

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号

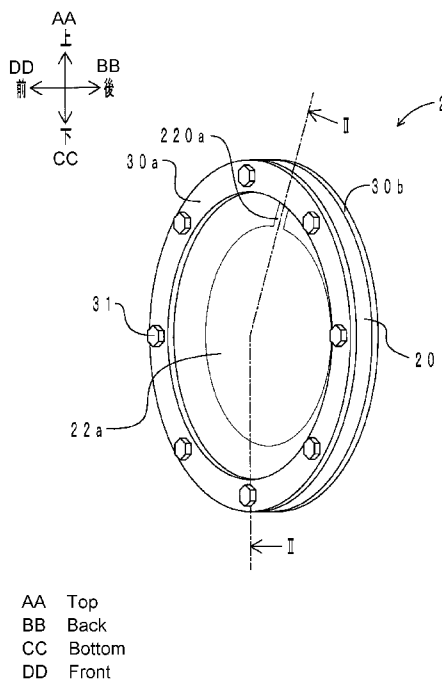
WO 2015/146409 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 3/00 (2006.01) C08L 13/00 (2006.01)
B05D 5/12 (2006.01) H01B 3/28 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) H01L 41/09 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) H01L 41/318 (2013.01)
C08K 3/36 (2006.01) H01L 41/37 (2013.01)
C08K 9/06 (2006.01) H04R 19/02 (2006.01)
C08L 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054987
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 23 日(23.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-064494 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014) JP
- (71) 出願人: 住友理工株式会社(SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 Aichi (JP). 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 小久保 陽太(KOKUBO Yota); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP). 高松 成亮(TAKAMATSU Shigeaki); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目 1 番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP). 松野 亮介(MATSUNO Ryosuke); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 高原 淳(TAKAHARA Atsushi); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 檜垣 勇次(HIGAKI Yuji); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目 1 〇 番 1 号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 東口 倫昭, 外(HIGASHIGUCHI Michiaki et al.); 〒4510051 愛知県名古屋市西区則武新町 4-4-19 S G 名古屋駅ビル 4 〇 2 号室 東口特許事務所 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

[続葉有]

(54) Title: DIELECTRIC FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME AND TRANSDUCER USING SAME

(54) 発明の名称: 誘電膜およびその製造方法、並びにそれを用いたトランスデューサ



(57) Abstract: This dielectric film contains an elastomer and nanoparticles that are dispersed in the elastomer in such a state that the nanoparticles are chemically bonded to the elastomer. The nanoparticles have a cyano group and are formed by a sol-gel method using an organic metal compound. This method for producing a dielectric film comprises: a chelating step for producing a chelate compound of an organic metal compound; a sol production step for obtaining a sol of metal oxide particles having a cyano group by adding a silane coupling agent having a cyano group, an organic solvent and water to the chelate compound; a mixed liquid preparation step for preparing a mixed liquid by mixing the sol of metal oxide particles having a cyano group and a polymer solution containing a rubber polymer having a functional group that is reactive with a hydroxyl group; and a film formation step for coating a base with the mixed liquid and curing the coating film.

(57) 要約: 誘電膜は、エラストマーと、該エラストマーに化学結合した状態で該エラストマー中に分散されるナノ粒子と、を含み、該ナノ粒子は、シアノ基を有し、有機金属化合物を用いたゾルゲル法により製造される。誘電膜の製造方法は、有機金属化合物のキレート化合物を生成するキレート化工程と、該キレート化合物にシアノ基を有するシランカップリング剤、有機溶剤、および水を添加して、シアノ基を有する金属酸化物粒子のゾルを得るゾル製造工程と、シアノ基を有する該金属酸化物粒子のゾルと、水酸基と反応可能な官能基を有するゴムポリマーを含むポリマー溶液と、を混合して混合液を調製する混合液調製工程と、該混合液を基材上に塗布し、塗膜を硬化させる成膜工程と、を有する。



QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

誘電膜およびその製造方法、並びにそれを用いたトランスデューサ

技術分野

[0001] 本発明は、エラストマー材料を用いたトランスデューサに関し、特に、該トランスデューサに用いられる誘電膜およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] トランスデューサとしては、機械エネルギーと電気エネルギーとの変換を行うアクチュエータ、センサ、発電素子等、あるいは音響エネルギーと電気エネルギーとの変換を行うスピーカ、マイクロフォン等が知られている。柔軟性が高く、小型で軽量のトランスデューサを構成するためには、誘電体エラストマー等の高分子材料が有用である。例えば、誘電体エラストマーからなる誘電膜の厚さ方向両面に一對の電極を配置して、トランスデューサを構成することができる。

[0003] トランスデューサから出力される力および変位量を大きくするためには、印加電圧に対する静電引力を大きくしたり、大きな電圧を印加できるように誘電膜の絶縁破壊強度を大きくすることが必要である。このため、誘電膜の比誘電率や体積抵抗率を大きくする試みが種々なされている（例えば、特許文献1～5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2013/047311号

特許文献2：特開2009-173691号公報

特許文献3：特開2007-153961号公報

特許文献4：特開2011-72112号公報

特許文献5：特開2008-199784号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 特許文献1には、エラストマーに金属酸化物のナノ粒子を分散させた誘電膜が開示されている。該誘電膜においては、金属酸化物のナノ粒子により電子の流れが遮断されるため、誘電膜の絶縁破壊強度は向上する。しかし、誘電膜の比誘電率は大きくない。低電圧による駆動を可能にし、トランスデューサのさらなる性能向上を図るためには、誘電膜の比誘電率を大きくすることが求められる。
- [0006] この点、特許文献2、3には、エラストマーに比誘電率が大きい誘電性粒子を分散させた誘電膜が開示されている。しかし、誘電性粒子は結晶性が高いため凝集しやすい。このため、誘電性粒子をエラストマー中に均一に分散させることは難しい。誘電性粒子が凝集すると、凝集塊が起点となり絶縁破壊を招いてしまう。特許文献2、3においては、誘電性粒子として、シランカップリング処理が施された粒子を用いることが記載されている。該シランカップリング処理は、エラストマーに対する誘電性粒子の相溶性を向上させて、誘電性粒子をエラストマーに一体化させることを目的としてなされている。すなわち、特許文献2、3に記載の誘電膜においては、もともと比誘電率が大きい粒子を配合するため、シランカップリング処理により粒子の比誘電率を大きくしているわけではない。
- [0007] また、特許文献4には、エラストマーのポリマー鎖に二炭酸ジアリル等の極性化合物がグラフト結合されている誘電膜が開示されている。二炭酸ジアリルはエーテル結合を有する。このため、誘電膜に侵入した水分によりイオン化して、誘電膜の電気抵抗を低下させるおそれがある。特許文献5には、ポリマーの側鎖にシアノ基等の極性基を直接導入することにより、誘電膜の配向性を向上させて比誘電率を大きくすることができると記載されている。しかし、ポリマーに直接極性基を導入することは難しい。また、ポリマー中の極性基の含有量が一定以上になると、結晶性が高くなり、ガラス転移温度（ T_g ）が上昇する。これにより、誘電膜の比誘電率は小さくなり、柔軟性が低下してしまう。

[0008] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、柔軟で、比誘電率および絶縁破壊強度が大きい誘電膜を提供することを課題とする。また、該誘電膜の製造方法を提供することを課題とする。また、耐絶縁破壊性に優れ、大きな力を出力することができるトランスデューサを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] (1) 本発明の誘電膜は、エラストマーと、該エラストマーに化学結合した状態で該エラストマー中に分散されるナノ粒子と、を含み、該ナノ粒子は、シアノ基を有し、有機金属化合物を用いたゾルゲル法により製造されることを特徴とする。

[0010] ナノ粒子は、有機金属化合物を用いたゾルゲル法により製造される。すなわち、ナノ粒子は、有機金属化合物の加水分解および重縮合により生成した金属酸化物粒子を主体とする。ナノ粒子は、シアノ基(—CN)を有する。シアノ基は、金属酸化物粒子の表面および内部のいずれか、あるいは両方に配置される。極性が大きいシアノ基を有するため、ナノ粒子の比誘電率は、単にゾルゲル法により製造される金属酸化物粒子の比誘電率と比較して、大きくなる。比誘電率が大きいナノ粒子を含むことにより、本発明の誘電膜の比誘電率は大きくなる。

[0011] ナノ粒子は、エラストマーに化学結合される。このため、ナノ粒子は凝集しにくい。また、ナノ粒子の主体である金属酸化物粒子は絶縁性を有する。よって、エラストマーおよびナノ粒子で形成される絶縁ネットワークにより、電子の流れが遮断される。これにより、本発明の誘電膜の体積抵抗率は大きくなる。

[0012] 本明細書においては、最大長さが100nm以下の粒子をナノ粒子とする。ナノ粒子の粒子径については、例えば、誘電膜の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察することにより測定することができる。また、後に製造方法を詳しく説明するが、誘電膜の製造過程におけるゾル中の粒子(シアノ基を有する金属酸化物粒子)の粒子径と、誘電膜中のナノ粒子の粒子径と、は

