

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5533651号
(P5533651)

(45) 発行日 平成26年6月25日 (2014. 6. 25)

(24) 登録日 平成26年5月9日 (2014. 5. 9)

(51) Int. Cl.

F I

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

H O 1 L 41/193

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

H O 1 L 41/45

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

H O 1 L 41/09

H O 1 L 41/113 (2006. 01)

H O 1 L 41/113

C O 8 F 214/22 (2006. 01)

C O 8 F 214/22

請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-518942 (P2010-518942)
 (86) (22) 出願日 平成21年2月25日 (2009. 2. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/053373
 (87) 国際公開番号 W02010/001634
 (87) 国際公開日 平成22年1月7日 (2010. 1. 7)
 審査請求日 平成23年9月8日 (2011. 9. 8)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-174577 (P2008-174577)
 (32) 優先日 平成20年7月3日 (2008. 7. 3)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (72) 発明者 大沼 憲司
 日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ
 ミノルタエムジー株式会社内

審査官 井出 和水

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機圧電材料の製造方法、超音波振動子及び超音波医用画像診断装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化ビニリデンの単独重合体又はフッ化ビニリデンを主成分とする共重合体からなるフィルム状の有機圧電材料の製造方法であって、

室温以上、かつ該有機圧電材料の融点から 10 低い温度以下の温度で、前記有機圧電材料の端部を支持して張力をかけながら熱処理する工程と、

続いて室温まで冷却される間に、支持された前記端部間の距離を、前記有機圧電材料にかかる力に追従しながら変化させる工程と、を備えることを特徴とする有機圧電材料の製造方法。

【請求項 2】

前記端部間の距離を変化させる工程では、支持された前記端部間の距離を広げることが特徴とする請求項 1 に記載の有機圧電材料の製造方法。

【請求項 3】

前記端部間の距離を広げる量は 15 % 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機圧電材料の製造方法。

【請求項 4】

前記端部間の距離を変化させる工程では、支持された前記端部間の距離を縮めることを特徴とする請求項 1 に記載の有機圧電材料の製造方法。

【請求項 5】

前記端部間の距離を縮める量は 10 % 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の有

10

20

機圧電材料の製造方法。

【請求項 6】

前記熱処理する工程の前に、前記有機圧電材料を二軸延伸処理ないしは一軸延伸処理する工程を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機圧電材料の製造方法。

【請求項 7】

前記有機圧電材料が、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体からなり、フッ化ビニリデンが 95 ～ 60 モル%、トリフルオロエチレン 5 ～ 40 モル%の比率の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の有機圧電材料の製造方法。

【請求項 8】

前記有機圧電材料の電気機械結合定数が 0.3 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の有機圧電材料の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載の有機圧電材料の製造方法によって製造された有機圧電材料に対し、分極処理が施されたことを特徴とする超音波振動子。

【請求項 10】

電気信号を発生する手段と、前記電気信号を受けて超音波を被検体に向けて送信し、前記被検体から受けた反射波に応じた受信信号を生成する複数の振動子が配置された超音波探触子と、前記超音波探触子が生成した前記受信信号に応じて、前記被検体の画像を生成する画像処理手段とを有する超音波医用画像診断装置において、前記超音波探触子が、送信用超音波振動子と受信用超音波振動子の両方を具備し、かつ、該受信用超音波振動子が請求項 9 に記載の超音波振動子であることを特徴とする超音波医用画像診断装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高周波・広帯域に適した超音波振動子を構成するための有機圧電材料の製造方法、それを用いた超音波振動子、及び超音波医用画像診断装置に関する。

【背景技術】

【0002】

超音波とは、通常、16kHz以上の音波を総称して言い、非破壊および無害でその内部を調べることが可能なことから、欠陥の検査や疾患の診断などの様々な分野に応用されている。その一つに、被検体内を超音波で走査し、被検体内からの超音波の反射波（エコー）から生成した受信信号に基づいて当該被検体内の内部状態を画像化する超音波診断装置がある。この超音波診断装置では、被検体に対して超音波を送受信する超音波探触子が用いられている。この超音波探触子としては、送信信号に基づいて機械振動して超音波を発生し、被検体内部で音響インピーダンスの違いによって生じる超音波の反射波を受けて受信信号を生成する振動子を備えて構成される超音波送受信素子が用いられる。

