

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/106924

発行日 平成24年9月20日(2012.9.20)

(43) 国際公開日 平成22年9月23日(2010.9.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E W	2 G O 4 7
H O 1 L 41/08 (2006.01)	H O 1 L 41/08 H	4 C 6 0 1
H O 1 L 41/09 (2006.01)	H O 1 L 41/08 C	4 F O 7 1
H O 1 L 41/193 (2006.01)	H O 1 L 41/18 1 O 2	
H O 1 L 41/26 (2006.01)	H O 1 L 41/22 C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2011-504809 (P2011-504809)	(71) 出願人	303000420
(21) 国際出願番号	PCT/JP2010/053633		コニカミノルタエムジー株式会社
(22) 国際出願日	平成22年3月5日(2010.3.5)		東京都日野市さくら町1番地
(31) 優先権主張番号	特願2009-66225 (P2009-66225)	(72) 発明者	大沼 憲司
(32) 優先日	平成21年3月18日(2009.3.18)		日本国東京都日野市さくら町1番地コニカ
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		ミノルタエムジー株式会社内
		(72) 発明者	赤堀 博美
			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
		(72) 発明者	西久保 雄一
			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)	2G047 AA12 AC13 EA11 EA16 GB32
			GB36
			4C601 DE08 EE10 EE14 GB41 GB45
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機圧電材料の延伸処理方法、有機圧電材料の製造方法、超音波振動子、超音波探触子および超音波医用画像診断装置

(57) 【要約】

本発明は、未延伸の有機圧電材料を1次延伸する1次延伸工程、1次延伸された有機圧電材料に熱処理を行う熱処理工程、熱処理された有機圧電材料を室温まで冷却する間に2次延伸処理する冷却工程を、順次行う有機圧電材料の延伸処理方法であって、該1次延伸工程から冷却工程では有機圧電材料に張力を掛け続けて張力を解除せず、該熱処理は張力が0.1～500kPaの範囲内になるように保ちながらの加熱処理であることを特徴とし、平面性、加工特性、および圧電特性に優れ、かつ高周波・広帯域に適した有機圧電材料を製造するための、有機圧電材料の延伸処理方法および製造方法、それにより製造された有機圧電材料を用いた超音波振動子、および超音波医用画像診断装置を提供する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

未延伸の有機圧電材料を 1 次延伸する 1 次延伸工程、1 次延伸された有機圧電材料に加熱処理を行う熱処理工程、熱処理された有機圧電材料を室温まで冷却する間に 2 次延伸処理する冷却工程を、順次行う有機圧電材料の延伸処理方法であって、

該 1 次延伸工程から冷却工程では有機圧電材料に張力を掛け続けて張力を解除せず、該熱処理は張力が 0 . 1 ~ 5 0 0 k P a の範囲内になるように保ちながらの加熱処理であることを特徴とする有機圧電材料の延伸処理方法。

【請求項 2】

前記加熱処理が 1 0 0 ~ 1 4 0 の温度範囲内であり、前記熱処理の時間が 3 0 分 ~ 1 0 時間の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機圧電材料の延伸処理方法。 10

【請求項 3】

前記 1 次延伸が二軸延伸又は一軸延伸であり、延伸倍率は 2 ~ 1 0 倍であり、2 次延伸処理が延伸長手方向に 1 0 % 以下延伸させる延伸処理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延伸処理方法。

【請求項 4】

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との共重合体からなり、当該フッ化ビニリデンが 9 5 ~ 6 0 モル %、当該トリフルオロエチレンが 5 ~ 4 0 モル % の含有比率の範囲であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の有機圧電材料の延伸処理方法。 20

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の有機圧電材料の延伸処理方法により製造される有機圧電材料に分極処理することを特徴とする有機圧電材料の製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の有機圧電材料の製造方法によって製造される有機圧電材料および電極を有することを特徴とする超音波振動子。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の超音波振動子を有することを特徴とする超音波探触子。

【請求項 8】

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信用超音波振動子の両方を具備し、かつ、該超音波振動子のどちらか一方もしくは両方が、請求項 6 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。 30