等しいと推定される。したがって、ゾル中の粒子の粒子径を、誘電膜中のナノ粒子の粒子径として採用してもよい。ゾル中の粒子の粒子径は、例えば、レーザー回折・散乱式粒子径・粒度分布測定装置を用いて測定することができる。あるいは、ゾルを乾固して、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定することができる。

[0013] 本発明の誘電膜においては、極性を有するシアノ基が、絶縁性を有する金属酸化物粒子を介して間接的にエラストマーに導入される。これにより、誘電膜の柔軟性および絶縁破壊強度を維持しつつ、比誘電率を向上させることができる。本発明の誘電膜によると、比誘電率が大きいため、印加電圧に対する静電引力が大きくなる。加えて、体積抵抗率が大きいため、誘電膜と電極との界面付近に多くの電荷を溜めることができる。したがって、本発明の誘電膜を備えるトランスデューサによると、印加電圧が小さい場合においても、大きな力および変位量を得ることができる。また、本発明の誘電膜の耐絶縁破壊強度は大きい。このため、より大きな電圧を印加して、より大きな力および変位量を得ることができる。

[0014] （２）本発明の誘電膜の製造方法は、上記本発明の誘電膜の製造方法であって、有機金属化合物にキレート剤を添加して、該有機金属化合物のキレート化物を生成するキレート化工程と、該キレート化物にシアノ基を有するシランカップリング剤、有機溶剤、および水を添加して、該有機金属化合物を加水分解させると共に該シランカップリング剤と反応させて、シアノ基を有する金属酸化物粒子のゾルを得るゾル製造工程と、シアノ基を有する該金属酸化物粒子のゾルと、水酸基と反応可能な官能基を有するゴムポリマーを含むポリマー溶液と、を混合して混合液を調製する混合液調製工程と、該混合液を基材上に塗布し、塗膜を硬化させて誘電膜を得る成膜工程と、を有することを特徴とする。

[0015] 本発明の製造方法においては、シアノ基を有する金属酸化物粒子のゾルと、ゴムポリマーを含むポリマー溶液と、を混合した混合液を成膜して、上記本発明の誘電膜を製造する。まず、キレート化工程においては、キレート剤

を用いて、原料の有機金属化合物をキレート化する。有機金属化合物は、水と反応して加水分解する。有機金属化合物を予めキレート化しておくことにより、次工程において、有機金属化合物と水との急激な反応を抑制し、粒子径の小さな金属酸化物粒子を、凝集させることなく製造することができる。

[0016] 次に、ゾル製造工程においては、有機金属化合物を加水分解させて、加水分解した有機金属化合物とシアノ基を有するシランカップリング剤との反応を進行させる。すなわち、加水分解した有機金属化合物の水酸基（ $-OH$ ）と、シアノ基を有するシランカップリング剤のアルコキシ基が加水分解したシラノール基（ $Si-OH$ ）と、を反応させて、生成される金属酸化物粒子にシランカップリング剤を結合してシアノ基を導入する。これにより、シアノ基を有する金属酸化物粒子のゾルが生成される。

[0017] 次に、混合液調製工程においては、シアノ基を有する金属酸化物粒子のゾルと、ゴムポリマーを含むポリマー溶液と、を混合して混合液を調製する。ゾル中の金属酸化物粒子には、水酸基が残存する。一方、ゴムポリマーは、水酸基と反応可能な官能基を有する。このため、次の成膜工程において、混合液から形成された塗膜が硬化すると共に、水酸基と官能基とが反応して、シアノ基を有する金属酸化物粒子とゴムポリマーとが化学結合する。これにより、シアノ基を有する金属酸化物粒子（ナノ粒子）は、硬化したゴムポリマー（エラストマー）中に均一に分散される。このように、本発明の製造方法によると、上記本発明の誘電膜を容易に製造することができる。

[0018] （3）本発明のトランスデューサは、上記本発明の誘電膜と、該誘電膜を介して配置される複数の電極と、を備えることを特徴とする。

[0019] 本発明のトランスデューサは、上記本発明の誘電膜を備える。上述したように、本発明の誘電膜の比誘電率は大きい。このため、印加電圧に対する静電引力が大きい。加えて、本発明の誘電膜は柔軟である。したがって、本発明のトランスデューサによると、印加電圧が小さい場合においても、大きな力および変位量を得ることができる。また、本発明の誘電膜においては、絶縁破壊強度が大きい。したがって、本発明のトランスデューサによると、よ

り大きな電圧を印加して、より大きな力および変位量を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明のトランスデューサの一実施形態であるスピーカの斜視図である。

[図2]図1のⅠ－Ⅰ断面図である。

[図3]測定装置に取り付けられたアクチュエータの表側正面図である。

[図4]図3のⅡ－Ⅱ断面図である。

[図5]誘電膜の比誘電率の測定結果を示すグラフである。

[図6]アクチュエータの発生応力の測定結果を示すグラフである。

符号の説明

[0021] 2：スピーカ（トランスデューサ）、20：振動部材、21a～21c：誘電膜、22a～22d：電極、23a、23b：絶縁膜、220a～220d：端子部、30a：前側フレーム、30b：後側フレーム、31：ボルト、32：ナット。

5：アクチュエータ（トランスデューサ）、50：誘電膜、51a、51b：電極、52：上側チャック、53：下側チャック。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の誘電膜、その製造方法、およびトランスデューサの実施形態について説明する。なお、本発明の誘電膜、その製造方法、およびトランスデューサは、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

[0023] <誘電膜>

本発明の誘電膜は、エラストマーとナノ粒子とを含む。

[0024] [エラストマー]

エラストマーは、ナノ粒子と化学結合可能なものであり、誘電膜の製造過程においてゾル液の成分の極性溶媒に溶解可能なものであれば、特に限定されない。印加電圧に対する静電引力を大きくするという観点では、極性が大

きい、すなわち比誘電率が大きいエラストマーを採用することが望ましい。具体的には、比誘電率が2.8以上（測定周波数100Hz）のものが好適である。比誘電率が大きいエラストマーとしては、例えば、ニトリルゴム（NBR）、水素化ニトリルゴム（H-NBR）、アクリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、エピクロルヒドリンゴム、クロロプレンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、およびウレタンゴム等が挙げられる。エラストマーとしては、一種を単独で、あるいは二種以上を混合して用いることができる。

[0025] 後の製造方法において説明するように、本発明の誘電膜は、ナノ粒子の水酸基と反応可能な官能基を有するゴムポリマーを用いて製造される。水酸基と反応可能な官能基としては、カルボキシル基（-COOH）、アミノ基（-NH）、エポキシ基等が挙げられる。したがって、これらの官能基を導入するなどして変性したエラストマーを用いるとよい。例えば、カルボキシル基変性ニトリルゴム（X-NBR）、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴム（XH-NBR）等が好適である。X-NBR、XH-NBRにおいては、アクリロニトリル含有量（結合AN量）が33質量%以上のものが望ましい。結合AN量は、ゴムの全体質量を100質量%とした場合のアクリロニトリルの質量割合である。

[0026] [ナノ粒子]

ナノ粒子は、有機金属化合物を用いたゾルゲル法により製造され、金属酸化物粒子を主体とする。ナノ粒子を構成する金属酸化物粒子は、絶縁性が高いという観点から、チタン、ジルコニウム、およびケイ素から選ばれる一種以上の元素を含むものが望ましい。例えば、二酸化チタン（TiO₂）、二酸化ジルコニウム（ZrO₂）、シリカ（SiO₂）等、各々単独の酸化物粒子や、これらの複合粒子（TiO₂/ZrO₂、TiO₂/SiO₂等）が挙げられる。ナノ粒子は、シアノ基を有する。シアノ基は、金属酸化物粒子の表面および内部のいずれか、あるいは両方に配置されていればよい。金

属酸化物粒子にシアノ基を導入する方法は、後述する誘電膜の製造方法において説明する。

[0027] ナノ粒子は、自身の水酸基とエラストマーの官能基との反応により、エラストマーに化学結合され、エラストマー中に分散される。エラストマー中に含まれるナノ粒子は、一種でも、金属酸化物の種類が異なる二種以上でもよい。

[0028] ナノ粒子の含有量は、誘電膜において所望の比誘電率と柔軟性とが実現できるように、ナノ粒子が有するシアノ基の量に応じて、適宜決定すればよい。例えば、ナノ粒子の含有量を、エラストマーの100質量部に対して1質量部以上70質量部以下とするとよい。ナノ粒子の含有量が1質量部未満の場合には、導入されるシアノ基の量が少ないため比誘電率の向上効果が小さいだけでなく、体積抵抗率の向上効果も小さい。10質量部以上が好適である。一方、ナノ粒子の含有量が70質量部を超えると、誘電膜の弾性率が増加して柔軟性が阻害される。

