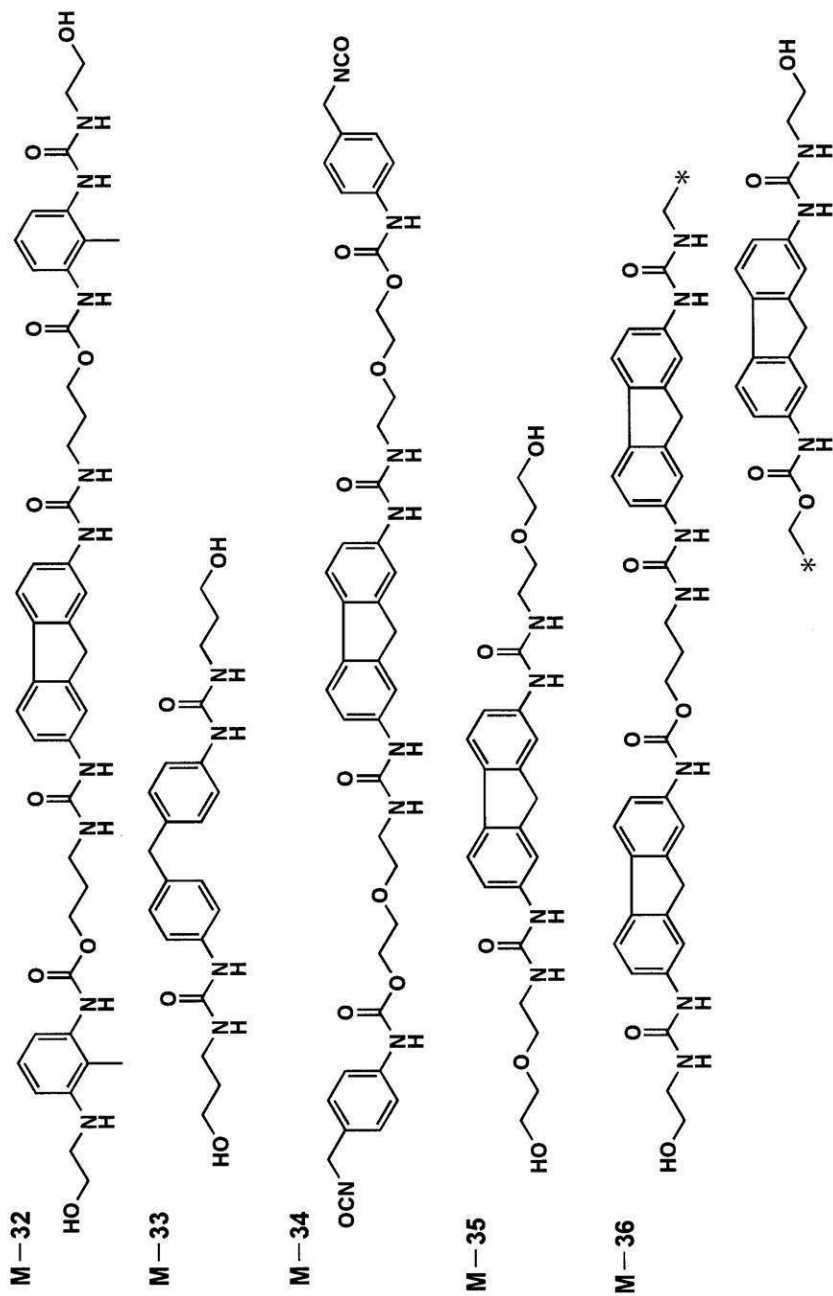
【 0 0 8 4 】

【化 9】



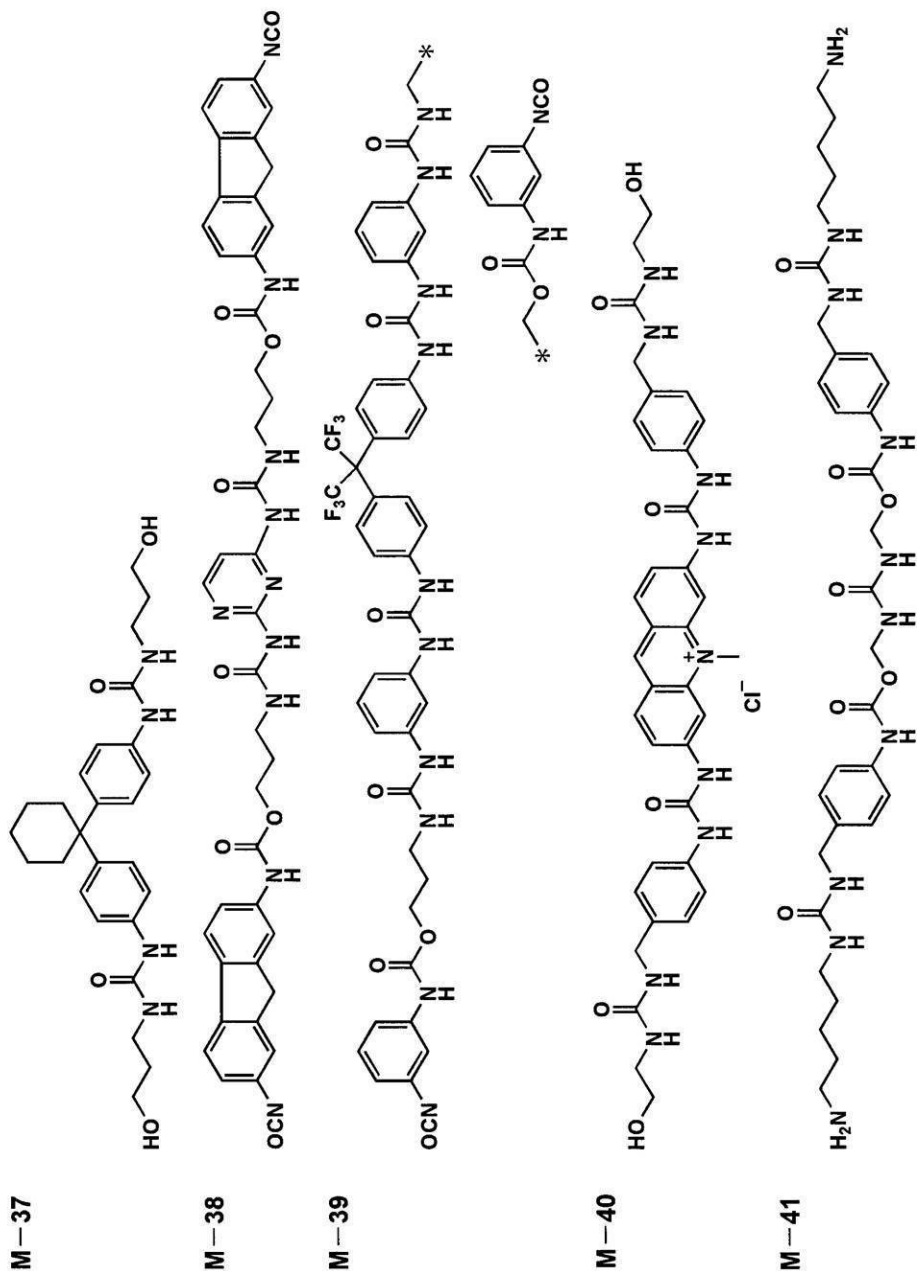
【 0 0 8 5 】

【化 1 0】



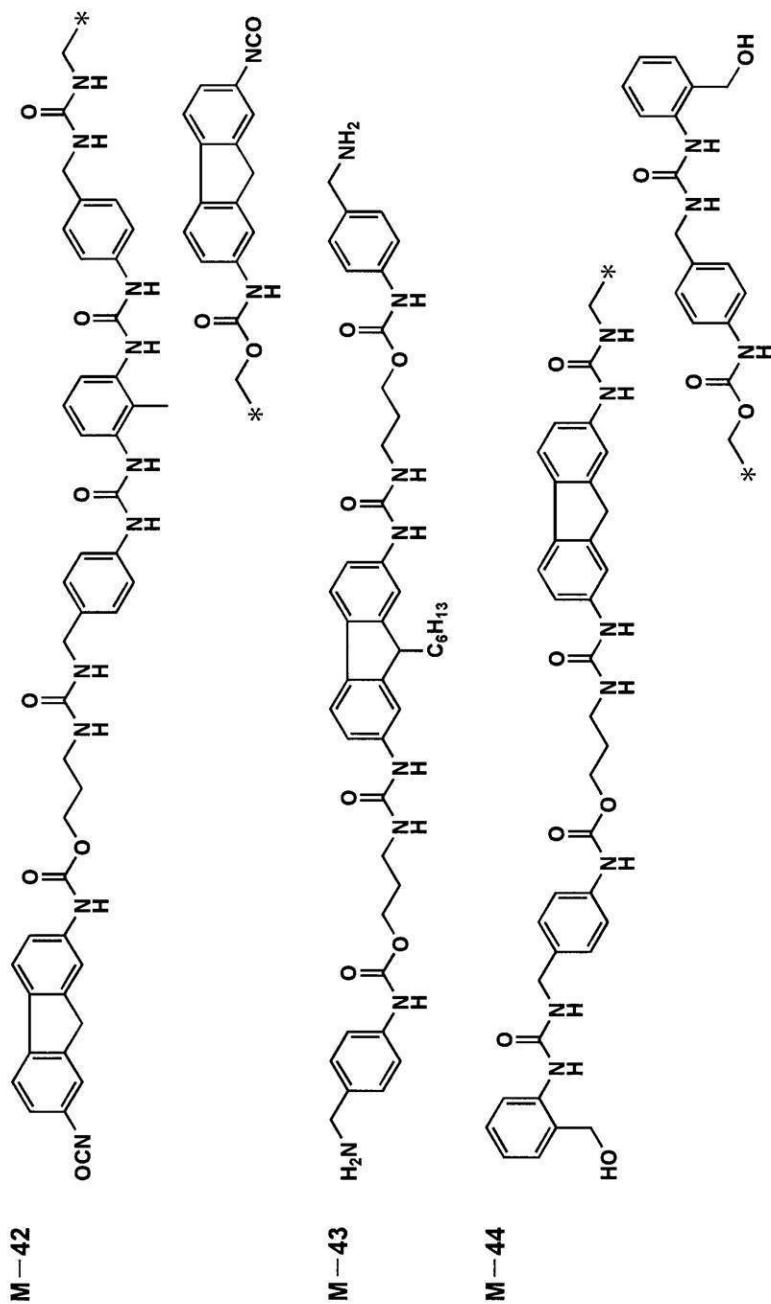
【 0 0 8 6】