【0003】

そして、近年では、超音波探触子から被検体内へ送信された超音波の周波数（基本周波数）成分ではなく、その高調波周波数成分によって被検体内の内部状態の画像を形成するハーモニックイメージング（Harmonic Imaging）技術が研究、開発されている。このハーモニックイメージング技術は、（1）基本周波数成分のレベルに比較してサイドローレベルが小さく、S/N比（signal to noise ratio）が良くなってコントラスト分解能が向上すること、（2）周波数が高くなることによってビーム幅が細くなって横方向分解能が向上すること、（3）近距離では音圧が小さく音圧の変動が少ないために多重反射が抑制されること、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いる。

【0004】

このハーモニックイメージング用の超音波探触子は、基本波の周波数から高調波の周波

10

20

30

40

50

数までの広い周波数帯域が必要とされ、その低周波側の周波数領域が基本波を送信するための送信用に利用される。一方、その高周波側の周波数領域が高調波を受信するための受信信用に利用される（例えば特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 5 】

この特許文献 1 に開示されている超音波探触子は、被検体にあてがわれて当該被検体内に超音波を送信し当該被検体内で反射して戻ってきた超音波を受信する超音波探触子である。この超音波探触子は、所定の第 1 の音響インピーダンスを有する配列された複数の第 1 の圧電素子からなる、所定の中心周波数の超音波からなる基本波の、被検体内に向けた送信、および当該被検体内で反射して戻ってきた超音波のうちの基本波の受信を担う第 1 圧電層を備えている。また、前記第 1 の音響インピーダンスよりも小さい所定の第 2 の音響インピーダンスを有する配列された複数の第 2 の圧電素子からなる、前記被検体内で反射して戻ってきた超音波のうちの高調波の受信を担う第 2 圧電層を備えている。なお、当該第 2 圧電層は、前記第 1 圧電層の、この超音波探触子が被検体にあてがわれる側の全面に重ねられている。したがって、当該超音波探触子は、このような構成によって広い周波数帯域で超音波を送受信することができる。

10

【 0 0 0 6 】

ハーモニックイメージングにおける基本波は、出来る限り狭い帯域巾を有する音波がよい。それを担う圧電素子には、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、いわゆるセラミックスの無機圧電体が広く利用されている。高周波側の受信波を検知する圧電素子には、より広い帯域巾の感度が必要でこれらの無機材料は適さない。高周波、広帯域に適した圧電素子として、ポリフッ化ビニリデン（以下「 PVDF 」とも略称する。）などの有機系高分子物質を利用した有機圧電体が知られている（例えば特許文献 2 参照）。この有機圧電体は、無機圧電体と比較して、可撓性が大きく、薄膜化、大面積化、長尺化が容易で任意の形状、形態のものを作ることができる、等の特性を有する。

20

【 0 0 0 7 】

この有機圧電体からなる素子は、無機圧電体からなる素子と比較して十分な圧電特性を有しているとは言えず、分子の配向性、分極量をより高めるために、フィルムの延伸、融点以下での熱処理、それらを組み合わせた分極方法などの追加処理を施すことが有効であることが知られている（例えば特許文献 2、3 参照）。しかしながら、これら公知の方法で PVDF を主成分とする圧電体を作製すると、確かに圧電特性は向上するものの、結晶化度が高いため、有機圧電体としての利点である可撓性が失われるばかりでなく、脆弱化してしまう。また、 PVDF はガラス転移温度を室温以下に有するため、熱処理温度から室温に冷却しても分子運動が十分に凍結されず、内部に潜む残留応力に応じてフィルムが変形し、平面性を著しく失い、すなわち、超音波診断装置用途の探触子にとっての加工適性が十分でなくなってしまう。また、超音波探触子の受信感度が低下したり、絶縁破壊強度が低下するという、超音波探触子特有の新たな課題が見いだされた。

30

【特許文献 1】特開平 11 - 276478 号公報

【特許文献 2】特開昭 60 - 217674 号公報

【特許文献 3】特開平 4 - 69827 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、圧電特性に優れ、かつ高周波・広帯域に適した超音波振動子を構成するための有機圧電材料、それを用いた超音波探触子、及び超音波医用画像診断装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

【 0 0 1 0 】

50

１．フッ化ビニリデンの単独重合体又はフッ化ビニリデンを主成分とする共重合体からなるフィルム状の有機圧電材料の製造方法であって、

室温以上、かつ該有機圧電材料の融点から１０ 低い温度以下の温度で、前記有機圧電材料の端部を支持して張力をかけながら熱処理する工程と、

続いて室温まで冷却される間に、支持された前記端部間の距離を、前記有機圧電材料にかかる力に追従しながら変化させる工程と、を備えることを特徴とする有機圧電材料の製造方法。