[0029] 誘電膜の膜質を均一にする等の観点から、ナノ粒子の粒子径は小さい方が望ましい。例えば、エラストマー中のナノ粒子のメジアン径は、10nm以上50nm以下であることが望ましい。メジアン径が、30nm以下、さらには20nm以下であるとより好適である。

[0030] [他の成分]

本発明の誘電膜は、エラストマーおよびナノ粒子に加えて、他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、架橋剤、補強材、可塑剤、老化防止剤、着色剤等が挙げられる。例えば、補強材として、絶縁性の無機粒子等を配合すると、誘電膜の機械的強度や絶縁破壊強度をより向上させることができる。

[0031] [誘電膜の物性等]

本発明の誘電膜の厚さは、特に限定されない。トランスデューサに用いる場合、小型化、低電圧による駆動化、および変位量を大きくする等の観点から、誘電膜の厚さは薄い方が望ましい。この場合、耐絶縁破壊性等をも考慮

して、誘電膜の厚さを、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下にするとよい。 $50\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $10\ \mu\text{m}$ 以下にするとより好適である。印加電圧に対する静電引力を大きくするという観点から、本発明の誘電膜の比誘電率は13以上であると好適である。また、柔軟性の観点から、本発明の誘電膜の弾性率は、 50MPa 以下であると好適である。本明細書においては、弾性率として、JIS K 6254:2010に規定される引張試験において、歪み25%の引張力を測定して算出される静的せん断弾性率を採用する。

[0032] <誘電膜の製造方法>

本発明の誘電膜の製造方法は、キレート化工程と、ゾル製造工程と、混合液調製工程と、成膜工程と、を有する。以下、各工程を順に説明する。

[0033] [キレート化工程]

本工程においては、有機金属化合物にキレート剤を添加して、該有機金属化合物のキレート化物を生成する。なお、 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 等の複合粒子のゾルを製造する場合、本工程において、複合粒子を構成する一つの金属酸化物の原料の有機金属化合物をキレート化しておき、次のゾル製造工程において、当該キレート化物に、他の金属酸化物の原料の有機金属化合物を添加してもよい。

[0034] 有機金属化合物は、目的とする金属酸化物粒子の種類に応じて、金属アルコキシド化合物や金属アシレート化合物の中から、適宜選択すればよい。金属アルコキシド化合物としては、テトラ- n -ブトキシチタン、テトラ- n -ブトキシジルコニウム、テトラ- n -ブトキシシラン、テトライソプロポキシチタン、テトラエトキシシラン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、チタンブトキシドダイマー等が挙げられる。また、金属アシレート化合物としては、ポリヒドロキシチタンステアレート、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート等が挙げられる。

[0035] キレート剤としては、例えば、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等の β -ジケトン、アセト酢酸エチル、ベンゾイル酢酸エチル等の β -ケト酸エステル、トリエタノールアミン、乳酸、2-エチルヘ

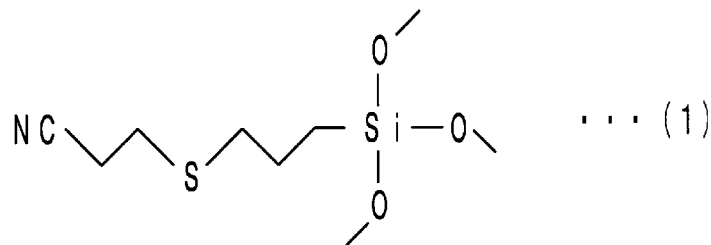
キサンー 1, 3 ジオール、1, 3 ヘキサンジオール等を用いることができる。
キレート剤は、混合液調製工程において、ゴムポリマーを溶解する溶剤と同じものが望ましい。

[0036] [ゾル製造工程]

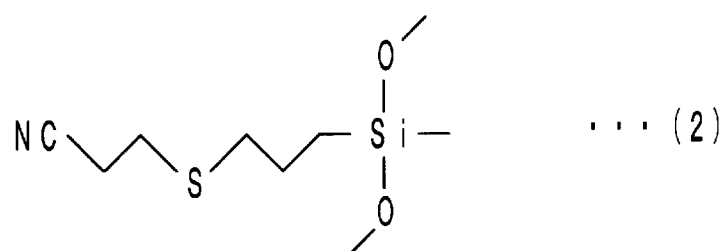
本工程においては、生成したキレート化物に、シアノ基を有するシランカップリング剤、有機溶剤、および水を添加して、該有機金属化合物を加水分解させると共に該シランカップリング剤と反応させて、シアノ基を有する金属酸化物粒子のゾルを得る。本工程においては、加水分解した有機金属化合物の水酸基（ $-OH$ ）と、シアノ基を有するシランカップリング剤のアルコキシ基が加水分解したシラノール基（ $Si-OH$ ）と、が反応して、生成される金属酸化物粒子にシアノ基を有するシランカップリング剤が結合される。これにより、シアノ基を有する金属酸化物粒子のゾルが生成される。

[0037] シアノ基を有するシランカップリング剤は、末端がシアノ基の官能基を有する化合物群の中から、有機金属化合物との反応性等を考慮して適宜選択すればよい。例えば、次式（1）～（6）で示される化合物が好適である。なかでも、式（1）、（4）、（6）で示される化合物のように、アルコキシ基が短いトリメトキシシランは、有機金属化合物との反応性が良好であるため、より好適である。シアノ基を有するシランカップリング剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

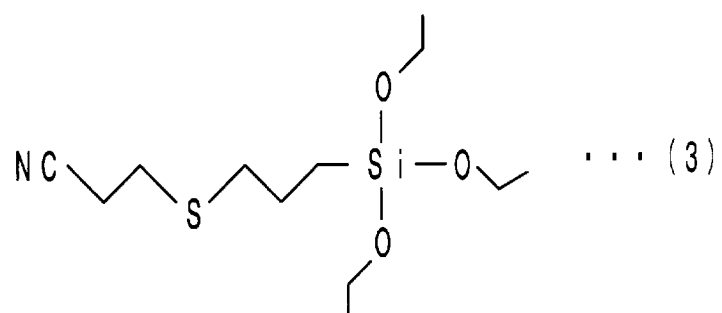
[化1]



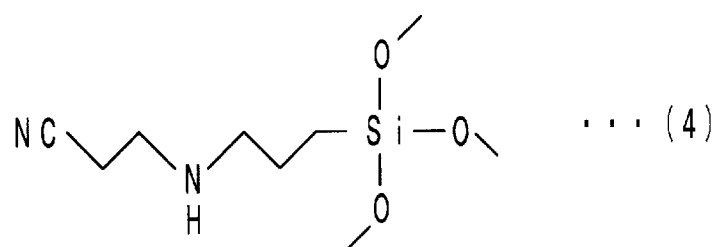
[化2]



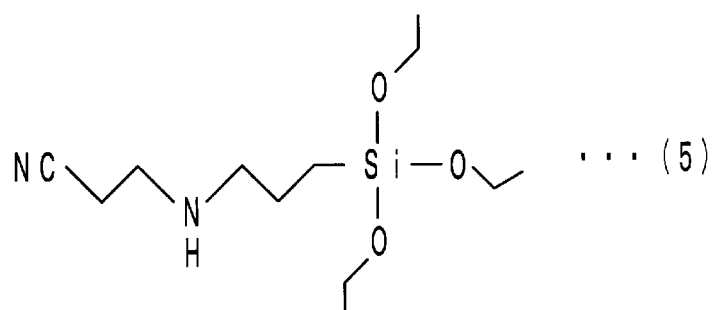
[化3]



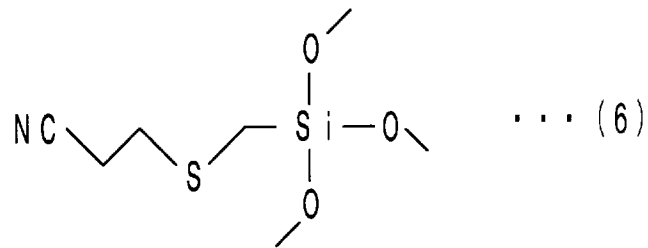
[化4]



[化5]



[化6]



[0038] 本工程においては、シアノ基を有するシランカップリング剤を水よりも先に添加することが望ましい。水を添加した後に、シアノ基を有するシランカップリング剤を添加すると、有機金属化合物と反応しないシランカップリング剤が残存しやすくなる。未反応のシランカップリング剤は、互いに反応して粒子状の凝集物を生成する。凝集物が誘電膜に存在すると、それが起点となり、絶縁破壊を招きやすくなる。

[0039] 有機溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）等のアルコール類、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類等を使用すればよい。例えば、IPAを添加すると、キレート化合物と水との親和性が向上し、金属酸化物粒子の核が生成されやすくなる。また、MEKを添加すると、混合液調製工程において、シアノ基を有する金属酸化物粒子のゾルとポリマー溶液との相溶性を、向上させることができる。