【化 1 1】



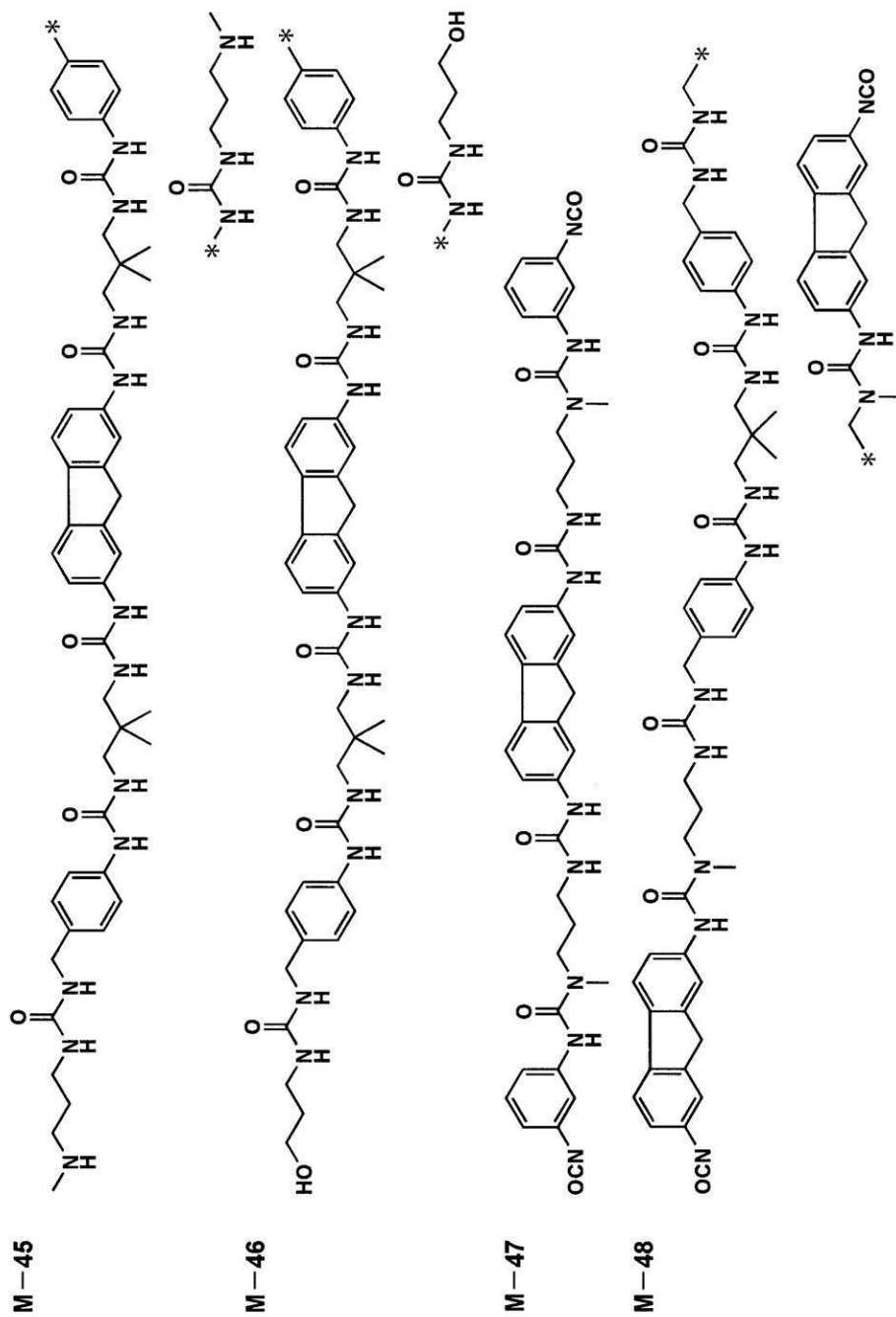
【 0 0 8 7 】

【化 1 2】



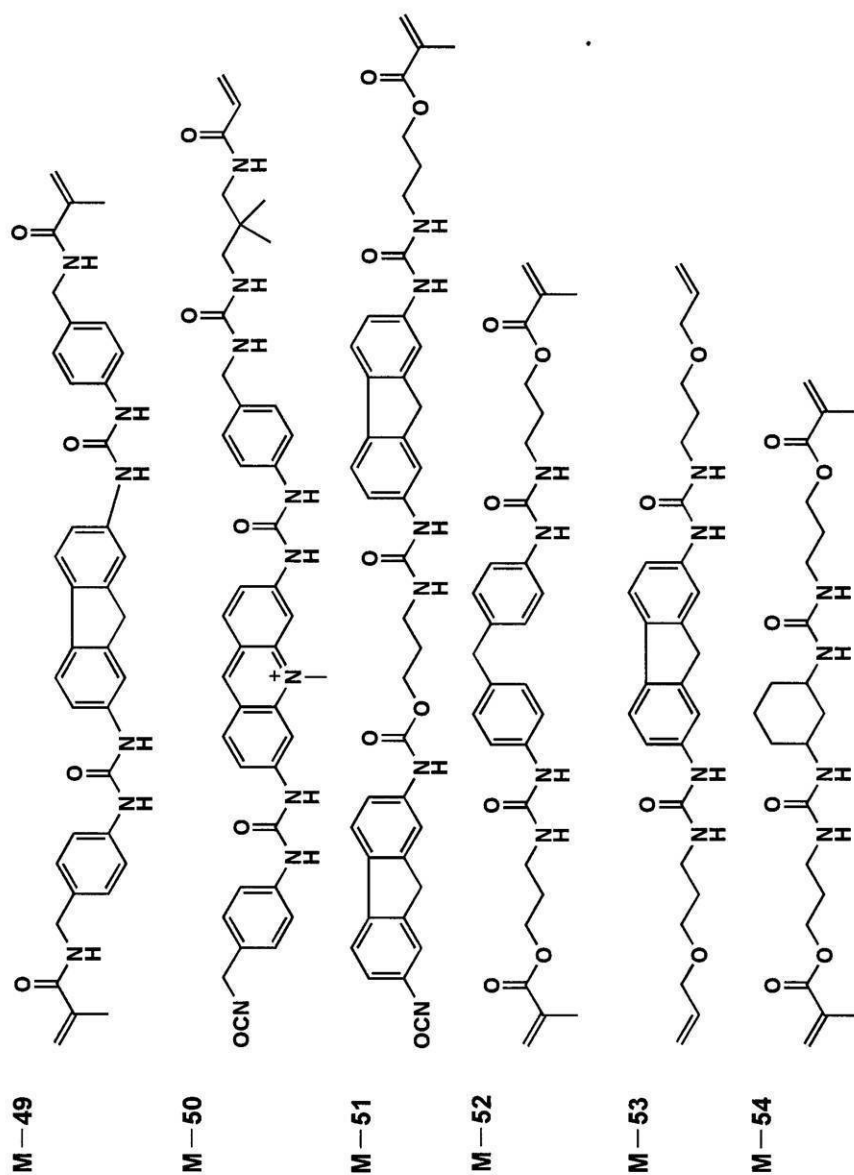
【 0 0 8 8 】

【化 1 3】



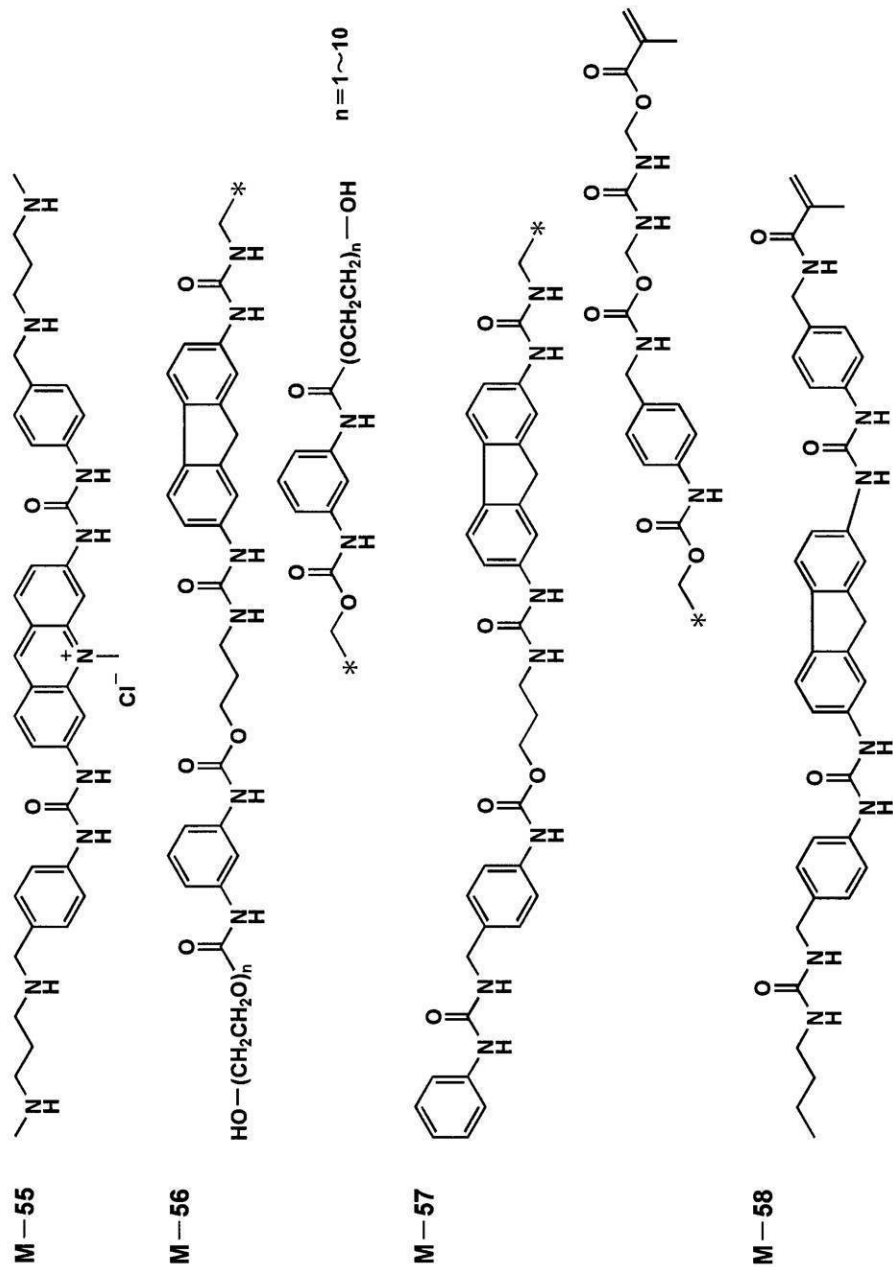