２．前記端部間の距離を変化させる工程では、支持された前記端部間の距離を広げること

を特徴とする前記１に記載の有機圧電材料の製造方法。

３．前記端部間の距離を広げる量は１５％以下であることを特徴とする前記２に記載の有機圧電材料の製造方法。

４．前記端部間の距離を変化させる工程では、支持された前記端部間の距離を縮めること

を特徴とする前記１に記載の有機圧電材料の製造方法。

５．前記端部間の距離を縮める量は１０％以下であることを特徴とする前記４に記載の有機圧電材料の製造方法。

【００１１】

６．前記熱処理する工程の前に、前記有機圧電材料を二軸延伸処理ないしは一軸延伸処理する工程を備えることを特徴とする前記１～５のいずれか１項に記載の有機圧電材料の製造方法。

【００１３】

７．前記有機圧電材料が、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体からなり、フッ化ビニリデンが９５～６０モル％、トリフルオロエチレン５～４０モル％の比率の範囲であることを特徴とする前記１～６のいずれか１項に記載の有機圧電材料の製造方法。

【００１４】

８．前記有機圧電材料の電気機械結合定数が０．３以上であることを特徴とする前記１～７のいずれか１項に記載の有機圧電材料の製造方法。

【００１５】

９．前記１～８のいずれか１項に記載の有機圧電材料の製造方法によって製造された有機圧電材料に対し、分極処理が施されたことを特徴とする超音波振動子。

【発明の効果】

【００１６】

１０．電気信号を発生する手段と、前記電気信号を受けて超音波を被検体に向けて送信し、前記被検体から受けた反射波に応じた受信信号を生成する複数の振動子が配置された超音波探触子と、前記超音波探触子が生成した前記受信信号に応じて、前記被検体の画像を生成する画像処理手段とを有する超音波医用画像診断装置において、前記超音波探触子が、送信用超音波振動子と受信用超音波振動子の両方を具備し、かつ、該受信用超音波振動子が前記９に記載の超音波振動子であることを特徴とする超音波医用画像診断装置。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

本発明の上記手段により、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振動子を構成するための有機圧電材料、それを用いた超音波探触子、及び超音波医用画像診断装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１８】

本発明を更に詳しく説明する。

【００１９】

本発明の超音波受信用振動子は、超音波医用画像診断装置用探触子に用いられる超音波圧電材料を有する超音波振動子であって、当該超音波圧電材料がフッ化ビニリデンを主成分とする有機圧電材料であり、当該有機圧電材料は、室温以上、融点から１０ 低い温度以下の温度において、張力をかけながら熱処理され、続いて室温まで冷却される間に弛緩

10

20

30

40

50

処理される。好ましくは、当該超音波圧電材料は、二軸ないしは一軸延伸されていて、延伸終了後に該有機圧電材料にかかる応力が0になることなく、室温以上、融点 - 10 以下の温度において張力をかけながら熱処理され、続いて室温まで冷却される間に弛緩処理をされる。更に、熱処理が、100 以上140 以下の温度で30分以上10時間以内の条件で張力をかけながら行われ、続いて室温まで冷却される間に張力をかけた方向に - 15 % 以上 + 10 % 以下の弛緩処理をされることが好ましい。

【0020】

本発明の超音波振動子は、他の超音波振動子と組み合わせて超音波探触子を構成することができる。この場合当該超音波探触子が、本発明の超音波振動子と同種の有機圧電材料、或いは別の既知の圧電材料でもよく、該圧電材料は無機材料でも高分子材料でもよく、更に組み合わされる材料は圧電材料ではない別の高分子材料でもよい。当該超音波探触子は、上記材料が貼り合わされて構成される2層以上の積層振動子であり、かつ当該積層振動子の厚さが、20 ~ 600 μm である態様とすることが好ましい。

10

【0021】

本発明の超音波振動子の製造方法としては、有機圧電材料の両面に設置される電極の形成前、片側のみ電極形成後又は両側に電極形成後のいずれかで分極処理する態様の製造方法であることが好ましい。また、当該分極処理が、電圧印加処理であることが好ましい。