[0040] 有機溶剤に加えて、シアノ基を有するシランカップリング剤の加水分解反応の促進、およびシラノール基が安定するpH領域にすることを目的として、酢酸、ギ酸等を添加することが望ましい。

[0041] キレート化合物に、シアノ基を有するシランカップリング剤、有機溶剤、および水を添加する際は、攪拌しながら行うとよい。また、添加した後にも、40℃以上80℃以下の温度下で攪拌を続けるとよい。こうすることにより、金属酸化物粒子の水酸基を残しつつ、金属酸化物粒子の生成反応、および、金属酸化物粒子とシアノ基を有するシランカップリング剤との反応を、促進することができる。攪拌は、1～数時間程度行えば充分である。得られた

ゾルは、そのまま混合液調製工程に供することができる。あるいは、室温下でしばらくの間静置してから、混合液調製工程に供してもよい。例えば、ゾルを高温下で熱処理することにより、金属酸化物粒子の結晶性を高めて比誘電率を大きくすることができる。しかし、ゾルを高温にすると、金属酸化物粒子の水酸基が減少してしまう。このため、後の工程においてゴムポリマーと化学結合しにくくなる。

[0042] [混合液調製工程]

本工程においては、製造されたシアノ基を有する該金属酸化物粒子のゾルと、水酸基と反応可能な官能基を有するゴムポリマーを含むポリマー溶液と、を混合して混合液を調製する。

[0043] ポリマー溶液は、所定のゴムポリマーを溶剤に溶解して調製される。上述したように、溶剤としては、有機金属化合物をキレート化したキレート剤と同じものを用いることが望ましい。ゾルの配合量は、エラストマー中に含有させるナノ粒子の量を勘案して、適宜決定すればよい。また、混合液には、必要に応じて、架橋剤、絶縁性の無機粒子等の他の成分が配合されていてもよい。この場合、他の成分は、予めポリマー溶液に配合されていてもよい。架橋剤としては、有機金属化合物が好適である。架橋剤の反応残渣は、不純物となり、誘電膜の絶縁破壊強度を低下させる一因となる。有機金属化合物を用いると、反応残渣が生じにくい。このため、誘電膜の絶縁破壊強度の低下を抑制することができる。

[0044] [成膜工程]

本工程においては、調製された混合液を基材上に塗布し、塗膜を硬化させて誘電膜を得る。混合液の塗布方法は、特に限定されない。例えば、インクジェット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、パッド印刷、リソグラフィー等の印刷法その他、ディップ法、スプレー法、バーコート法等が挙げられる。また、塗膜の硬化温度は、用いた溶剤の種類や、反応速度を考慮して適宜決定すればよい。例えば、溶剤の沸点以上とすることが望ましい。

[0045] ゼル中の金属酸化物粒子には、水酸基が残存する。一方、ゴムポリマーは、水酸基と反応可能な官能基を有する。このため、本工程においては、混合液から形成された塗膜が硬化すると共に、水酸基と官能基とが反応して、シアノ基を有する金属酸化物粒子とゴムポリマーとが化学結合する。このようにして、シアノ基を有する金属酸化物粒子（ナノ粒子）が、硬化したゴムポリマー（エラストマー）中に均一に分散された本発明の誘電膜が製造される。

[0046] <トランスデューサ>

本発明のトランスデューサは、本発明の誘電膜と、該誘電膜を介して配置される複数の電極と、を備える。本発明のトランスデューサは、複数の誘電膜と複数の電極とを交互に積層させて構成してもよい。積層構造を採用すると、より大きな力を発生させることができる。本発明の誘電膜の構成および製造方法については、上述した通りである。よって、ここでは説明を割愛する。なお、本発明のトランスデューサにおいても、本発明の誘電膜における好適な態様を採用することが望ましい。

[0047] 本発明のトランスデューサにおいて、電極の材質は、特に限定されるものではない。電極は、誘電膜の変形に追従して、伸縮可能であることが望ましい。この場合、誘電膜の変形が、電極により規制されにくい。したがって、本発明のトランスデューサにおいて、所望の出力を得やすくなる。例えば、オイル、エラストマー等のバインダーに導電材を混合した導電ペーストや導電塗料から、電極を形成することができる。導電材としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素材料、銀等の金属粉末を使用すればよい。また、炭素繊維や金属繊維をメッシュ状に編んで、電極を形成してもよい。

[0048] 以下、本発明のトランスデューサをスピーカに具現化した実施形態を説明する。図1に、本実施形態のスピーカの斜視図を示す。図2に、図1のⅠⅠ-ⅠⅠ断面図を示す。図1においては、前側の絶縁膜を透過して示す。まず、本実施形態のスピーカの構成について説明する。図1、図2に示すように

、スピーカ2は、振動部材20と、前側フレーム30aと、後側フレーム30bと、を備えている。

[0049] 前側フレーム30aおよび後側フレーム30bは、各々、樹脂製であり、リング状を呈している。前側フレーム30aおよび後側フレーム30bは、振動部材20の周縁部を挟んで対向して配置されている。前側フレーム30aと後側フレーム30bとは、八つのボルト31、八つのナット32により、固定されている。「ボルト31－ナット32」のセットは、スピーカ2の周方向に所定間隔ずつ離間して配置されている。ボルト31は、前側フレーム30a前面から後側フレーム30b後面までを貫通している。ナット32は、ボルト31の貫通端に螺着されている。

[0050] 振動部材20は、前側フレーム30aと後側フレーム30bとの間に介装されている。振動部材20は、三つの誘電膜21a～21cと、四つの電極22a～22dと、二つの絶縁膜23a、23bと、を備えている。振動部材20において、誘電膜21a～21cと、電極22a～22dと、は交互に積層されている。

[0051] 誘電膜21a～21cは、いずれも、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴムとナノ粒子とを含み、円形の薄膜状を呈している。ナノ粒子は、シアノ基を有する TiO_2 粒子からなる。ナノ粒子は、チタンアルコキシドと上記化学式(1)で示されるシアノ基を有するシランカップリング剤とを用いたゾルゲル法により製造されている。誘電膜21a～21cの厚さは $20\mu m$ である。誘電膜21a～21cは、本発明の誘電膜に含まれる。電極22a～22dは、いずれも、シリコンゴムと銀粒子とを含んでいる。電極22a～22dは、各々、誘電膜21a～21cよりも小径の、円形の薄膜状を呈している。電極22a～22dは、各々、誘電膜21a～21cと略同心円状に配置されている。電極22a～22dは、各々、端子部220a～220dを有する。端子部220a～220dは、各々、電極22a～22dの上方の外周縁から拡径方向に突出している。端子部220a～220dは、各々、短冊状を呈している。端子部220a～220dには、配線(図略)

を介して、外部から電圧が印加される。絶縁膜 23 a、23 b は、いずれも、アクリルゴム製であり、誘電膜 21 a～21 c と同じ大きさの円形の薄膜状を呈している。

[0052] 次に、本実施形態のスピーカ 2 の製造方法について説明する。まず、誘電膜 21 a～21 c を準備する。次に、誘電膜 21 a の前後両面に、シリコーンゴムに銀粉末を混合した導電塗料を印刷し、電極 22 a、22 b を形成する。そして、形成した電極 22 a の前面、および電極 22 a が形成されていない誘電膜 21 a の前面全体に、アクリルゴムを含む絶縁塗料を印刷し、絶縁膜 23 a を形成する。同様に、誘電膜 21 c の前後両面に、導電塗料を印刷し、電極 22 c、22 d を形成する。そして、形成した電極 22 d の後面、および電極 22 d が形成されていない誘電膜 21 c の後面全体に、絶縁塗料を印刷し、絶縁膜 23 b を形成する。それから、電極 22 a、22 b および絶縁膜 23 a を有する誘電膜 21 a と、誘電膜 21 b と、電極 22 c、22 d および絶縁膜 23 b を有する誘電膜 21 c と、を積層し、振動部材 20 を作製する。次に、作製された積層体の周縁部を、前側フレーム 30 a と後側フレーム 30 b とにより、挟持する。この状態で、前側フレーム 30 a と後側フレーム 30 b とを、八つのボルト 31、八つのナット 32 により、固定する。このようにして、スピーカ 2 を製造する。

[0053] 次に、本実施形態のスピーカ 2 の動きについて説明する。初期状態において、電極 22 a～22 d には、図示しない配線を介して、所定のバイアス電圧が印加されている。この状態で、音の電気信号としての交流電圧を電極 22 a～22 d に印加する。すると、誘電膜 21 a～21 c の膜厚の変化により、図 2 に白抜き矢印で示すように、振動部材 20 が前後方向に振動する。これにより、空気が振動し、音声が発生する。

[0054] 次に、本実施形態のスピーカ 2 の作用効果について説明する。本実施形態のスピーカ 2 において、誘電膜 21 a～21 c は、柔軟で伸縮性に優れる。加えて、誘電膜 21 a～21 c の比誘電率は大きい。また、電極 22 a～22 d も、柔軟で、誘電膜 21 a～21 c と一体となって伸縮可能である。し