【 0 0 8 9 】

【化 1 4】



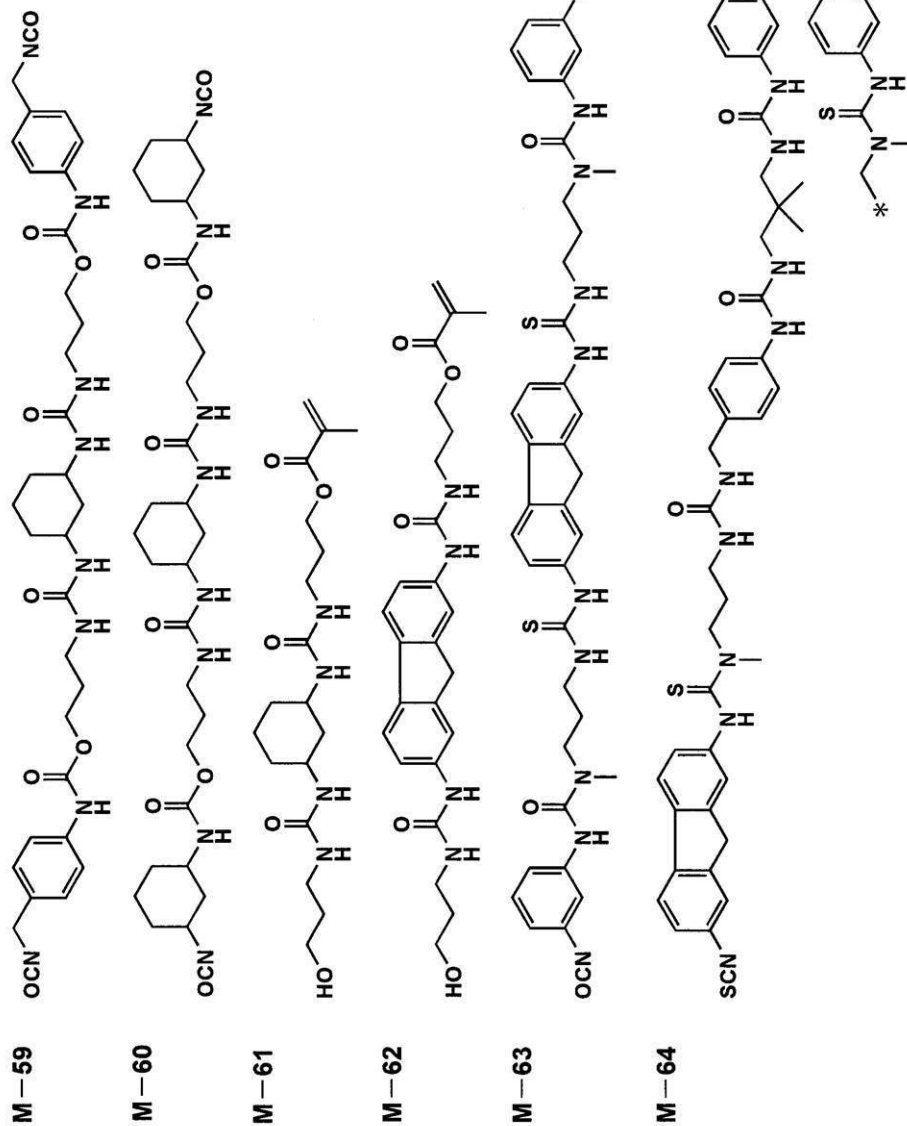
【 0 0 9 0 】

【化 1 5】



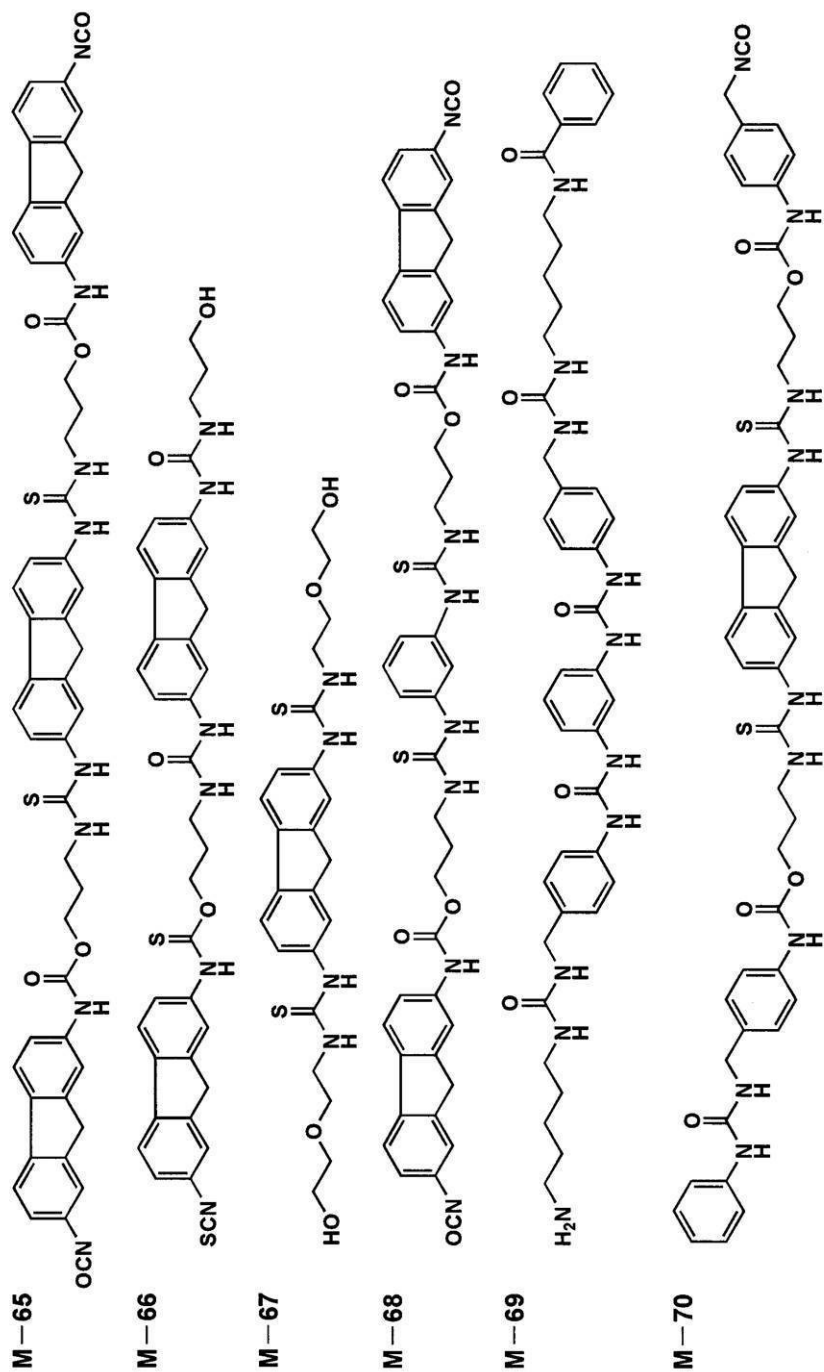
【 0 0 9 1 】

【化 1 6】



【 0 0 9 2 】

【化 17】