【0022】

本発明の超音波振動子は、他の超音波振動子と組み合わせて超音波探触子を構成することができる。この場合、当該超音波探触子が、本発明の超音波振動子を有し、それを構成する有機圧電材料とは別の高分子材料に貼り合わされて構成される2層以上の積層振動子であり、かつ当該積層振動子の厚さが、40 ~ 150 μm である態様とすることが好ましい。

20

【0023】

本発明の超音波振動子若しくはそれを用いた超音波探触子は、超音波医用画像診断装置に好適に使用することができる。

【0024】

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・態様について詳細な説明をする。

【0025】

30

(超音波振動子)

本発明の超音波振動子は、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。

【0026】

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)(以下、圧電体層)又は「圧電体膜」という。)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。

【0027】

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。

40

【0028】

(有機圧電材料)

本発明の超音波振動子を構成する圧電材料の構成材料としての有機圧電材料としては低分子材料、高分子材料を問わず採用でき、低分子の有機圧電材料であれば、例えば、フタル酸エステル系化合物、スルフェンアミド系化合物、フェノール骨格を有する有機化合物などが挙げられる。高分子の有機圧電材料であれば、例えば、ポリフッ化ビニリデン、あるいはポリフッ化ビニリデン系共重合体、ポリシアン化ビニリデンあるいはシアン化ビニリデン系共重合体あるいはナイロン9、ナイロン11などの奇数ナイロンや、芳香族ナイロ

50

ン、脂環族ナイロン、あるいはポリ乳酸や、ポリヒドロキシブチレートなどのポリヒドロキシカルボン酸、セルロース系誘導体、ポリウレアなどが挙げられる。良好な圧電特性、加工性、入手容易性等の観点から、高分子の有機圧電材料、特にフッ化ビニリデンを主成分とする高分子材料であることを要する。

【0029】

具体的には、大きい双極子モーメントをもつ CF_2 基を有する、ポリフッ化ビニリデンの単独重合体又はフッ化ビニリデンを主成分とする共重合体であることを要する。なお、共重合体における第二組成分としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロパン、クロロフルオロエチレン等を用いることができる。

【0030】

10

例えば、フッ化ビニリデン/3フッ化エチレン共重合体の場合、共重合比によって厚さ方向の電気機械結合定数（圧電効果）が変化するので、前者の共重合比が60～99モル%であるこ、更には、85～99モル%であることが好ましい。

【0031】

なお、フッ化ビニリデンを85～99モル%にして、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロアルコキシエチレン、パーフルオロヘキサエチレン等を1～15モル%にしたポリマーは、送信用無機圧電素子と受信用有機圧電素子との組み合わせにおいて、送信基本波を抑制して、高調波受信の感度を高めることができる。

【0032】

上記有機圧電材料は、セラミックスからなる無機圧電材料に比べ、薄膜化できることからより高周波の送受信に対応した振動子にすることができる点が特徴である。

20

【0033】

本発明においては、当該有機圧電材料は、厚み共振周波数における比誘電率が10～50であることを特徴とするが、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 CF_2 基や CN 基のような極性官能基の数量、組成、重合度等の調整、及び後述する分極処理によって行うことができる。

【0034】

なお、本発明の振動子を構成する有機圧電材料は、複数の高分子材料を積層させた構成とすることもできる。この場合、積層する高分子材料としては、上記の高分子材料の他に下記の比誘電率の比較的低い高分子材料を併用することができる。

30

【0035】

なお、下記の例示において、括弧内の数値は、高分子材料（樹脂）の比誘電率を示す。例えば、メタクリル酸メチル樹脂（3.0）、アクリルニトリル樹脂（4.0）、アセート樹脂（3.4）、アニリン樹脂（3.5）、アニリンホルムアルデヒド樹脂（4.0）、アミノアルキル樹脂（4.0）、アルキッド樹脂（5.0）、ナイロン-6-6（3.4）、エチレン樹脂（2.2）、エポキシ樹脂（2.5）、塩化ビニル樹脂（3.3）、塩化ビニリデン樹脂（3.0）、尿素ホルムアルデヒド樹脂（7.0）、ポリアセター樹脂（3.6）、ポリウレタン（5.0）、ポリエステル樹脂（2.8）、ポリエチレン（低圧）（2.3）、ポリエチレンテレフタレート（2.9）、ポリカーポネート樹脂（2.9）、メラミン樹脂（5.1）、メラミンホルムアルデヒド樹脂（8.0）、酢酸セルロース（3.2）、酢酸ビニル樹脂（2.7）、スチレン樹脂（2.3）、スチレンブタジエンゴム（3.0）、スチロール樹脂（2.4）、フッ化エチレン樹脂（2.0）等を用いることができる。