たがって、スピーカ2においては、印加電圧に対する振動部材20の変形量が大きくなり、出力される音圧が大きくなる。また、誘電膜21a～21cの絶縁破壊強度は大きい。このため、スピーカ2は耐久性に優れる。

[0055] 振動部材20は、電極22a～22dを介して積層された三つの誘電膜21a～21cを備えている。このため、一つの誘電膜の両面に電極を配置した形態と比較して、印加電圧に対する振動部材20の変形量が大きくなり、出力される音圧が大きくなる。また、スピーカ2は、軽量小型で、比較的安価である。

実施例

[0056] 次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0057] <シアノ基を有するシランカップリング剤の製造>

まず、メタノール（超脱水）70mLに、アクリロニトリル5.3g（0.10mol）と、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン21.57g（0.11mol）と、を溶解した。次に、このメタノール溶液に、アミン触媒としてのジイソプロピルアミンを添加して、室温で一晩攪拌した。ジイソプロピルアミンの添加量は、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランに対して5mol%とした。それから、減圧留去して溶媒を除去した後、メタノールを加えて、上記化学式（1）で示されるシアノ基を有するシランカップリング剤（以下、「CN含有カップリング剤」と称す）の20wt/vol%メタノール溶液を調製した。

[0058] <誘電膜の製造>

[実施例1]

まず、有機金属化合物のテトライソプロポキシチタン0.01molに、アセチルアセトン0.02molを加えてキレート化した。次に、得られたキレート化物に、イソプロピルアルコール（IPA）0.083molと、CN含有カップリング剤の20wt/vol%メタノール溶液32gと、を添加した。続いて、メチルエチルケトン（MEK）0.139molと、酢酸0.03molと、水0.08molと、を添加しながら攪拌し、添加終

了後に40℃に昇温してさらに2時間攪拌することにより、CN含有カップリング剤が結合されたTiO₂粒子のゾルを得た。得られたゾルを室温で一晩静置した後、エバポレータにより質量が半分になるまで濃縮した。そして、濃縮されたゾルを室温で一晩静置した。このようにして製造されたゾルを、以下「濃縮ゾル」と称す。なお、濃縮ゾルに含まれる粒子の粒子径を、日機装（株）製のレーザー回折・散乱式粒子径・粒度分布測定装置を用いて測定したところ、メジアン径は8nmであった。

[0059] 次に、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴム（ランクセス社製「テルバン（登録商標）XT8889」）を、アセチルアセトンに溶解して、ポリマー濃度が12質量%のポリマー溶液を調製した。続いて、調製したポリマー溶液に、濃縮ゾルと、架橋剤としての有機金属化合物のテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタンの20質量%アセチルアセトン溶液と、を混合して、混合液を調製した。濃縮ゾルについては、ポリマー分100質量部に対して、TiO₂量が6.6質量部、CN含有カップリング剤量が52質量部となるように配合した。架橋剤については、ポリマー分100質量部に対してテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン量が5質量部となるように配合した。

[0060] それから、調製した混合液を基材上に塗布し、乾燥させた後、150℃で1時間加熱して、厚さ20μmの誘電膜を製造した。

[0061] [実施例2]

ゾルの製造において、キレート化物に対するCN含有カップリング剤の20wt/vol%メタノール溶液の添加量を16gに変更した点以外は、実施例1と同様にして誘電膜を製造した。この場合、ポリマー溶液に配合される濃縮ゾルとしては、ポリマー分100質量部に対して、TiO₂量が6.6質量部、CN含有カップリング剤量が26質量部となる。

[0062] [実施例3]

ゾルの製造において、キレート化物に対するCN含有カップリング剤の20wt/vol%メタノール溶液の添加量を8gに変更した点以外は、実施

例 1 と同様にして誘電膜を製造した。この場合、ポリマー溶液に配合される濃縮ゾルとしては、ポリマー分 100 質量部に対して、 TiO_2 量が 6.6 質量部、CN 含有カップリング剤量が 13 質量部となる。

[0063] [比較例 1]

CN 含有カップリング剤のみを直接ポリマー溶液に配合して、誘電膜を製造した。まず、実施例 1 で使用したのと同じカルボキシル基変性水素化ニトリルゴムのポリマー溶液に、CN 含有カップリング剤の 20 wt / vol % メタノール溶液と、架橋剤としてのテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタンの 20 質量%アセチルアセトン溶液と、を混合して、混合液を調製した。CN 含有カップリング剤の 20 wt / vol % メタノール溶液については、ポリマー分 100 質量部に対して、CN 含有カップリング剤量が 52 質量部となるように配合した。架橋剤については、ポリマー分 100 質量部に対してテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン量が 5 質量部となるように配合した。次に、調製した混合液を基材上に塗布し、乾燥させた後、150℃で1時間加熱して、厚さ 20 μm の誘電膜を製造した。

[0064] [比較例 2]

CN 含有カップリング剤を用いずに TiO_2 粒子のゾルを製造し、該ゾルを用いて誘電膜を製造した。まず、有機金属化合物のテトライソプロポキシチタン 0.01 mol に、アセチルアセトン 0.02 mol を加えてキレート化した。次に、得られたキレート化物に、IPA 0.083 mol と、MEK 0.139 mol と、水 0.08 mol と、を添加しながら攪拌し、添加終了後に 40℃ に昇温してさらに 2 時間攪拌することにより、 TiO_2 粒子のゾルを得た。得られたゾルを室温で一晩静置した。このようにして製造された TiO_2 粒子のゾルを、実施例 1 で使用したのと同じカルボキシル基変性水素化ニトリルゴムのポリマー溶液に添加、混合し、さらに架橋剤としてのテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタンの 20 質量%アセチルアセトン溶液を添加、混合して、混合液を調製した。 TiO_2 粒子のゾルについては、ポリマー分 100 質量部に対して、 TiO_2 量が 6.6 質量部となるよう

に配合した。架橋剤については、ポリマー分100質量部に対してテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン量が5質量部となるように配合した。

[0065] 実施例および比較例の誘電膜の製造に使用した原料の種類および配合量については、後出の表1にまとめて示す。

[0066] <誘電膜の評価>

製造した誘電膜を、以下の項目により評価した。誘電膜の評価結果については、後出の表1にまとめて示す。

[0067] [体積抵抗率]

誘電膜の体積抵抗率については、JIS K 6271:2008に規定される平行端子電極法に準じて測定した。測定は、直流電圧100Vを印加して行った。

[0068] [弾性率]

誘電膜の静的せん断弾性率については、JIS K 6254:2010に規定される引張試験において、歪み25%の引張力を測定して算出した。

[0069] [比誘電率]

誘電膜の比誘電率については、誘電膜をサンプルホルダー（ソーラトロン社製、12962A型）に設置して、誘電率測定インターフェイス（同社製、1296型）、および周波数応答アナライザー（同社製、1255B型）を併用して測定した。

[0070] <アクチュエータ特性の評価>

製造した誘電膜を用いて、トランスデューサの一形態であるアクチュエータを製造し、アクチュエータ特性を評価した。まず、アクリルゴムポリマー溶液にカーボンプラックを混合、分散させて導電塗料を調製した。次に、導電塗料を、製造した誘電膜の厚さ方向両面にスクリーン印刷して、電極を形成した。実施例の誘電膜を備えるアクチュエータは、本発明のトランスデューサに含まれる。

[0071] 製造したアクチュエータの特性として、発生応力を測定した。まず、測定

装置および測定方法について説明する。図3に、測定装置に取り付けられたアクチュエータの表側正面図を示す。図4に、図3のⅠV-ⅠV断面図を示す。

[0072] 図3、図4に示すように、アクチュエータ5の上端は、測定装置における上側チャック52により把持されている。アクチュエータ5の下端は、下側チャック53により把持されている。アクチュエータ5は、予め上下方向に延伸された状態で、上側チャック52と下側チャック53との間に、取り付けられている（延伸率25%）。上側チャック52の上方には、ロードセル（図略）が配置されている。

[0073] アクチュエータ5は、誘電膜50と一对の電極51a、51bとからなる。誘電膜50は、自然状態で、縦50mm、横25mm、厚さ20 μ mの長方形の薄膜状を呈している。電極51a、51bは、誘電膜50を挟んで表裏方向に対向するよう配置されている。電極51a、51bは、自然状態で、各々、縦40mm、横25mm、厚さ10 μ mの長方形の薄膜状を呈している。電極51a、51bは、上下方向に10mmずれた状態で配置されている。つまり、電極51a、51bは、誘電膜50を介して、縦30mm、横25mmの範囲で重なっている。電極51aの下端には、配線（図略）が接続されている。同様に、電極51bの上端には、配線（図略）が接続されている。電極51a、51bは、各々の配線を介して、電源（図略）に接続されている。