【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有機圧電材料を製造するための、有機圧電材料の延伸処理方法および製造方法、それにより製造された有機圧電材料を用いた超音波振動子、超音波探触子および超音波医用画像診断装置に関する。 40

【背景技術】**【0002】**

超音波は、通常、1 6 k H z 以上の音波を総称して言われ、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 50

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プレベルが小さく、 S/N 比（signal to noise ratio）が良くなってコントラスト分解能が向上すること、（２）周波数が高くなることによってビーム幅が細くなって横方向分解能が向上すること、（３）近距離では音圧が小さく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。

10

【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）。

【0005】

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。

20

30

【0006】

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、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 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。

40

【0007】

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に（特許文献４参照）、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を除去したとしても時間に応じてフィルムが変形してしまう。すなわち、超音波診断装置

50

用途の探触子としては、加工適性が十分でなくなってしまうばかりか、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問題が見出された（特許文献５および６参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特許４１２５４１６号明細書

【特許文献２】特開昭６０－２１７６７４号公報

【特許文献３】特開２００３－８０５９３号公報

【特許文献４】特開平８－３６９１７号公報

10

【特許文献５】特開平５－４２５９２号公報

【特許文献６】特願２００８－１７４５７７号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

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、平面性、加工特性、および圧電特性に優れ、かつ高周波・広帯域に適した有機圧電材料を製造するための、有機圧電材料の延伸処理方法および製造方法、それにより製造された有機圧電材料を用いた超音波振動子、およ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】

20

【００１０】

本発明の上記課題は、以下の手段により解決することができる。

【００１１】

１．未延伸の有機圧電材料を１次延伸する１次延伸工程、１次延伸された有機圧電材料に熱処理を行う熱処理工程、熱処理された有機圧電材料を室温まで冷却する間に２次延伸処理する冷却工程を、順次行う有機圧電材料の延伸処理方法であって、

該１次延伸工程から冷却工程では有機圧電材料に張力を掛け続けて張力を解除せず、該熱処理は張力が０．１～５００ｋＰａの範囲内になるように保ちながらの加熱処理であることを特徴とする有機圧電材料の延伸処理方法。

【００１２】

30

２．前記加熱処理が１００～１４０の温度範囲内であり、前記熱処理の時間が３０分～１０時間の範囲であることを特徴とする１に記載の有機圧電材料の延伸処理方法。

【００１３】

３．前記１次延伸が二軸延伸又は一軸延伸であり、延伸倍率は２～１０倍であり、２次延伸処理が延伸長手方向に１０％以下延伸させる延伸処理であることを特徴とする２に記載の有機圧電材料の延伸処理方法。

【００１４】

４．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との共重合体からなり、当該フッ化ビニリデンが９５～６０モル％、当該トリフルオロエチレンが５～４０モル％の含有比率の範囲であることを特徴とする１から３のいずれか１項に記載の有機圧電材料の延伸処理方法。

40

【００１５】

５．１から４のいずれか１項に記載の有機圧電材料の延伸処理方法により製造される有機圧電材料に分極処理することを特徴とする有機圧電材料の製造方法。

【００１６】

６．５に記載の有機圧電材料の製造方法によって製造される有機圧電材料および電極を有することを特徴とする超音波振動子。

【００１７】

７．６に記載の超音波振動子を有することを特徴とする超音波探触子。

【００１８】

50

8. 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、該超音波振動子のどちらか一方もしくは両方が、6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。

【発明の効果】

【0019】

本発明の上記手段により、平面性、加工特性、および圧電特性に優れ、かつ高周波・広帯域に適した有機圧電材料を製造するための、有機圧電材料の延伸処理方法および製造方法、それにより製造された有機圧電材料を用いた超音波振動子、および超音波医用画像診断装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】超音波探触子の主要部の構成を示す概略図である。

【図2】各工程における張力の変化の例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明は、未延伸の有機圧電材料を1次延伸する1次延伸工程、1次延伸された有機圧電材料に加熱処理を行う熱処理工程、熱処理された有機圧電材料を室温まで冷却する間に2次延伸処理する冷却工程を、順次行う有機圧電材料の延伸処理方法であって、