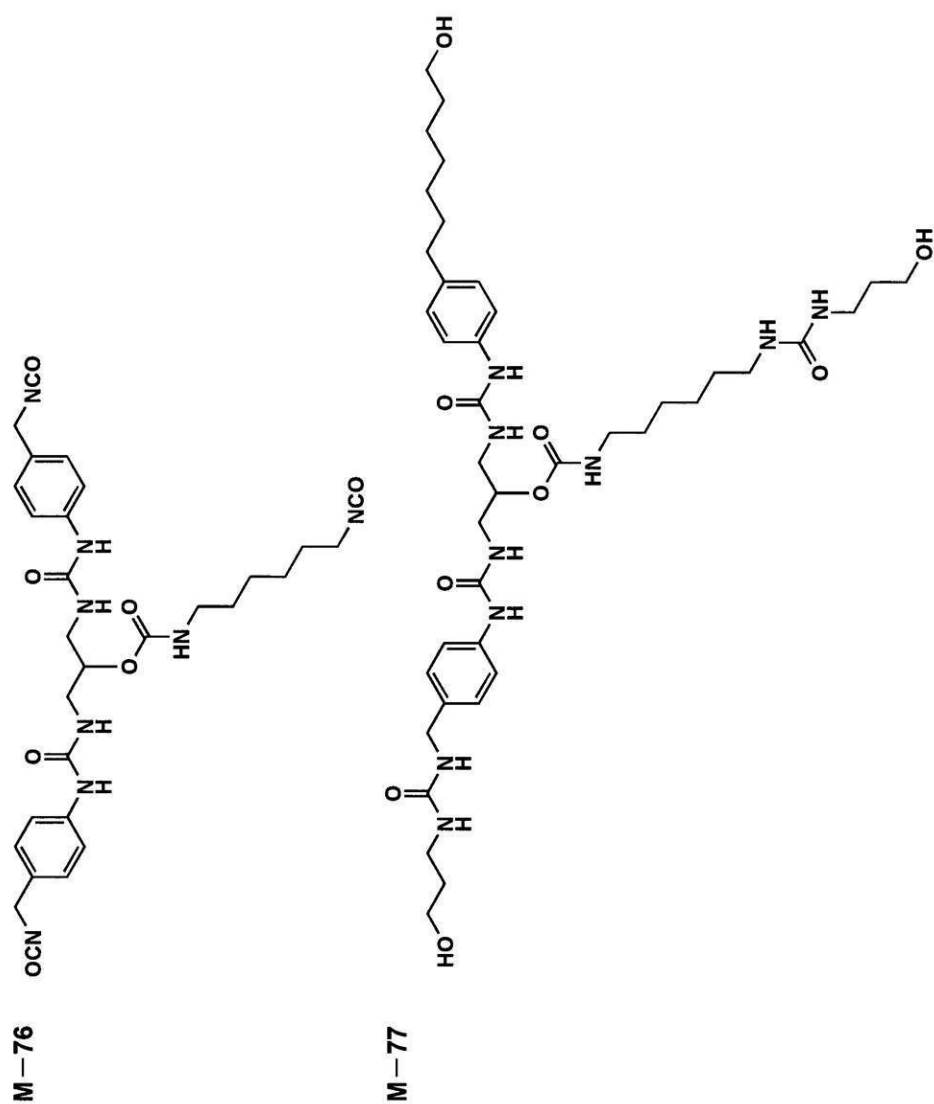


【 0 0 9 3 】

【 0 0 9 4 】

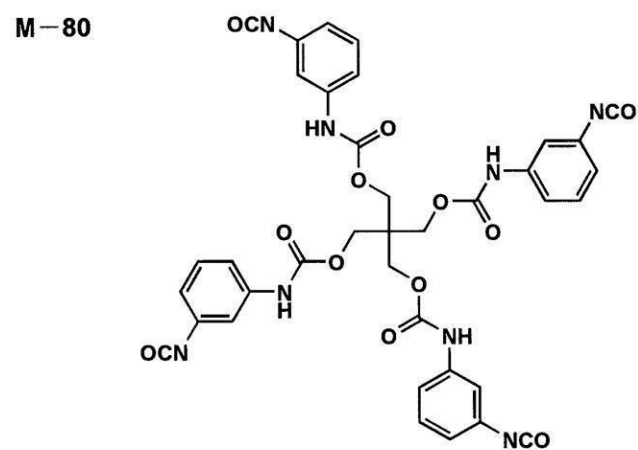
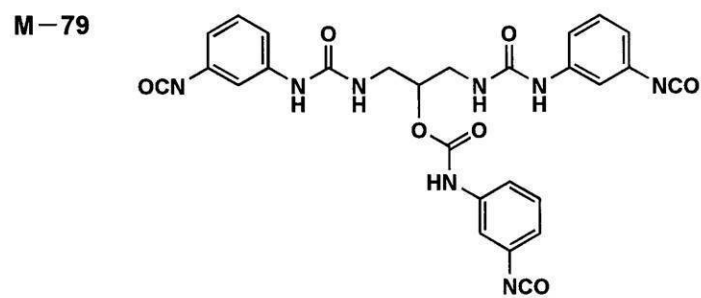
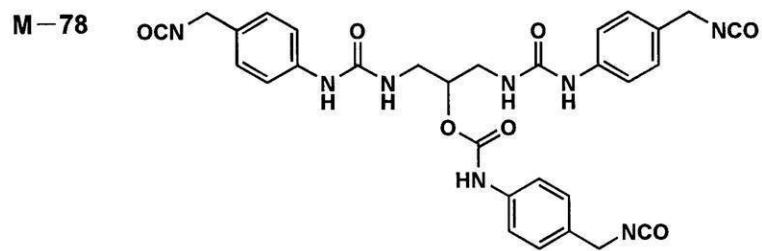