[0074] 電極51a、51b間に電圧を印加すると、電極51a、51b間に静電引力が生じて、誘電膜50を圧縮する。これにより、誘電膜50の厚さは薄くなり、延伸方向（上下方向）に伸長する。誘電膜50の伸長により、上下方向の延伸力は減少する。電圧印加前後において減少した延伸力を、ロードセルにより測定して、発生応力とした。発生応力の測定は、印加する電圧を段階的に増加させて、誘電膜50が破壊されるまで行った。

[0075] 誘電膜の製造に使用した原料の種類および配合量と、誘電膜およびアクチュエータ特性の評価結果とを、表1にまとめて示す。また、図5に、誘電膜

の比誘電率の測定結果を示す。図6に、アクチュエータの発生応力の測定結果を示す。

[表1]

原料 [質量部]		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
ゴムポリマー	XH-NBR	100	100	100	100	100
架橋剤	テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン	5	5	5	5	5
ナノ粒子	CN含有カップリング剤結合 TiO ₂ 粒子 ^{※1}	58.6 (52)	32.6 (26)	19.6 (13)	—	—
CN含有カップリング剤		—	—	—	52	—
TiO ₂ 粒子		—	—	—	—	6.6
評価	体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	4.5×10^{11}	7.8×10^{11}	2.0×10^{12}	5.4×10^{11}	3.6×10^{12}
	弾性率 [MPa]	12.3	8.5	8.1	4.3	9.0
	比誘電率(周波数100Hz)	22	16	15	12	12

※1 かっこ内の数値はCN含有カップリング剤量

[0076] 表1 および図5に示すように、CN含有カップリング剤を結合させて製造したTiO₂粒子(シアノ基を有するナノ粒子)を含む実施例1～3の誘電膜

においては、従来の TiO_2 粒子を含む比較例 2 の誘電膜と比較して、比誘電率が大きくなった。また、結合される CN 含有カップリング剤が多くなるほど、すなわち、誘電膜におけるシアノ基の含有量が多くなるほど、比誘電率は大きくなった。一方、比較例 1 の誘電膜においては、CN 含有カップリング剤が配合されているにも関わらず、50～100 Hz 付近の実用的な周波数において、比誘電率の向上はほとんど見られなかった。

[0077] 図 6 に示すように、実施例 1～3 の誘電膜を備えるアクチュエータには、大きな電圧を印加することができた。そして、誘電膜の比誘電率の大きさに比例するように、電界強度に対する発生応力が大きくなった。一方、比較例 1 の誘電膜を備えるアクチュエータは、電界強度が $30 \text{ V}/\mu\text{m}$ で絶縁破壊した。これは、CN 含有カップリング剤同士の反応により生成した凝集物が、絶縁破壊の起点となったことが一因と考えられる。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明の誘電膜を用いたトランスデューサは、機械エネルギーと電気エネルギーとの変換を行うアクチュエータ、センサ等、あるいは音響エネルギーと電気エネルギーとの変換を行うスピーカ、マイクロフォン、ノイズキャンセラ等として、広く用いることができる。

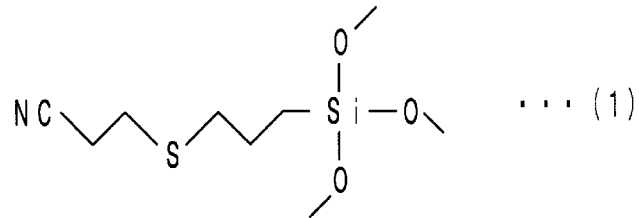
請求の範囲

- [請求項1] エラストマーと、該エラストマーに化学結合した状態で該エラストマー中に分散されるナノ粒子と、を含み、
該ナノ粒子は、シアノ基を有し、有機金属化合物を用いたゾルゲル法により製造されることを特徴とする誘電膜。
- [請求項2] 前記ナノ粒子は、チタン、ジルコニウム、およびケイ素から選ばれる一種以上の元素を含む金属酸化物粒子を主体とする請求項1に記載の誘電膜。
- [請求項3] 前記エラストマーは、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、カルボキシル基変性ニトリルゴム、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴムから選ばれる一種以上である請求項1または請求項2に記載の誘電膜。
- [請求項4] 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の誘電膜の製造方法であって、
有機金属化合物にキレート剤を添加して、該有機金属化合物のキレート化物を生成するキレート化工程と、
該キレート化物にシアノ基を有するシランカップリング剤、有機溶剤、および水を添加して、該有機金属化合物を加水分解させると共に該シランカップリング剤と反応させて、シアノ基を有する金属酸化物粒子のゾルを得るゾル製造工程と、
シアノ基を有する該金属酸化物粒子のゾルと、水酸基と反応可能な官能基を有するゴムポリマーを含むポリマー溶液と、を混合して混合液を調製する混合液調製工程と、
該混合液を基材上に塗布し、塗膜を硬化させて誘電膜を得る成膜工程と、
を有することを特徴とする誘電膜の製造方法。
- [請求項5] 前記ゾル製造工程において、シアノ基を有する前記シランカップリング剤を前記水よりも先に添加する請求項4に記載の誘電膜の製造方

法。

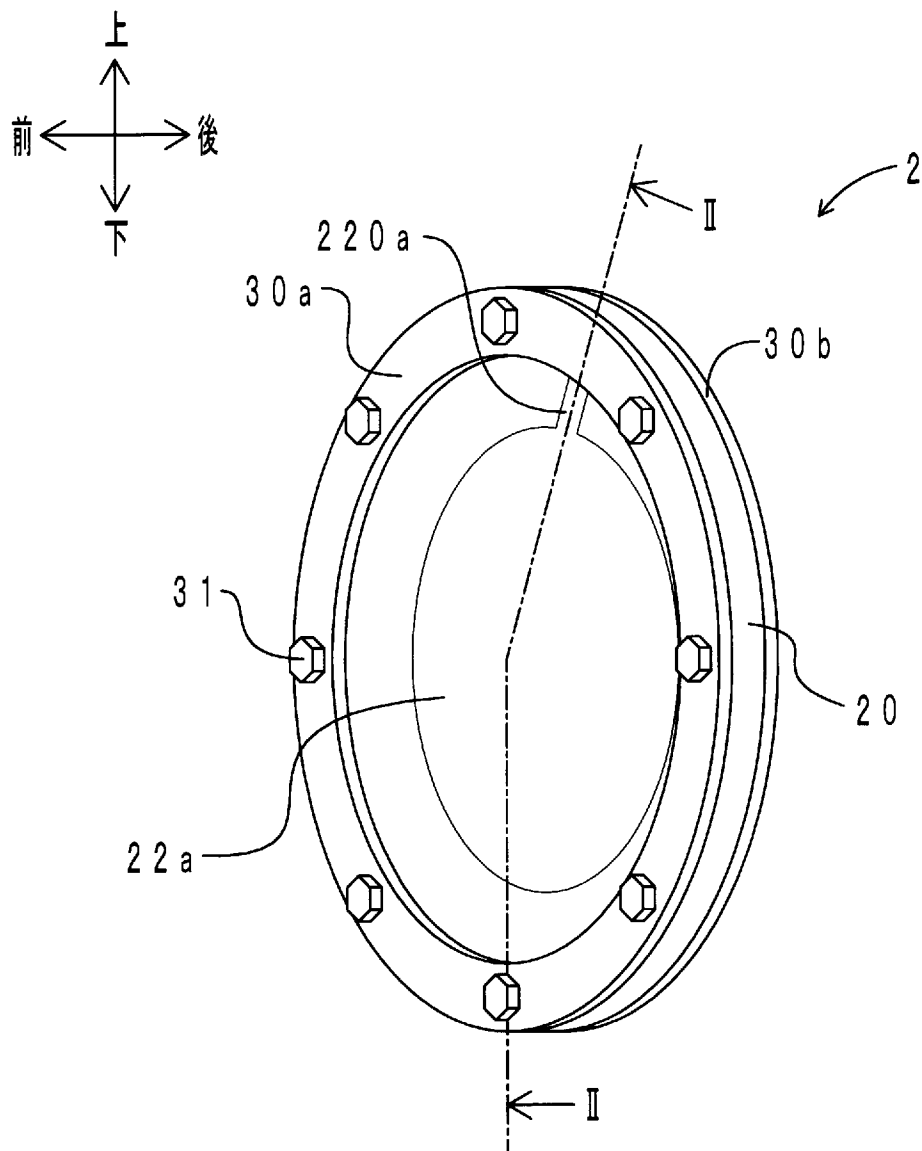
[請求項6] シアノ基を有する前記シランカップリング剤は、次式（1）で示される化合物である請求項4または請求項5に記載の誘電膜の製造方法。

[化1]