40

【0036】

なお、上記比誘電率の低い高分子材料は、圧電特性を調整するため、或いは有機圧電材料の物理的強度を付与するため等の種々の目的に応じて適切なものを選択することが好ましい。

【0037】

（有機圧電体材料の作製方法）

本発明に係る有機圧電体材料は、上記高分子材料を主たる構成成分として室温以上、融

50

点から 10 低い温度以下の温度において、張力をかけながら熱処理され、続いて室温まで冷却される間に弛緩処理をされて作製することができる。

【0038】

本発明に係るフッ化ビニリデンを含む有機圧電材料を振動子とする場合、フィルム状に形成し、ついで電気信号を入力するための表面電極を形成する。

【0039】

フィルム形成は、熔融法、流延法など一般的な方法を用いることができる。ポリフッ化ビニリデン・トリフルオロエチレン共重合体の場合、フィルム状にしたのみで自発分極をもつ結晶型を有することが知られているが、さらに特性を上げるには、分子配列を揃える処理を加えることが有用である。手段としては、延伸製膜、分極処理などが挙げられる。

10

【0040】

延伸製膜の方法については、種々の公知の方法を採用することができる。例えば、上記高分子材料をエチルメチルケトン (MEK) などの有機溶媒に溶解した液をガラス板などの基板上に流延し、常温にて溶媒を乾燥させ、所望の厚さのフィルムを得て、このフィルムを室温で所定の倍率の長さ延伸到る。当該延伸は、所定形状の有機圧電材料が破壊されない程度に一軸・二軸方向に延伸することができる。延伸倍率は 2 ~ 10 倍、好ましくは 2 ~ 6 倍である。

【0041】

なお、フッ化ビニリデン・トリフルオロエチレン共重合体および/またはフッ化ビニリデン・テトラフルオロエチレン共重合体において、230 における熔融流動速度 (Melting Flow Rate) が 0.03 g/min 以下である。より好ましくは、0.02 g/min 以下、更に好ましくは、0.01 g/min 以下である高分子圧電体を使用すると高感度な圧電体の薄膜が得られる。

20

【0042】

一般にフィルム状の材料を熱処理する場合、フィルム面内に効率的かつ均一に熱を与えるためにチャック、クリップなどで端部を支持して所定温度付近下に置くことが好ましい。この際に、フィルム面にヒートプレート等の熱源を直接接触するような形態で熱を与えることは、加熱の際に収縮する材料の場合、平面性を損なうので好ましくない。むしろ加熱の際の収縮に対し、弛緩処理を行うことの方が平面性に対しては効果がある。ここでいう弛緩処理とは、熱処理およびその終了後室温まで冷却される過程でフィルムにかかる収縮ないしは膨張しようとする力に追従しながら、フィルム両端の応力を変化させることである。弛緩処理は、フィルムが弛むことで平面性が保てなくなったり、応力が大きくなって破断したりしない限り、応力を緩和させるように縮めても、さらに張力をかける方向に延伸しない程度に広げて良い。本発明における弛緩処理量は、延伸方向をマイナス、その逆をプラスと定めた場合、フィルムが収縮する場合は長さにして 10 % 程度、プラス方向に弛緩処理を行う。また、フィルムが冷却中に伸びる場合は、たるみに追従するように 15 % 程度、マイナス方向に弛緩処理 (負の弛緩処理) を行う。それ以上の処理は、冷却中の延伸となりフィルム破断のおそれがある。

30

【0043】

本発明の有機圧電材料の熱処理方法としては、フィルム面内に効率的かつ均一に熱を与えるためにチャック、クリップなどで端部を支持して、フィルムの融点よりも 10 低い温度を上限とした温度付近下に置くことが好ましい。ポリフッ化ビニリデンを主成分とする有機圧電材料の場合、融点が 150 ~ 180 にあることから、100 以上、140 以下の温度で熱処理をすることが好ましい。またその時間は、30 分以上行うことで効果が発現し長ければ長いほど結晶成長が促進するが時間とともに飽和することから、現実的には 10 時間程度、長くとも一昼夜程度である。

40

【0044】

(分極処理)