【化 1 9】



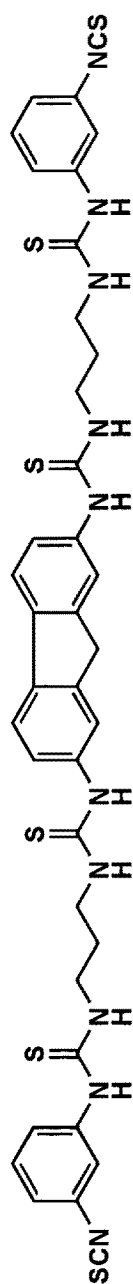
【 0 0 9 5 】

【化 2 0】

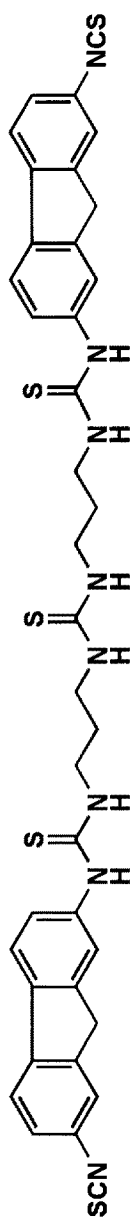


【 0 0 9 6】

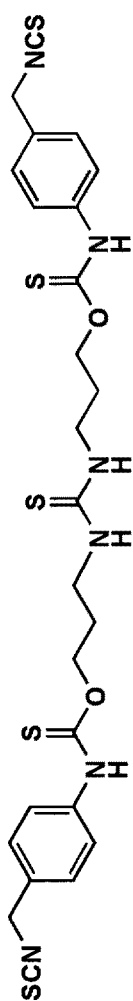
【化 2 1】



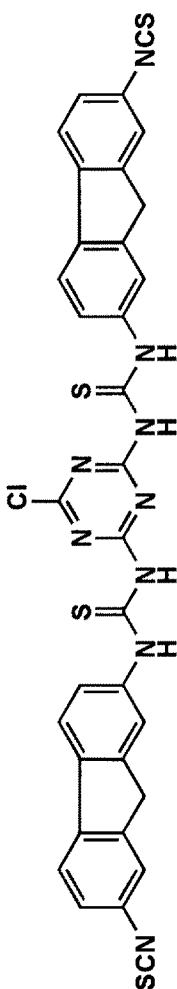
M-81



M-82



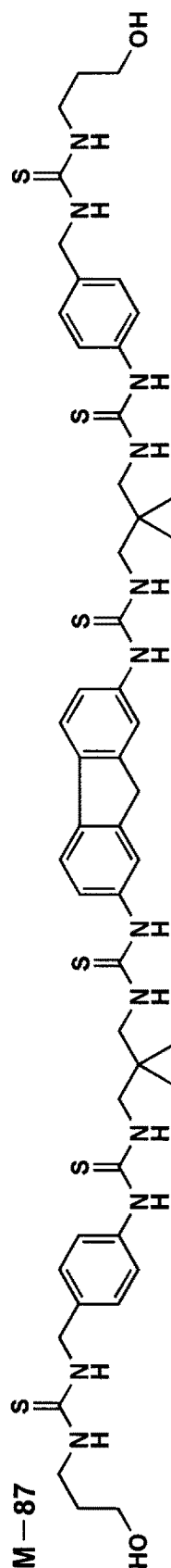
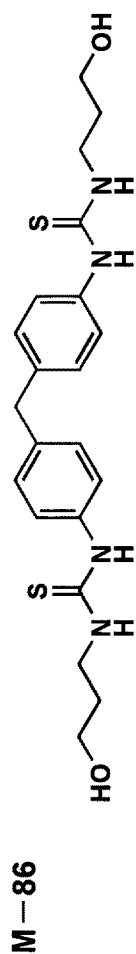
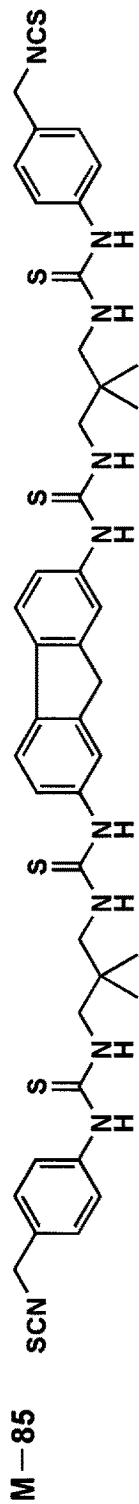
M-83



M-84

【 0 0 9 7 】

【化 2 2】



【 0 0 9 8】

(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、9 H - フルオレン - 2 , 7 - ジイソシアネート 85 . 27 g を T H F 850 m l に溶解し、0 で 2 - クロロ - 4 , 6 - ジアミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン 5 . 0 g を T H F 50 m l に溶解し、ゆっくりと滴下した。滴下終了後、0 で 1 時間攪拌した後、室温で更に 2 時間攪拌を行った。反応溶液中の溶媒を減圧濃縮で 2 / 3 留去した後、酢酸エチル - ヘプタンの混合溶媒を用いて再沈し、上澄みをデカントで除去した後、減圧乾燥を行うことにより、マクロモノマー (M - 8) を 20 . 0 g 得た。1 H - N M R により、目的物であることを確認した。

【 0 0 9 9 】

合成例 2 : マクロモノマー (M - 15) の合成

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

【 0 1 0 0 】

続いて、得られた化合物 30 g と 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロパンジアミン 180 g を混合し、120 で加熱を行った。留出物を除去し、留出物が無くなったところで、減圧条件下で留出物が無くなるまで減圧留去を行った。得られた残渣を T H F で洗浄し、十分に乾燥させることにより、1 , 1' - (9 H - 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。

【 0 1 0 1 】

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 m l 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 m l に溶解した 1 , 1' - (9 H - 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。G P C 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。

【 0 1 0 2 】

合成例 3 : マクロモノマー (M - 31) の合成

窒素雰囲気下、9 H - フルオレン - 2 , 7 - ジイソシアネート 5 . 0 g を T H F 50 m l に溶解し、0 で T H F 30 m l 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。

【 0 1 0 3 】

1 , 3 - フェニレンジイソシアネート 13 . 0 g を T H F 65 m l 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。G P C 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。

【 0 1 0 4 】

合成例 4 : マクロモノマー (M - 35) の合成

窒素雰囲気下、9 H - フルオレン - 2 , 7 - ジイソシアネート 5 . 0 g を T H F 50 m l に溶解し、室温で T H F 30 m l 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。1 H - N M R により、目的物であることを確認した。

【 0 1 0 5 】

(有機圧電材料)

10

20

30

40

50

本発明の有機圧電材料は、マクロモノマーの反応により形成された樹脂を含有する樹脂組成物を用いて膜を形成することにより、或いは、樹脂組成物の膜に対して更に分極処理を施すことにより、有機圧電体膜を形成することができる。

【0106】

有機圧電体膜は、当該圧電体膜に応力が加わると、それに比例して当該圧電体膜の両端面に反対符号の電荷が現れる、すなわち電気分極という現象を生じ、逆に当該圧電材料を伝場に入れる（電界を加える）ことで、それに比例した歪みを生じるという性質（圧電性能）を有する。特に本発明の有機圧電材料よりなる有機圧電体膜にあつては、高分子の主鎖や側鎖の双極子モーメントの配向凍結による分極により大きな圧電効果が生じる。

【0107】

一方、当該圧電体膜にエネルギー（熱）が加わると、それに対応して当該圧電体膜内部の自発分極の大きさが変化する。このとき、当該圧電体膜表面に自発分極を中和するように存在する表面電荷は、上記自発分極ほどにすばやくエネルギー変化に対応できないことから、短時間の間ではあるが、圧電体膜表面には自発分極の変化分だけ電荷が存在することになる。このエネルギー変化に伴う電気の発生を焦電性というが、特に本発明の有機圧電材料よりなる有機圧電体膜にあつては、高分子の主鎖や側鎖の双極子モーメントの配向凍結による分極により大きな焦電性能が生じる。

【0108】

（樹脂組成物の形成方法）

本発明に係る樹脂組成物は、マクロモノマーを原料とした重合反応により形成された樹脂を含有する樹脂組成物として調製することができる。なお、この樹脂組成物には、目的に応じて当該樹脂以外の添加剤を含有させても良い。

【0109】

有機圧電材料となる樹脂組成物は、マクロモノマーを重合することによって得られる。マクロモノマーの両末端が、イソシアネート基又は活性水素を有する基である場合、鎖伸長剤を添加することにより樹脂組成物を得ることができる。

【0110】

ここで言う鎖伸長剤とは、マクロモノマーの末端がイソシアネート基の場合は、活性水素を有する化合物のことであり、マクロモノマーの末端が活性水素を有する基の場合は、ポリイソ（チオ）シアネートのことである。

【0111】

又、末端にイソシアネート基を有するマクロモノマーと活性水素を有するマクロモノマーを混合して重合しても良く、複数のマクロモノマーを混合して重合をしても良い。

【0112】

末端にビニル基、アクリロイル基又はメタアクリロイル基を有するマクロモノマーを重合させる場合、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。

【0113】

重合にかかる温度は、マクロモノマーが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。

【0114】

マクロモノマーの重合は、溶液重合、蒸着重合又は無溶媒下で重合を行っても良いが、溶液重合又は無溶媒下での重合が好ましい。

【0115】

重合に用いる溶媒は、前述のマクロモノマーで記載した溶媒を選択することが出来るが

10

20

30

40

50

、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。

【0116】

樹脂組成物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。

【0117】

樹脂組成物の再沈精製は、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又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。

【0118】

ここで言う貧溶媒とは、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。

【0119】

（有機圧電体膜の形成方法）

有機圧電体膜の形成は、マクロモノマーを用いて蒸着重合法を行うことにより、基板上に膜を形成しても良いが、塗布によって膜を形成する方法が好ましい。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、バーコート法等が挙げられる。

【0120】

塗布により膜を形成する方法では、重合した樹脂組成物を用いても良く、マクロモノマーを塗布した後、加熱による重合を行っても良い。

【0121】

蒸着重合法は、通常、 $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-3}$ Pa 程度の圧力下で二つの蒸発源からそれぞれ二種類のモノマーを蒸発させて被蒸着面上で重合反応を起こさせ、被蒸着面上に重合体薄膜を形成する方法である。蒸着重合法では、上記圧力下で被蒸着面上に到達したモノマー同士をそれぞれのモノマーに固有の蒸気圧によって定まる一定の滞留時間内に反応させる必要がある。この滞留時間は一般的に非常に短いため、それぞれのモノマーは反応性が極めて高いことが望まれる。蒸着重合法によって2種類のモノマーを重付加してポリウレア樹脂組成物を形成する際には、蒸着装置本体のチャンバー内側上部に、被蒸着面を下側に向けて被蒸着基板がセットされる。チャンバー内側下部にはタングステンボードなどの容器が2つあり、それぞれの容器の底部には抵抗加熱器などの加熱手段が付設され、2つの容器にそれぞれ収容された蒸着源を加熱できるようになっている。

【0122】

蒸着重合法の具体的方法・条件については、特開平7 - 258370号公報、特開平5 - 311399号公報、及び特開2006 - 49418号公報に開示されている方法等が参考となる。

【0123】

塗布により基板上に形成された膜は、加熱又は減圧条件下で溶媒を完全に留去されても良く、マクロモノマーを塗布した場合は、所定量の溶媒を除去した後、更に温度を変化させて、溶媒の留去と重合を同時に行っても良い。

【0124】

又、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く、マクロモノマーを塗布した場合には、重合後に分極処理を行っても良く、重合と同時に分極処理を行っても良い。特に好ましくは、加熱による重合と分極処理を同時に行う方法である。

【0125】

10

20

30

40

50

加熱による重合と分極処理を同時に行う場合の温度は、 $-50 \sim 250$ であることが好ましく、より好ましくは $-50 \sim 200$ である。前述の温度範囲で、温度変化させる方法も好ましい。

【0126】

(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、従来公知の種々の方法が適用され得る。

【0127】

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。

【0128】

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 $-1 \sim -20 \text{ kV}$ 、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。