該1次延伸工程から冷却工程では有機圧電材料に張力を掛け続けて張力を解除せず、該熱処理は張力が0.1～500kPaの範囲内になるように保ちながらの加熱処理であることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項8に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0022】

本発明の実施態様としては、本発明の効果の観点から、前記熱処理が、0.1～500kPaの範囲内になるように張力が保たれながら、100～140の温度範囲内で、30分～10時間の時間内で加熱する加熱処理であることが好ましくさらに、続いて室温まで冷却される間に行われる2次延伸処理が、延伸長手方向に10%以下の範囲で延伸させる延伸処理であることが好ましい。

【0023】

また、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と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が5～40モル%の含有比率の範囲であることが好ましい。さらに、前記有機圧電材料の電気機械結合定数が、0.3以上である態様であることが好ましい。

【0024】

本発明の有機圧電材料の延伸処理方法は、未延伸の有機圧電材料を1次延伸処理した後に熱処理する有機圧電材料の延伸処理方法であって、前記有機圧電材料を、1次延伸工程の後、張力を解除せず（張力を0とすることなく）、張力は掛け続けて、1次延伸処理終了後から熱処理が終了するまでの間、延伸長手方向に沿った張力が0.1～500kPaの範囲内になるように保ちながら加熱処理し、続いて熱処理された有機圧電材料を室温まで冷却する間に、さらに延伸処理する態様の製造方法である。

【0025】

この場合、前記加熱処理を、0.1～500kPaの範囲内になるように張力を保ちながら、100～140の温度範囲内で、30分～10時間の時間内で行うことが好ましく、さらに続いて熱処理された有機圧電材料を室温まで冷却する間に延伸長手方向に10%以下の延伸処理をすることが好ましい。

【0026】

10

20

30

40

50

本発明に係る有機圧電材料を超音波振動子に用いる場合、当該有機圧電材料は、超音波振動子の長辺方向と延伸処理をされた方向とが垂直になるように作製されたものであることが好ましい。また、当該有機圧電材料が、超音波振動子の長辺方向と延伸処理をされた方向とが平行になるように作製されたものであることも好ましい。

【0027】

当該超音波振動子は、超音波医用画像診断装置に好適に用いることができる。その場合、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、該超音波振動子のどちらか一方もしくは両方が、本発明の超音波振動子であることが好ましい。

10

【0028】

以下、本発明とその構成要素、およ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。

【0029】

(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振動子である。

【0030】

本発明の超音波振動子は膜状の圧電材料からなる層(または膜)(以下、圧電体層)または「圧電体膜」という。)を挟んで一対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。

20

【0031】

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。

【0032】

(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。

30

40

【0033】

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また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。

【0034】

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%であること、さらには、85~99モル%であることが好ましい。

【0035】

50

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。

【 0 0 3 6 】

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で有利である。

【 0 0 3 7 】

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 であることが好ましく、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、および後述する分極処理によって行うことができる。

10

【 0 0 3 8 】

なお、本発明の超音波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。

【 0 0 3 9 】

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）、アセテート樹脂（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）、ポリアセタール樹脂（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）、ポリカーボネート樹脂（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。

20

【 0 0 4 0 】

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。

30

【 0 0 4 1 】

（有機圧電材料の作製方法）

本発明に係る有機圧電材料は、上記高分子材料を主たる構成成分として有し、室温以上、融点から 10 低い温度以下の温度において、延伸可能なフィルム状であり、まず、二軸延伸処理又は一軸延伸処理（1次延伸）される。そして、張力を上記一定の範囲に保ちながら熱処理され、続いて熱処理された有機圧電材料が室温まで冷却される間に二段階目の延伸（2次延伸）をして作製することができる。

40

【 0 0 4 2 】

フッ化ビニリデンを共重合成分として有する共重合体を含有する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。

【 0 0 4 3 】

フィルム形成は、溶融法、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。

【 0 0 4 4 】

（1次延伸工程）

50

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伸する。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。

【0045】

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0.03g/min以下である。より好ましくは、0.02g/min以下、更に好ましくは、0.01g/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。