本発明に係る分極処理における分極処理方法としては、従来公知の直流電圧印加処理、交流電圧印加処理又はコロナ放電処理等の方法が適用され得る。

50

【 0 0 4 5 】

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。

【 0 0 4 6 】

放電条件は、機器や処理環境により異なるので適宜条件を選択することが好ましい。高電圧電源の電圧としては、 $1 \sim 20 \text{ kV}$ 、電流としては $1 \sim 80 \text{ mA}$ 、電極間距離としては、 $1 \sim 10 \text{ cm}$ が好ましく、印加電圧は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ MV/m}$ であることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

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。

10

【 0 0 4 8 】

（基板）

基板としては、本発明に係る有機圧電材料の用途・使用方法等により基板の選択は異なる。本発明においては、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリカーボネート樹脂、シクロオレフィンポリマーのようなプラスチック板又はフィルムを用いることができる。また、これらの素材の表面をアルミニウム、金、銅、マグネシウム、珪素等で覆ったものでもよい。またアルミニウム、金、銅、マグネシウム、珪素単体、希土類のハロゲン化物の単結晶の板又はフィルムでもかまわない。

20

【 0 0 4 9 】

（電極）

本発明に係る圧電材料を有する振動子は、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 0 5 0 】

電極の形成に際しては、まず、チタン（Ti）やクロム（Cr）などの下地金属をスパッタ法により $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の厚さに形成する。その後、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 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さに形成する。これらの電極形成はスパッタ法以外でも微粉末の金属粉末と低融点ガラスを混合した導電ペーストをスクリーン印刷やディッピング法、溶射法で形成することもできる。

30

【 0 0 5 1 】

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。

【 0 0 5 2 】

（超音波探触子）

本発明に係る超音波探触子は、超音波送信用振動子と超音波受信用振動子を具備する超音波医用画像診断装置用探触子（プローブ）に用いられる。

40

【 0 0 5 3 】

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。

【 0 0 5 4 】

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。

【 0 0 5 5 】

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。

【 0 0 5 6 】

50

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

【0057】

なお、当該探触子には、パッキング層、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。

10

【0058】

（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、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）を備えている超音波医用画像診断装置が好ましい。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ことが好ましい。

20

【0059】

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、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た超音波医用画像診断装置が好ましい。

【0060】

このような超音波医用画像診断装置は、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。

30

【0061】

なお、上記送受信回路が「電気信号を発生する手段」に相当し、画像データ変換回路が「画像処理手段」に相当する。

【0062】

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】

40

【0063】

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。

【0064】

（有機圧電材料の作製と評価）

実施例1

フッ化ビニリデン（以下VDF）とトリフルオロエチレン（以下3FE）のモル比率が75：25であるポリフッ化ビニリデン共重合体粉末（重量平均分子量29万）を50に加熱したエチルメチルケトン（以下MEK）、ジメチルホルムアミド（以下DMF）の9：1混合溶媒に溶解した液をガラス板上に流延した。その後、50にて溶媒を乾燥させ、厚さ約 $140 \mu\text{m}$ 、融点155のフィルム（有機圧電材料）を得た。

50

【 0 0 6 5 】

このフィルムをチャックにかかる荷重が測定できるロードセル付きの一軸延伸機によって、室温で4倍に延伸した。4倍延伸終了時点での延伸軸方向の張力は、単位幅（mm）あたり2.2Nであった。延伸した長さを保ったまま延伸機を加熱し、135℃1時間熱処理を行った。その後、張力が0にならないように、チャック間距離を制御しながら（弛緩処理）、室温まで冷却した。得られた熱処理後のフィルムの膜厚は43μmであった。ここで得られたフィルムの両面に表面抵抗が20Ω以下になるように金/アルミニウムを蒸着塗布して表面電極付の試料を得た。つづいて、この電極に室温にて、0.1Hzの交流電圧を印可しながら分極処理を行った。分極処理は低電圧から行い、最終的に電極間電場が100MV/mになるまで徐々に電圧をかけていった。最終的な分極量は、圧電材料をコンデンサと見た際の残留分極量、すなわち膜厚、電極面積、印可電場に対する電荷蓄積量から求め、本発明の試料1を得た。試料の延伸温度、延伸倍率、延伸直後の張力、熱処理温度、熱処理時間、熱処理中の張力、冷却時の弛緩量を表1にまとめた。