【0129】

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。

【0130】

またコロナ放電中に加熱を行うので、本発明により作製した基板が接触している電極の下部に絶縁体を介して、ヒーターを設置する必要がある。

【0131】

なお、本発明において前記原料溶液の溶媒が残留している状態で、分極処理としてコロナ放電処理をする場合には、引火爆発などの危険性を避けるために溶媒の揮発成分が除去されるように十分換気しながら行うことが安全上必要である。

【0132】

(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。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。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。

【0133】

更に複層圧電素子の上に形成してもよい。圧電素子を積相する複層の使用法においては、セラミック圧電素子の上に本発明の有機圧電体膜を電極を介して、重畳層する方法がある。セラミック圧電素子としては、PZTが使用されているが、近年は鉛を含まないものが推奨されている。PZTは、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.47 \leq x \leq 1$) の式の範囲以内であることが好ましく、脱鉛としては、天然又は人工の水晶、ニオブ酸リチウム（ LiNbO_3 ）、ニオブサントタル酸カリウム [$\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$]、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）、タンタル酸リチウム（ LiTaO_3 ）、又はチタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）等である。各種セラミック材料はその使用性能において組成を適宜選択することができる。

【0134】

(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体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。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 5 】

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。

【 0 1 3 6 】

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

【 0 1 3 7 】

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。

【 0 1 3 8 】

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振動子であって、それを構成する圧電材料として、本発明の有機圧電材料を用いて形成した有機圧電体膜を用いたことを特徴とする。

【 0 1 3 9 】

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体膜は、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、CF₃基、CN基のような極性官能基の数量、組成、重合度等の調整、及び上記の分極処理によって行うことができる。

【 0 1 4 0 】

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。

【 0 1 4 1 】

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。

【 0 1 4 2 】

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。

【 0 1 4 3 】

無機材料としては、水晶、ニオブ酸リチウム（LiNbO₃）、ニオブ酸タンタル酸カリウム〔K（Ta，Nb）O₃〕、チタン酸バリウム（BaTiO₃）、タンタル酸リチウム（LiTaO₃）、又はチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、チタン酸ストロンチウム（SrTiO₃）、チタン酸バリウムストロンチウム（BST）等を用いることができる。尚、PZTはPb（Zr_{1-x}Ti_x）O₃（0.47 ≤ x ≤ 1）が好ましい。

【 0 1 4 4 】

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。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）などを主体とした電極材料を用いて形成する。

【 0 1 4 5 】

電極の形成に際しては、まず、チタン（Ti）やクロム（Cr）などの下地金属をスパッタ法により0.02～1.0 μmの厚さに形成した後、上記金属元素を主体とする金属及びそれらの合金からなる金属材料、さらには必要に応じ一部絶縁材料をスパッタ法、その他の適当な方法で1～10 μmの厚さに形成する。これらの電極形成はスパッタ法以外

10

20

30

40

50

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。

【0146】

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。

【0147】

(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。

10

【0148】

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。

【0149】

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。

【0150】

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。

【0151】

20

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

【0152】

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。

30

【0153】

(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1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。

【0154】

図1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。

40

【0155】

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。

【0156】

50

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。

【0157】

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】

【0158】

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。

【0159】

(実施例1)

窒素雰囲気下、マクロモノマー(A)を溶媒に室温で溶解した。反応液を0℃に冷却し、マクロモノマーに対して当モルの鎖伸長剤を一度に添加した。添加後、0℃で1時間攪拌した後、内温を40℃まで昇温し、更に3時間攪拌を行った。得られた反応液をメタノールに滴下し、上澄みをデカンで除去し、真空乾燥させることにより、樹脂組成物1~7を得た。重量平均分子量及び分子量分布は、GPCの測定を行い、ポリスチレン換算で求めた。

【0160】

これらの得られた樹脂組成物を、あらかじめ表面にアルミ蒸着済みの25μmのポリイミドフィルムに、1%の重合度500のポリビニルアルコールのメタノール溶液を乾燥膜圧が0.1μmに成るように塗布乾燥を行った基盤上に、乾燥膜圧が7μmになるように塗布乾燥を行った。次に、このようにして樹脂組成物の膜が形成された基板の表面にアルミ電極を蒸着で取り付けたあとで、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、150℃まで5minの割合で上昇し、150℃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樹脂組成物膜-1~7を作製した。なお、当該樹脂組成物膜は電極を具備しているので超音波振動子と使用可能のものである。以下同様。

【0161】

本実施例において、重量平均分子量(Mn)及び分子量分布(Mw/Mn)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。測定条件は以下の通りである。

【0162】

溶媒 : 30mM 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 : 1.0g/L
 注入量 : 40μl
 流量 : 0.5ml/min
 校正曲線 : 標準ポリスチレン: PS-1(Polymer Laboratories社製) Mw = 580~2,560,000までの9サンプルによる校正曲線を使用した。

【0163】

(実施例2)

窒素雰囲気下、マクロモノマー(A)を溶媒に室温で溶解した。溶媒に溶解したマクロモノマー(B)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、あらかじめ表面にアルミ蒸着済みの25μmのポリイミドフィルムに、1%の重合度500のポリビニルアルコールのメタノール溶液を乾燥膜圧が0.1μ

10

20

30

40

50

mに成るように塗布乾燥を行った基盤上に、乾燥膜圧が7 μ mになるように塗布を行った。塗布物の溶媒を減圧条件下で除去し、高圧電源装置HARB-20R60（松定プレシジョン（株）製）を用いて、100MV/mの電場を印加した状態で、150 まで5/minの割合で上昇し、150 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。樹脂組成物の膜が形成された基板の表面にアルミ電極を蒸着で取り付け、樹脂組成物膜-8~11を作製した。

【0164】

（実施例3）

窒素雰囲気下、マクロモノマー（A）を溶媒に室温で溶解した。溶媒に溶解したマクロモノマー（B）を添加した後、使用したマクロモノマーに対して0.5倍モルのジオールを鎖伸長剤として添加した。反応溶液を80 まで昇温し、3時間攪拌を行った。

10

【0165】

得られた反応溶液を、あらかじめ表面にアルミ蒸着済みの25 μ mのポリイミドフィルムに、1%の重合度500のポリビニルアルコールのメタノール溶液を乾燥膜圧が0.1 μ mに成るように塗布乾燥を行った基盤上に、乾燥膜圧が7 μ mになるように塗布を行った。塗布物の溶媒を減圧条件下で除去し、高圧電源装置HARB-20R60（松定プレシジョン（株）製）を用いて、100MV/mの電場を印加した状態で、150 まで5/minの割合で上昇し、150 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。樹脂組成物の膜が形成された基板の表面にアルミ電極を蒸着で取り付け、樹脂組成物膜-12~14を作製した。

20

【0166】

（実施例4）

窒素雰囲気下、マクロモノマー（A）を溶媒に室温で溶解し、あらかじめ表面にアルミ蒸着済みの25 μ mのポリイミドフィルムに、1%の重合度500のポリビニルアルコールのメタノール溶液を乾燥膜圧が0.1 μ mに成るように塗布乾燥を行った基盤上に、乾燥膜圧が7 μ mになるように塗布乾燥を行った。次に、このようにして樹脂組成物の膜が形成された基板の表面にアルミ電極を蒸着で取り付けたあとで、高圧電源装置HARB-20R60（松定プレシジョン（株）製）を用いて、100MV/mの電場を印加しながら、コバルト60ガンマ線源からのガンマ線（4.9kGy）を照射した。150 まで5/minの割合で上昇し、150 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。樹脂組成物の膜が形成された基板の表面にアルミ電極を蒸着で取り付け、樹脂組成物膜-15~17を作製した。

30

【0167】

（比較例1）

実施例1の樹脂組成物膜-1で使用したマクロモノマーと同じ原料である、9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート及び3-アミノプロパノールを1:2:2のモル比で使用し、樹脂組成物膜-1で鎖伸長剤として使用した3,3-ジアミノプロパンを9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネートに対して当モル用いて以下の操作を行った。

【0168】

窒素雰囲気下、9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネート及び1,3-フェニレンジイソシアネートを混合し、ジメチルスルホキシドに溶解した。反応液を0 に冷却し、ジメチルスルホキシドに溶解した3-アミノプロパノールを一度に添加して、0 で1時間攪拌を行った。1時間攪拌後、内温を40 まで昇温させて、更に3時間攪拌を行った。この反応溶液を再度0 に冷却し、3,3-ジアミノプロパンを一度に添加した。添加後、0 で1時間攪拌した後、内温を40 まで昇温し、更に3時間攪拌を行った。得られた反応液をメタノールに滴下し、上澄みをデカンで除去し、真空乾燥させることにより、比較樹脂組成物-1を得た。重量平均分子量及び分子量分布は、GPCの測定を上記と同様に行い、ポリスチレン換算で求めた。

40

【0169】

50

得られた樹脂組成物を、あらかじめ表面にアルミ蒸着済みの $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムに、 1% の重合度 500 のポリビニルアルコールのメタノール溶液を乾燥膜圧が $0.1\mu\text{m}$ に成るように塗布乾燥を行った基盤上に、乾燥膜圧が $7\mu\text{m}$ になるように塗布乾燥を行った。次に、このようにして樹脂組成物の膜が形成された基板の表面にアルミ電極を蒸着で取り付けたとで、高圧電源装置HARB-20R60（松定プレシジョン（株）製）を用いて、 100MV/m の電場を印加した状態で、 150 まで $5/\text{min}$ の割合で上昇し、 150 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比較樹脂組成物膜-1を作製した。