10

【0046】

（熱処理工程）

熱処理工程では、1次延伸処理された有機圧電材料を、1次延伸工程の後、張力を解除せず（張力を0にすることはなく）、張力は掛け状態にして引き続き、延伸長手方向に沿った張力が0.1～500kPaの範囲内になるように保ちながら加熱処理する。

【0047】

本発明においては、1次延伸工程の後、張力を解除することなく、張力を掛け続けるが、その際の張力としては、0.1kPa以上であることが好ましい態様である。

20

【0048】

有機圧電材料の加熱処理としては、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。

【0049】

この際に、フィルム面にヒートプレート等の熱源を直接触れ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。

【0050】

例えば、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、110以上、140以下の温度で加熱処理をすることが好ましい。

30

【0051】

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。

【0052】

尚、延伸長手方向に沿った張力とは、延伸工程での延伸処理で付加された張力と平行な方向に沿った張力である。

【0053】

熱処理中の張力は、仕上がりの平面性の観点から0.1～500kPaの範囲内であることが必要である。

40

【0054】

（冷却工程）

冷却工程は、熱処理された有機圧電材料の温度を室温まで低下させ有機圧電材料を冷却する工程であり、有機圧電材料を室温まで冷却する間に2次延伸処理を行う。

【0055】

2次延伸処理は、弛緩処理である。

【0056】

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

40

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。

【 0 0 5 7 】

本発明においては、延伸した方向をプラスと定めた場合、長さにして 1 0 % 程度、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最大でも 1 0 % 程度、二段階目の延伸を行う。フィルムをピンと張った状態にする、たるみをなくす程度に延伸チャックを稼働させることを本発明では 2 次延伸処理（二段階目の延伸）と呼ぶことにする。

【 0 0 5 8 】

本発明の各工程で付加される張力の変化の例を、図 2 に示す。図 2 において、縦軸は張力であり横軸は時間を表し、a は 1 次延伸工程を、b は熱処理工程を、c は冷却工程を表す。

10

【 0 0 5 9 】

（分極処理）

本発明に係る有機圧電材料は、分極処理されて超音波振動子に用いられるが、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、交流電圧印加処理またはコロナ放電処理等の方法が適用され得る。

【 0 0 6 0 】

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。

20

【 0 0 6 1 】

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。

【 0 0 6 2 】

高電圧電源の電圧としては - 1 ~ - 2 0 k V、電流としては 1 ~ 8 0 m A、電極間距離としては、1 ~ 1 0 c m が好ましく、印加電圧は、0 . 5 ~ 2 . 0 M V / m であることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

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。

【 0 0 6 4 】

30

（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（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）、ポリメタクリル酸メチル（P M M A）、ポリカーボネート樹脂、シクロオレフィンポリマーのようなプラスチック板またはフィルムを用いることができる。

【 0 0 6 5 】

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またはフィルムでもかまわない。

40

【 0 0 6 6 】

（電極）

本発明に係る有機圧電材料を有する超音波振動子は、有機圧電材料を有する圧電体膜（層）の両面上また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。

【 0 0 6 7 】

当該電極は、金（A u）、白金（P t）、銀（A g）、パラジウム（P d）、銅（C u）、ニッケル（N i）、スズ（S n）などを主体とした電極材料を用いて形成する。

【 0 0 6 8 】

電極の形成に際しては、まず、チタン（T i）やクロム（C r）などの下地金属をスバ

50

ッタ法により $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の厚さに形成する。

【0069】

その後、上記金属元素を主体とする金属およびそれらの合金からなる金属材料、さらには必要に応じ一部絶縁材料をスパッタ法、その他の適当な方法で $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さに形成する。

【0070】

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。

【0071】

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超音波振動子が得られる。

10

【0072】

(超音波探触子)

本発明の超音波振動子は、超音波探触子に用いられる。

【0073】

本発明の超音波探触子は、超音波送信用振動子と超音波受信用振動子を具備し、本発明の超音波振動子は、超音波受信用振動子として用いられることが好ましい。

【0074】

超音波探触子において、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。

20

【0075】

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。

【0076】

超音波探触子は、送信用振動子の上もしくは並列に超音波受信用振動子を配置することができる。

【0077】

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振動子で構成される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。