10

【 0 0 6 6 】

試料1と同様に厚さ約140μmのフィルム（有機圧電材料）を室温で4倍に延伸した。4倍延伸終了時点での延伸軸方向の張力は、単位幅（mm）あたり2.2Nであった。ついで、延伸機を135℃まで加熱しながら、張力が0.1N/mmになるように制御しながら、延伸軸方向のチャック間距離を縮めた。延伸機内の温度が135℃になってから1時間、張力制御下で熱処理を行い、試料2を得た。以降、試料1と同様に残留分極量を求めた。

20

【 0 0 6 7 】

その他の本発明の試料及び比較の試料については、表1に示す条件で試料1同様に製膜、電極付けを行って分極済の試料3～8を得た。

【 0 0 6 8 】

〔 有機圧電材料の平面性 〕

上記のようにして得られた、電極付きの有機圧電材料を延伸方向に100mm、延伸方向と直交する方向に20mmの長方形に切り出した。切り出した圧電膜を透明なアクリル板の上に置き、金属板片を介して上から10kg/cm²の荷重で押しつけ、アクリル板側からの目視によって平面性を評価した。なお、試料8については、切り出す方向を直交させて評価を行った。

30

【 0 0 6 9 】

A：しわがなく、電極および圧電体膜にヒビが入っていない

B：しわがないが、電極および圧電体膜にヒビが入っており、実用上耐えない

C：しわがあり、電極および圧電体膜にヒビが入っており、実用上耐えない

〔 有機圧電材料の評価方法 〕

上記のようにして得られた電極付の試料の両面の電極にリード線を付け、アジレントテクノロジー社製インピーダンスアナライザ4294Aを用いて、25℃雰囲気下において、40Hzから110MHzまで等間隔で600点周波数掃引した。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をそれぞれ求めたとき、下記式にて電気機械結合定数 k_t を求めた。

40

【 0 0 7 0 】

$$k_t = (\alpha / \tan(\alpha))^2 \quad \text{ただし、} \alpha = (\pi/2) \times (S/P)$$

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-4501（旧EMAS-6100）圧電セラミック振動子の電氣的試験方法に記載の円盤状振動子の厚みたて振動に4.2.6項に準拠している。上記評価結果を表1に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

試料 No.	有機圧電 材料の 融点	延伸			延伸後 張力 解放	熱処理			冷却時 弛緩量 ^{*1} %	分極量 mC/m ²	結合 定数	平面性 目視 ランク	備考
		温度 °C	倍率 倍	張力 N/mm		温度 °C	時間 hr.	張力 N/mm					
1	155	28	4.0	2.1	なし	135	1.0	2.1	+9	83	0.33	A	本発明
2	155	28	4.0	2.1	なし	135	1.0	0.1	-10	85	0.34	A	本発明
3	155	28	4.0	2.1	あり ^{*2}	135	1.0	なし	なし	83	0.33	C	比較
4	155	28	6.0	2.2	なし	135	1.0	2.2	+9	80	0.32	A	本発明
5	155	50	4.0	1.4	なし	135	1.0	1.4	+8	78	0.31	A	本発明
6	155	28	4.0	2.1	なし	135	0.3	2.1	+9	60	0.24	A	本発明
7	155	28	4.0	2.1	なし	150	1.0	2.1	破断	—	—	—	比較
8	155	28	4.0	2.1	なし	135	1.0	2.1	+9	80	0.32	B ^{*3}	本発明

* 1 : 弛緩量 (%) = (熱処理終了後からのチャックの移動量) / (熱処理終了後のチャック間距離) × 100

移動量は、移動方向として延伸方向をマイナス、その逆をプラスと取った。

* 2 : 延伸後クリップを外して、あらためて熱処理した。

* 3 : 切り出し方向が他とは異なる。

【0072】

表 1 に示した結果から明らかなように、本発明の範囲内で実施された試料については、圧電特性に優れており、平面性および圧電特性に優れており、振動子への加工適性が優れていることが分かる。

【0073】

実施例 2

(探触子の作製と評価)

(送信用圧電材料の作製)

成分原料である CaCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 と TiO_2 、及び副成分原料である MnO を準備し、成分原料については、成分の最終組成が $(\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となるように秤量した。次に、純水を添加し、純水中でジル

10

20

30

40

50

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。抗電界の1.5倍以上の電界を1分間印加して分極処理を施した。

10

【0074】

(受信積層振動子の作製)

前記実施例1において作製した電子線照射済みのポリフッ化ビニリデン共重合体のフィルム(有機圧電材料)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。

【0075】

次に、常法に従って、上記の送信用圧電材料の上に受信積層振動子を積層し、かつパ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。