【0170】

（比較例2）

実施例1の樹脂組成物膜-2で使用したマクロモノマーと同じ原料である、9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネート、p-イソシアネートベンジルイソシアネート及び2,2-ジメチル-1,3-ジアミンを $1:2:2$ のモル比で使用し、樹脂組成物膜-2で鎖伸長剤として使用したm-キシリレンジアミンを9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネートに対して当モル用いて以下の操作を行った。

【0171】

窒素雰囲気下、9H-フルオレン-2,7-ジイソシアネート及びp-イソシアネートベンジルイソシアネートを混合し、ジメチルスルホキシドに溶解した。反応液を 0 に冷却し、ジメチルスルホキシドに溶解した2,2-ジメチル-1,3-ジアミンを一度に添加して、 0 で 1 時間攪拌を行った。 1 時間攪拌後、内温を 40 まで昇温させて、更に 3 時間攪拌を行った。この反応溶液を再度 0 に冷却し、m-キシリレンジアミンを一度に添加した。添加後、 0 で 1 時間攪拌した後、内温を 40 まで昇温し、更に 3 時間攪拌を行った。得られた反応液をメタノールに滴下し、上澄みをデカンで除去し、真空乾燥させることにより、比較樹脂組成物-2を得た。重量平均分子量及び分子量分布は、GPCの測定を上記と同様に行い、ポリスチレン換算で求めた。

【0172】

（比較例3）

比較マクロモノマ（1）又は（2）を用いて実施例1と同様の操作を行い、比較樹脂組成物-3、4を得た。重量平均分子量及び分子量分布は、GPCの測定を上記と同様に行い、ポリスチレン換算で求めた。

【0173】

（実施例5）

得られた上記各種樹脂組成物膜を超音波振動子として、共振法にて圧電性の評価を室温と、 100 まで加熱した状態で行った。なお圧電特性は、PVD F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。

【0174】

（実施例6）

得られた上記各種樹脂組成物膜のうちの一部樹脂組成物膜について、 2cm^2 に切り出し、焦電性を、摂氏 -100 度から 150 度まで温度が可変の温度槽にセットし温度上昇率を変えて発生する電荷を微小電流計により観測し焦電率を測定した。なお焦電率は、PVD F膜の値を 100% として相対値で示した。

【0175】

上記測定結果等をまとめて表1及び表2に示す。

【0176】

10

20

30

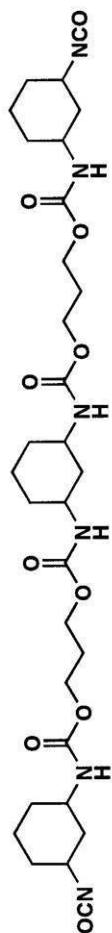
40

【表 1】

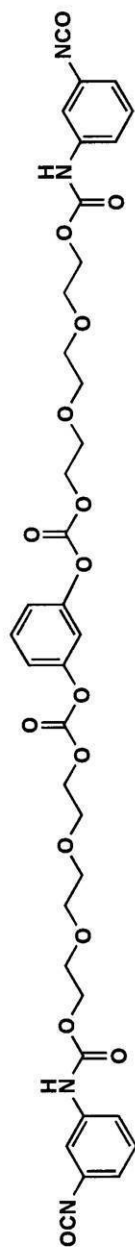
No.	樹脂膜	マクロモノマー(A)	マクロモノマー(B)	鎖伸長剤	備考
1	樹脂組成物膜-1	M-31	-	3,3-ジアミノプロパン	本発明
2	樹脂組成物膜-2	M-15	-	m-キシリレンジアミン	本発明
3	樹脂組成物膜-3	M-8	-	2,2-ジメチル-1,3-ジアミノプロパン	本発明
4	樹脂組成物膜-4	M-12	-	3,3-ジアミノプロパン	本発明
5	樹脂組成物膜-5	M-13	-	3,3-ジアミノプロパン	本発明
6	樹脂組成物膜-6	M-6	-	2,7-ジアミノ-9H-フルオレン	本発明
7	樹脂組成物膜-7	M-60	-	m-キシリレンジアミン	本発明
8	樹脂組成物膜-8	M-31	m-35	-	本発明
9	樹脂組成物膜-9	M-15	m-37	-	本発明
10	樹脂組成物膜-10	M-8	m-46	-	本発明
11	樹脂組成物膜-11	M-81	m-86	-	本発明
12	樹脂組成物膜-12	M-8	m-14	エチレンジグリコール	本発明
13	樹脂組成物膜-13	M-9	-	1,4-ブタンジオール	本発明
14	樹脂組成物膜-14	M-31	-	プロピレンジグリコール	本発明
15	樹脂組成物膜-15	M-49	-	-	本発明
16	樹脂組成物膜-16	M-53	-	-	本発明
17	樹脂組成物膜-17	M-62	-	-	本発明
18	比較樹脂組成物膜-1	-	-	3,3-ジアミノプロパン	比較
19	比較樹脂組成物膜-2	-	-	m-キシリレンジアミン	比較
20	比較樹脂組成物膜-3	比較マクロモノマー(1)	-	m-キシリレンジアミン	比較
21	比較樹脂組成物膜-4	比較マクロモノマー(2)	-	3,3-ジアミノプロパン	比較
22	PVDF膜	-	-	-	比較

【化 2 3】

比較マクロモノマー(1)



比較マクロモノマー(2)



【 0 1 7 8 】

【表 2】

No.	溶媒	重量平均分子量	分子量分布 (M_w/M_n)	圧電 e 特性(相対値)		焦電率 (相対値)	備 考
				室温	100℃		
1	ジメチルスルホキシド	36000	3.6	135	135	125	本発明
2	ジメチルスルホキシド	33000	4.1	131	129	113	本発明
3	N-メチルピロリドン	20000	4.5	140	139	123	本発明
4	N-メチルピロリドン	51000	6.0	142	141	148	本発明
5	N-メチルピロリドン	41000	5.2	132	131	126	本発明
6	N-メチルピロリドン	28000	4.6	120	118	125	本発明
7	N-メチルピロリドン	37000	4.4	110	110	115	本発明
8	ジメチルスルホキシド	—	—	152	151	145	本発明
9	ジメチルスルホキシド	—	—	149	148	125	本発明
10	ジメチルスルホキシド	—	—	155	155	140	本発明
11	ジメチルスルホキシド	—	—	160	159	149	本発明
12	N-メチルピロリドン	—	—	145	145	130	本発明
13	N-メチルピロリドン	—	—	140	140	110	本発明
14	ジメチルスルホキシド	—	—	147	146	120	本発明
15	ジメチルスルホキシド	—	—	153	152	146	本発明
16	ジメチルスルホキシド	—	—	149	149	139	本発明
17	ジメチルスルホキシド	—	—	151	151	145	本発明
18	ジメチルスルホキシド	5600	3.2	30	20	67	比 較
19	ジメチルスルホキシド	61000	6.8	60	56	58	比 較
20	ジメチルスルホキシド	32000	4.2	90	88	78	比 較
21	ジメチルスルホキシド	21000	5.1	87	80	75	比 較
22	—	—	—	100	70	100	比 較

【0179】

30

表 2 に示した結果から明かなように、本発明の、マクロモノマー用いて形成された樹脂組成物より形成された有機圧電体膜の圧電特性及び焦電性は、比較例に比べ優れていることが分かる。

【0180】

(実施例 6)

(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 $(\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_{4.05}\text{O}_{15}$ 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 $\times 10^6$ V/m 以上の電界を 1

40

50

分間印加して分極処理を施した。

【0181】

受信用積層振動子の作製

前記実施例1において作製した有機圧電体膜と厚さ50 μ m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積層振動子を作製した。その後、上記と同様に分極処理をした。

【0182】

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。

【0183】

なお、比較例として、上記受信用積層振動子の代わりに、ポリフッ化ビニリデン共重合体のフィルム（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。