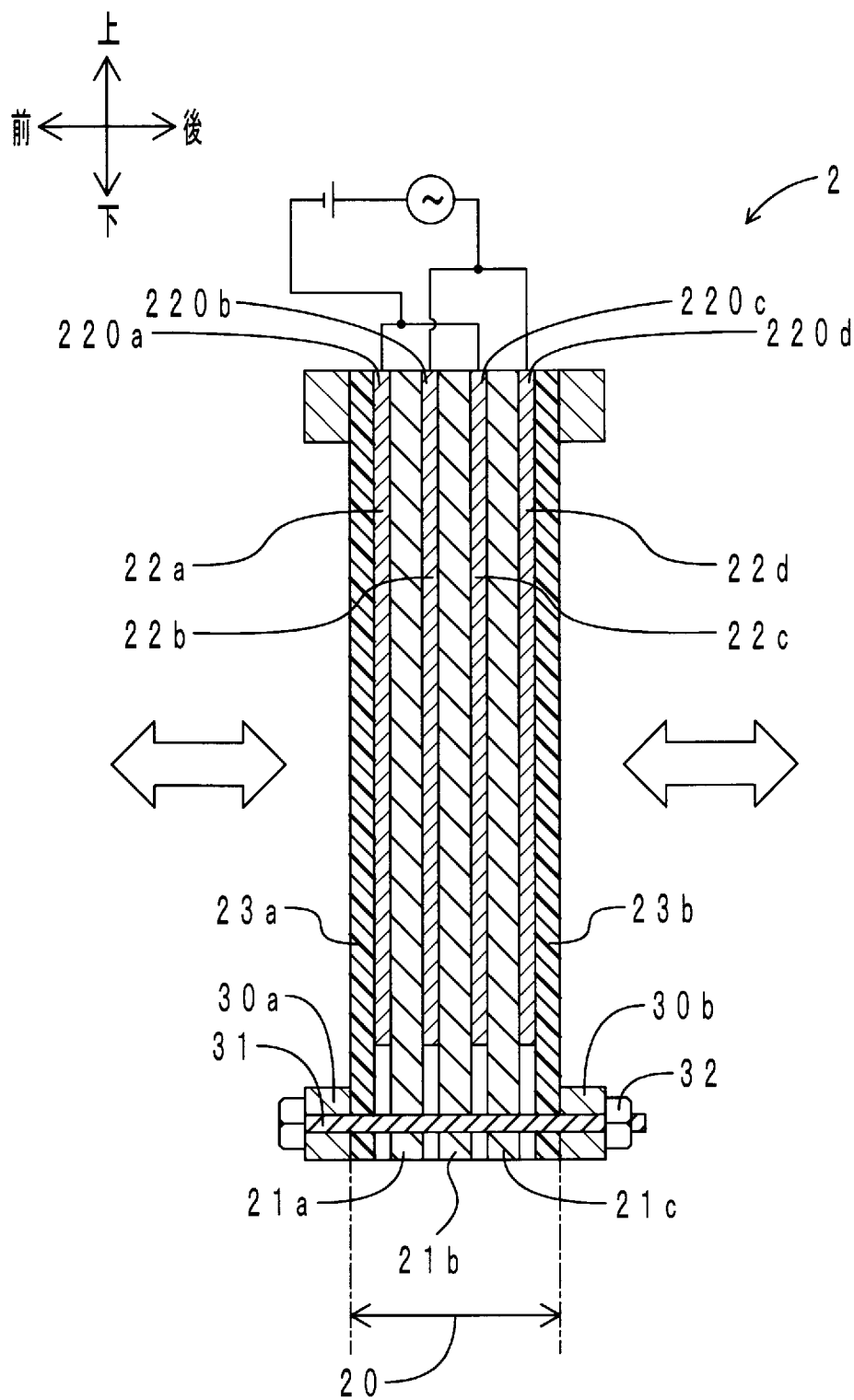


[請求項7] 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の誘電膜と、
該誘電膜を介して配置される複数の電極と、
を備えることを特徴とするトランスデューサ。

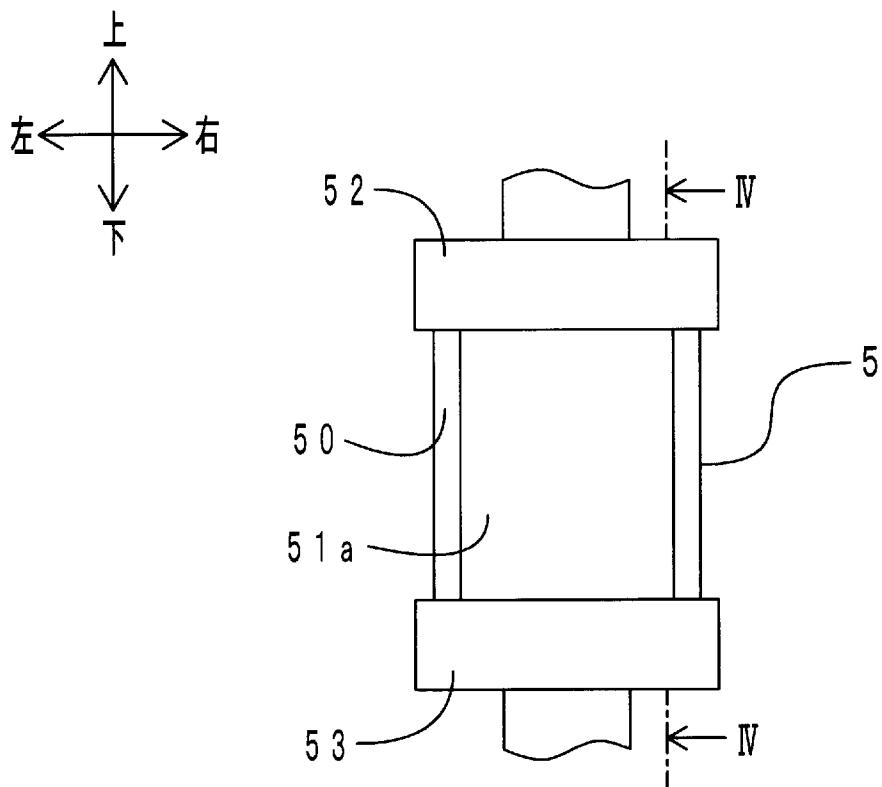
[図1]



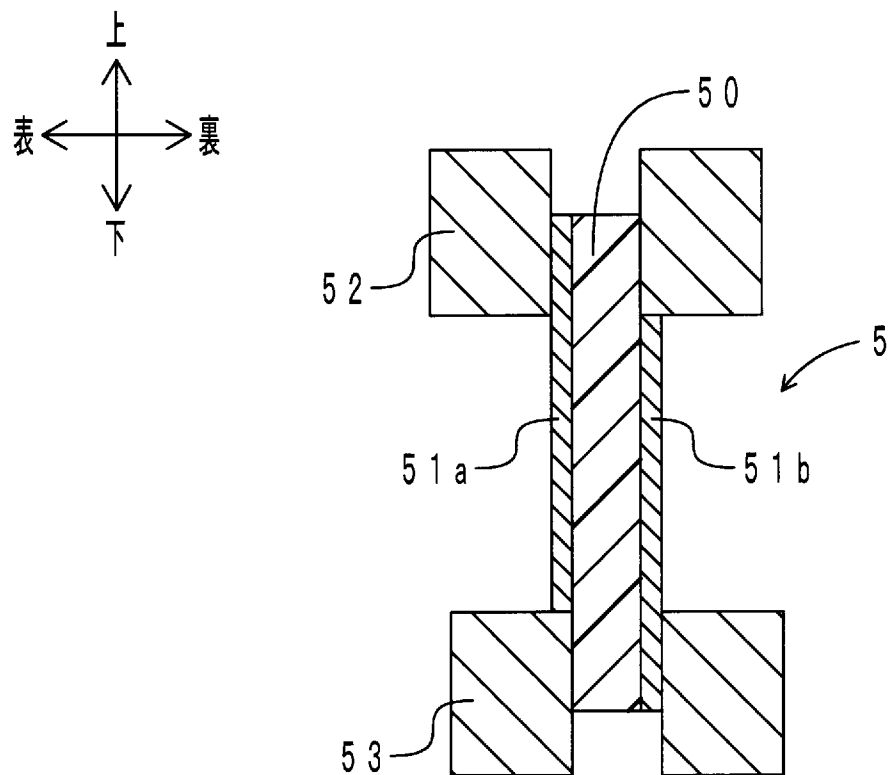
[図2]