【0076】

20

なお、比較例として、上記受信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(有機圧電材料)のみを用いた受信積層振動子を上記受信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。

【0077】

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。

【0078】

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。

30

【0079】

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。

【0080】

上記評価において、本発明に係る受信圧電(体)積層振動子を具備した探触子は、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、本発明の超音波振動子は、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。

40

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
C 0 8 J	5/18	(2006.01)	C 0 8 J	5/18	C E W
A 6 1 B	8/00	(2006.01)	A 6 1 B	8/00	

(56) 参考文献 特開平 0 1 - 2 1 0 3 2 7 (J P , A)
 特開昭 5 7 - 0 8 0 6 0 2 (J P , A)
 特開昭 5 8 - 1 8 6 9 8 4 (J P , A)
 特公昭 5 9 - 0 1 4 9 1 1 (J P , B 1)
 特開昭 5 9 - 0 3 8 2 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 2 7 1 9 8 8 (J P , A)
 古賀啓子, 佐野洋一, 松本勝, 内藤郁夫, ポリ-L-乳酸の圧電性, 九州産業大学工学部研究報告, 日本, 九州産業大学, 2 0 0 0 年 1 2 月 2 2 日, 37号, P.175-178

(58) 調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L	4 1 / 0 0	-	H 0 1 L	4 1 / 4 7
A 6 1 B	8 / 0 0			
C 0 8 F	2 1 4 / 2 2			
C 0 8 J	5 / 1 8			

专利名称(译)	有机压电材料的制造方法，超声波振子和超声波医用图像诊断装置		
公开(公告)号	JP5533651B2	公开(公告)日	2014-06-25
申请号	JP2010518942	申请日	2009-02-25
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达医疗印刷器材有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	大沼 憲司		
发明人	大沼 憲司		
IPC分类号	H01L41/193 H01L41/45 H01L41/09 H01L41/113 C08F214/22 C08J5/18 A61B8/00		
CPC分类号	B29C51/04 B29C55/04 B29C55/12 B29C71/02 B29C2071/022 B29K2027/16 B29K2995/0003 G01N29/2437 H01L41/08 H01L41/193 H01L41/45		
FI分类号	H01L41/193 H01L41/45 H01L41/09 H01L41/113 C08F214/22 C08J5/18.CEW A61B8/00		
优先权	2008174577 2008-07-03 JP		
其他公开文献	JPWO2010001634A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供具有优异的压电特性且适用于高频和宽带的,构成超声波振荡器的有机压电材料,使用该有机压电材料的超声波探头以及医疗用途的超声波图像诊断装置。所述有机压电材料是膜状的有机压电材料,其特征在于,所述有机压电材料是通过以下工艺制造的:包括在等于或高于室温且低于或等于10℃的温度下进行热处理。施加张力并随后在热处理完成与材料已冷却至室温之间的时间段内进行松弛处理并随后进行有机压电材料的熔点测定。

【表 1】

試料 No.	重量 g	速度		距離		熱度		時間 分・秒	平均 温度 °C	性質			
		速度 cm/sec	性質	速度 cm/sec	性質	速度 cm/hr	動力						
1	155	20	4.0	2.1	なし	135	1.0	2.1	+9	83	0.33	A	本実験
2	155	20	4.0	2.1	なし	135	1.0	0.1	-10	85	0.34	A	本実験
3	135	20	4.0	2.1	あり ⁽¹⁾	135	1.0	なし	なし	83	0.33	C	比較
4	155	20	6.0	2.2	なし	135	1.0	2.2	+9	80	0.32	A	本実験
5	155	30	4.0	1.4	なし	135	1.0	1.4	+8	78	0.31	A	本実験
6	135	20	4.0	2.1	なし	135	0.3	2.1	+9	60	0.24	A	本実験
7	135	20	4.0	2.1	なし	150	1.0	2.1	減速	-	-	-	比較
8	155	20	4.0	2.1	なし	135	1.0	2.1	+9	80	0.33	B ⁽²⁾	本実験

$$\text{エネルギー効率}(\%) = \frac{\text{熱エネルギー発生量の合計} - \text{熱エネルギー損失量の合計}}{\text{熱エネルギー発生量の合計}} \times 100$$

変換量は、運動方向として延伸方向をマイナス、その逆をプラスと取った。

※2: 延滞後クリップを外して、あらためて熱処理した。

※3：切り出し方向が他とは異なる。