【0184】

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。

【0185】

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。

【0186】

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。

【0187】

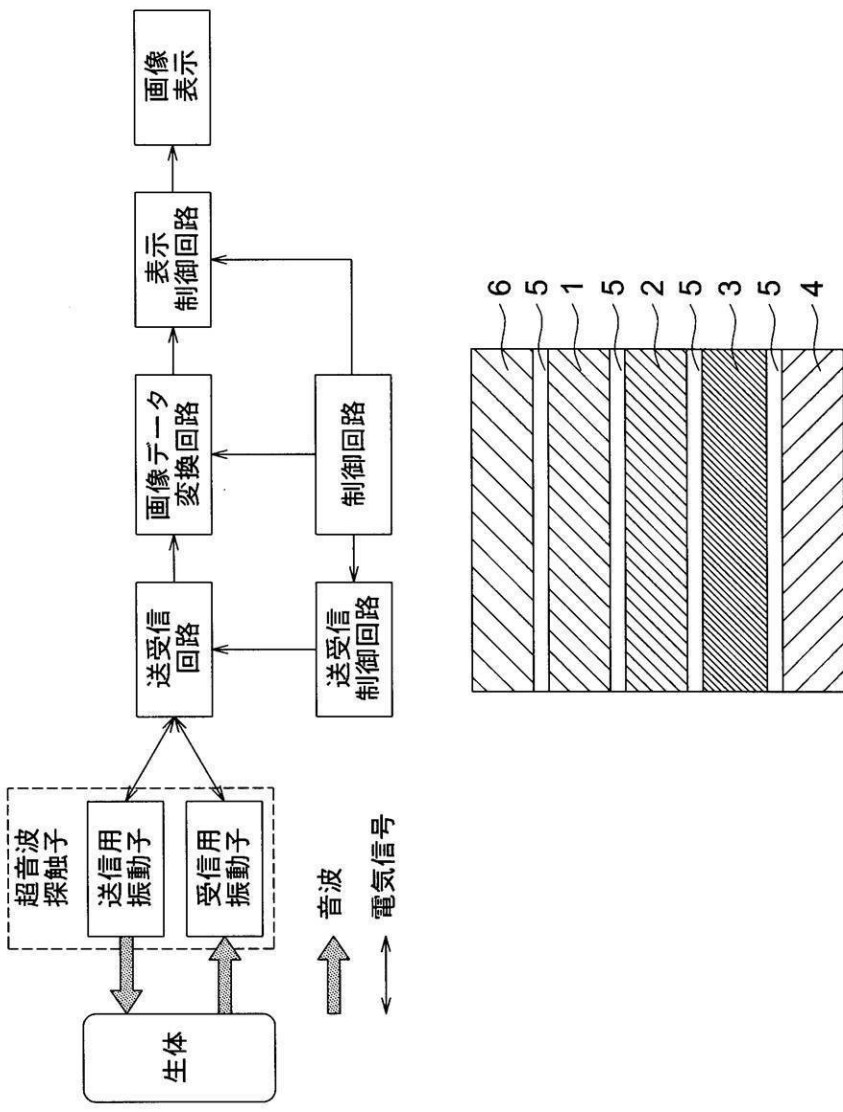
上記評価において、本発明に係る受信用圧電（体）積層振動子を具備した超音波探触子は、比較例に対して約1.2倍の相対受信感度を有しており、かつ絶縁破壊強度は良好であることを確認した。すなわち、本発明の超音波受信用振動子は、図1に示したような超音波医用画像診断装置に用いる探触子にも好適に使用できることが確認された。

10

20

30

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/071665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01L41/193</i> (2006.01) i, <i>C08F16/32</i> (2006.01) i, <i>C08F20/36</i> (2006.01) i, <i>C08F20/60</i> (2006.01) i, <i>C08G18/10</i> (2006.01) i, <i>H01L41/08</i> (2006.01) i, <i>H01L41/26</i> (2006.01) i, <i>H04R17/00</i> (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>H01L41/193</i> , <i>C08F16/32</i> , <i>C08F20/36</i> , <i>C08F20/60</i> , <i>C08G18/10</i> , <i>H01L41/08</i> , <i>H01L41/26</i> , <i>H04R17/00</i> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-225565 A (Ulvac, Inc.), 31 August, 2006 (31.08.06), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2005-68188 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 March, 2005 (17.03.05), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 7-258370 A (ULVAC Japan Ltd.), 09 October, 1995 (09.10.95), Full text (Family: none)	1-12
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 February, 2009 (23.02.09)		Date of mailing of the international search report 03 March, 2009 (03.03.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/071665

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-311399 A (ULVAC Japan Ltd.), 22 November, 1993 (22.11.93), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2-284485 A (ULVAC Japan Ltd.), 21 November, 1990 (21.11.90), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 6-216422 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 05 August, 1994 (05.08.94), Full text & US 5288551 A & EP 528279 A1 & DE 69215599 C	1-12
A	JP 2002-105226 A (Hokkaido Technology Licensing Office Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text (Family: none)	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 8 / 0 7 1 6 6 5									
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L41/193(2006.01)i, C08F16/32(2006.01)i, C08F20/36(2006.01)i, C08F20/60(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, H01L41/08(2006.01)i, H01L41/26(2006.01)i, H04R17/00(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L41/193, C08F16/32, C08F20/36, C08F20/60, C08G18/10, H01L41/08, H01L41/26, H04R17/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009年										
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
A	JP 2006-225565 A（株式会社アルバック）2006.08.31, 全文（ファミリーなし）	1-12									
A	JP 2005-68188 A（富士写真フイルム株式会社）2005.03.17, 全文（ファミリーなし）	1-12									
A	JP 7-258370 A（日本真空技術株式会社）1995.10.09, 全文（ファミリーなし）	1-12									
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。											
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td> の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 23.02.2009		国際調査報告の発送日 03.03.2009									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 河合 俊英 電話番号 03-3581-1101 内線 3462	4M 3238								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 8 / 0 7 1 6 6 5
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-311399 A (日本真空技術株式会社) 1993. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2-284485 A (日本真空技術株式会社) 1990. 11. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 6-216422 A (呉羽化学工業株式会社) 1994. 08. 05, 全文 & US 5288551 A & EP 528279 A1 & DE 69215599 C	1-12
A	JP 2002-105226 A (北海道ティー・エル・オー株式会社) 2002. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-12

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 41/083 (2006.01)	H 0 1 L 41/08		Z			
H 0 1 L 41/187 (2006.01)	H 0 1 L 41/08		S			
H 0 1 L 41/18 (2006.01)	H 0 1 L 41/18	1 0 1 D				
H 0 1 L 41/24 (2006.01)	H 0 1 L 41/18	1 0 1 A				
H 0 1 L 41/22 (2006.01)	H 0 1 L 41/08	Q				
A 6 1 B 8/00 (2006.01)	H 0 1 L 41/08	L				
H 0 3 H 9/17 (2006.01)	H 0 1 L 41/22	A				
H 0 3 H 3/02 (2006.01)	H 0 1 L 41/22	B				
G 0 1 J 1/02 (2006.01)	H 0 1 L 41/18	1 0 1 J				
	H 0 1 L 41/22	Z				
	A 6 1 B 8/00					
	H 0 3 H 9/17	Z				
	H 0 3 H 3/02	B				
	G 0 1 J 1/02	Y				

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM), EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY, BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT ,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4J034 CA02 CA03 CA04 CA13 CA15 CB03 CB04 CB05 CB07 CB08
 CC03 CC22 CC35 CC45 CC54 CC61 CC62 CC65 CC67 CD12
 CD13 FA02 HA01 HA07 HB02 HB11 HC03 HC12 HC22 HC45
 HC46 HC54 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA02 JA12 JA42
 QB06 QB19 QC08 RA02 RA14
 5J108 BB06 BB08 CC04 EE03 EE05 EE13 JJ01 KK01 KK07 MM08
 MM11

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

专利名称(译)	有机压电材料，其制造方法，超声波振动器和超声波探头		
公开(公告)号	JPWO2009081691A1	公开(公告)日	2011-05-06
申请号	JP2009547003	申请日	2008-11-28
[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 森田 聖和		
发明人	福坂 潔 森田 聖和		
IPC分类号	C08G18/06 H01L41/08 H01L41/193 H01L41/09 H01L41/26 H01L41/083 H01L41/187 H01L41/18 H01L41/24 H01L41/22 A61B8/00 H03H9/17 H03H3/02 G01J1/02 H01L41/45		
CPC分类号	C08G18/3814 C08G18/7692 H01L41/08 H01L41/193 H01L41/45 H04R17/00		
FI分类号	C08G18/06 H01L41/08.H H01L41/18.102 H01L41/08.C H01L41/22.C H01L41/08.Z H01L41/08.S H01L41/18.101.D H01L41/18.101.A H01L41/08.Q H01L41/08.L H01L41/22.A H01L41/22.B H01L41/18.101.J H01L41/22.Z A61B8/00 H03H9/17.Z H03H3/02.B G01J1/02.Y		
F-TERM分类号	2G065/AB02 2G065/BA13 2G065/BA14 4C601/GB02 4C601/GB15 4C601/GB16 4C601/GB45 4J034/CA02 4J034/CA03 4J034/CA04 4J034/CA13 4J034/CA15 4J034/CB03 4J034/CB04 4J034/CB05 4J034/CB07 4J034/CB08 4J034/CC03 4J034/CC22 4J034/CC35 4J034/CC45 4J034/CC54 4J034/CC61 4J034/CC62 4J034/CC65 4J034/CC67 4J034/CD12 4J034/CD13 4J034/FA02 4J034/HA01 4J034/HA07 4J034/HB02 4J034/HB11 4J034/HC03 4J034/HC12 4J034/HC22 4J034/HC45 4J034/HC46 4J034/HC54 4J034/HC61 4J034/HC64 4J034/HC67 4J034/HC71 4J034/HC73 4J034/JA02 4J034/JA12 4J034/JA42 4J034/QB06 4J034/QB19 4J034/QC08 4J034/RA02 4J034/RA14 5J108/BB06 5J108/BB08 5J108/CC04 5J108/EE03 5J108/EE05 5J108/EE13 5J108/JJ01 5J108/KK01 5J108/KK07 5J108/MM08 5J108/MM11		
优先权	2007331866 2007-12-25 JP		
其他公开文献	JP5338681B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供形成压电性优异的有机压电膜的有机压电材料及其制造方法。还提供了使用通过使用有机压电材料形成的有机压电膜的超声换能器和超声探头。本发明的有机压电材料的特征在于，由具有脲键或硫脲键且分子量为400至10,000的大分子单体形成。