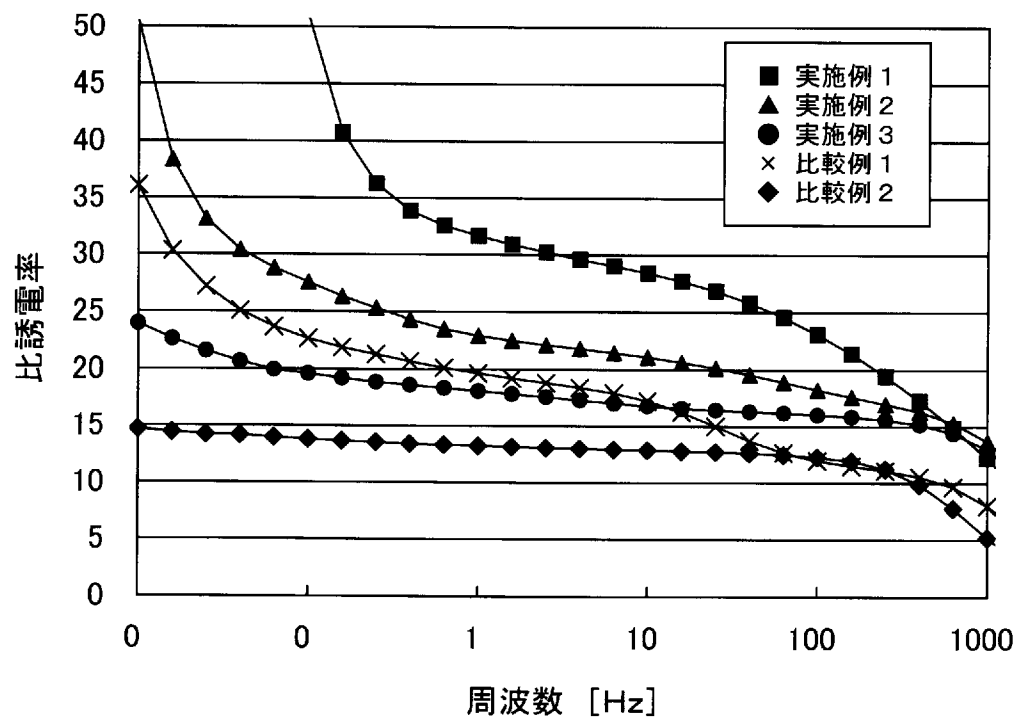
[図3]



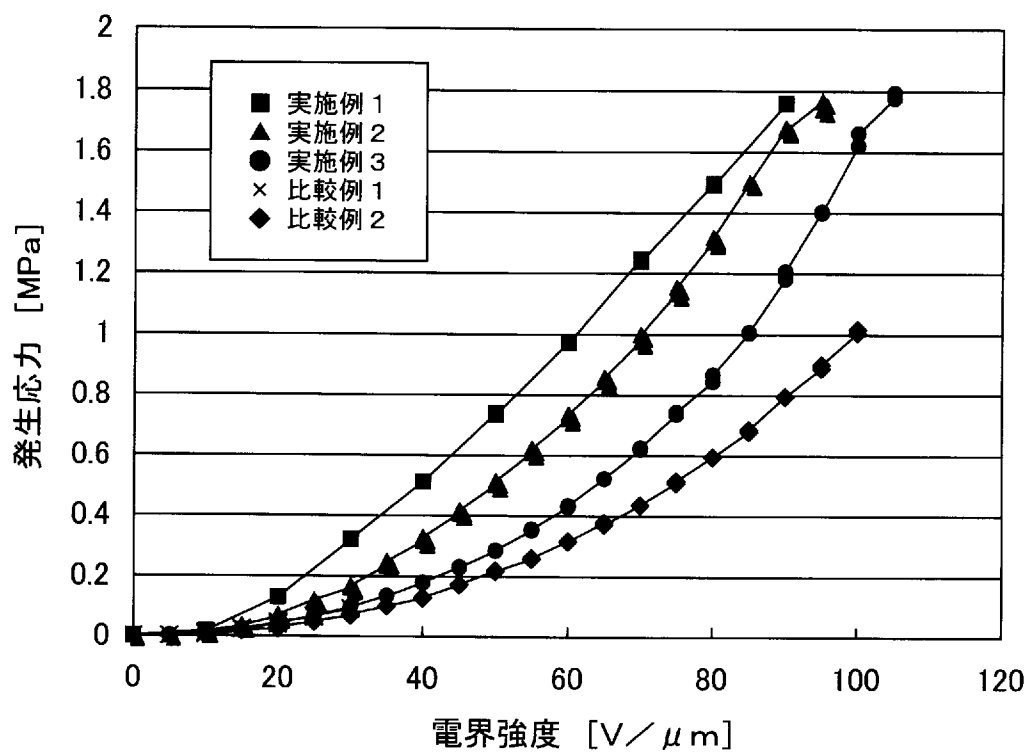
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B3/00(2006.01)i, B05D5/12(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C08L13/00(2006.01)i, H01B3/28(2006.01)i, H01L41/09(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)

H01B3/00, B05D5/12, B05D7/24, C08K3/22, C08K3/36, C08K9/06, C08L9/02, C08L13/00, H01B3/28, H01L41/09, H01L41/318, H01L41/37, H04R19/02

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/047311 A1 (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; abstract; paragraphs [0001], [0021], [0032], [0049] to [0056], [0058] to [0059] & JP 2013-72063 A & US 2013/0293062 A1 & EP 2654195 A1 & CN 103477553 A	1-7
A	WO 2011/033956 A1 (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), claims; abstract; paragraphs [0001], [0024] to [0025], [0029] to [0030], [0060] to [0067]; tables 1 to 5 & JP 2011-84712 A & US 2011/0300393 A1 & EP 2390998 A1 & CN 102405590 A & KR 10-2012-0042723 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 May 2015 (08.05.15)

Date of mailing of the international search report
19 May 2015 (19.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054987

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/145411 A1 (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims; abstract; paragraphs [0001], [0027] to [0031], [0068] to [0078] & JP 2011-84712 A & US 2011/0300393 A1 & EP 2390998 A1 & CN 102405590 A & KR 10-2012-0042723 A	1-7
A	JP 2009-173691 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; paragraph [0014]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2007-514033 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims; paragraph [0015], (107), (120), (125); paragraph [0046], table 2, (107); paragraphs [0048], [0051] & US 2008/0287578 A1 & WO 2005/059022 A1 & EP 1727858 A1 & CA 2546193 A & KR 10-2007-0001884 A & CN 1894327 A & AT 443104 T & RU 2006125382 A & ES 2333438 T & MX PA06006343 A & TW 200535178 A	1-7
A	US 3635887 A (DOW CORNING CORP.), 18 January 1972 (18.01.1972), table II, Cross-linker 4 & GB 1278215 A & DE 2063630 A & FR 2074346 A & BE 760892 A1 & CA 922837 A	1-7
A	US 3741721 A (UNION CARBIDE CORP.), 26 June 1973 (26.06.1973), table 1, Compound 22 (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054987

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01L41/318(2013.01)i, H01L41/37(2013.01)i, H04R19/02(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B3/00(2006.01)i, B05D5/12(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L9/02(2006.01)i, C08L13/00(2006.01)i, H01B3/28(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/318(2013.01)i, H01L41/37(2013.01)i, H04R19/02(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 (I P C))

Int.Cl. H01B3/00, B05D5/12, B05D7/24, C08K3/22, C08K3/36, C08K9/06, C08L9/02, C08L13/00, H01B3/28, H01L41/09, H01L41/318, H01L41/37, H04R19/02

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
A	WO 2013/047311 A1 (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 2013.04.04, Claims, Abstract, [0001], [0021], [0032], [0049]-[0056], [0058]-[0059] & JP 2013-72063 A & US 2013/0293062 A1 & EP 2654195 A1 & CN 103477553 A	1-7
A	WO 2011/033956 A1 (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 2011.03.24, Claims, Abstract, [0001], [0024]-[0025], [0029]-[0030] [0060]-[0067], Table. 1-5 & JP 2011-84712 A & US 2011/0300393 A1 & EP 2390998 A1 & CN 102405590 A & KR 10-2012-0042723 A	1-7

☒ 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。

* 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

0 8 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

福井 美穂

4 X

9 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/145411 A1 (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 2011. 11. 24, Claims, Abstract, [0001], [0027]-[0031], [0068]-[0078] & JP 2011-84712 A & US 2011/0300393 A1 & EP 2390998 A1 & CN 102405590 A & KR 10-2012-0042723 A	1-7
A	JP 2009-173691 A (東海ゴム工業株式会社) 2009. 08. 06, 特許請求の範囲, 【0014】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-514033 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2007. 05. 31, 特許請求の範囲, 【0015】 (107), (120), (125), 【0046】 表 2 (107), 【0048】, 【0051】 & US 2008/0287578 A1 & WO 2005/059022 A1 & EP 1727858 A1 & CA 2546193 A & KR 10-2007-0001884 A & CN 1894327 A & AT 443104 T & RU 2006125382 A & ES 2333438 T & MX PA06006343 A & TW 200535178 A	1-7
A	US 3635887 A (DOW CORNING CORPORATION) 1972. 01. 18, Table II Cross-linker 4 & GB 1278215 A & DE 2063630 A & FR 2074346 A & BE 760892 A1 & CA 922837 A	1-7
A	US 3741721 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 1973. 06. 26, Table 1 Compound 22 (ファミリーなし)	1-7