30

【0078】

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。

【0079】

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。

【0080】

なお、当該探触子には、後述するようなバッキング層、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。

40

【0081】

図1は、超音波探触子の構成の例を示す概略断面図である。

【0082】

超音波探触子10は、支持体2を挟んで、送信用圧電材料1の両側に電極5を有する超音波振動子と、受信用圧電材料3の両側に電極5を有する超音波振動子を有し、各々の超音波振動子の外側に音響レンズ6およびバッキング層を有する。

【0083】

50

(音響レンズ)

音響レンズは、屈折を利用して超音波ビームを集束し分解能を向上するために配置される。

【0084】

当該音響レンズは、超音波を収束するとともに、生体とよく密着して生体の音響インピーダンス（密度×音速； $(1.4 \sim 1.6) \times 10^6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sec}$ ）と整合させ、超音波の反射を少なくしうることで、レンズ自体の超音波減衰量が小さいことが必要条件とされている。

【0085】

すなわち、超音波ビームを集束するため人体と接触する部分に、従来ゴム等の高分子材料をベースにして作られた音響レンズが設けられている。ここに用いられるレンズ材料としては、その音速が人体のそれより十分小さくて、減衰が少なく、又、音響インピーダンスが人体の皮膚の値に近いものが望まれる。

【0086】

レンズ材が、音速が人体のそれより十分小さければ、レンズ形状を凸状となすことができ、診断を行う際に滑りが良くなり、安全に行えるし、また、減衰が少なくなれば、感度良く超音波の送受信が行え、さらに、音響インピーダンスが人体の皮膚の値に近いものであれば、反射が小さくなり、換言すれば、透過率が大きくなるので、同様に超音波の送受信感度が良くなるからである。

【0087】

本発明において、音響レンズを構成する素材としては、従来公知のシリコンゴム、フッ素シリコンゴム、ポリウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム等のホモポリマー、エチレンとプロピレンとを共重合させてなるエチレン-プロピレン共重合体ゴム等の共重合体ゴム等を用いることができる。これらのうち、シリコン系ゴムを用いることが好ましい。

【0088】

本発明に使用されるシリコン系ゴムとしては、シリコンゴム、フッ素シリコンゴム等が挙げられる。

【0089】

就中、レンズ材の特性上、シリコンゴムを使用することが好ましい。シリコンゴムとは、Si-O結合からなる分子骨格を有し、そのSi原子に複数の有機基が主結合したオルガノポリシロキサンをいい、通常は、その主成分はメチルポリシロキサンで、全体の有機基のうち90%以上はメチル基である。メチル基に代えて水素原子、フェニル基、ビニル基、アリル基等を導入したものも使用することができる。

【0090】

当該シリコンゴムは、例えば、高重合度のオルガノポリシロキサンに過酸化ベンゾイルなどの硬化剤（加硫剤）を混練し、加熱加硫し硬化させることにより得ることができる。

【0091】

必要に応じてシリカ、ナイロン粉末等の有機または無機充填剤、硫黄、酸化亜鉛等の加硫助剤等を添加してもよい。

【0092】

ブタジエン系ゴムとしては、ブタジエン単独またはブタジエンを主体としこれに少量のスチロールまたはアクリロニトリルが共重合した共重合ゴム等が挙げられる。

【0093】

就中、レンズ材の特性上、ブタジエンゴムを使用することが好ましい。ブタジエンゴムとは、共役二重結合を有するブタジエンの重合により得られる合成ゴムをいう。

【0094】

ブタジエンゴムは、共役二重結合を有するブタジエン単独が1,4または1,2重合することにより得ることができる。ブタジエンゴムは、硫黄等により加硫させたものが使用できる。

【0095】

10

20

30

40

50

音響レンズにおいては、シリコン系ゴムとブタジエン系ゴムとを混合し加硫硬化させることにより得ることができる。

【0096】

例えば、シリコンゴムとブタジエンゴムとを適宜割合で混練ロールで混合し、過酸化ベンゾイルなどの加硫剤を添加し、加熱加硫し架橋（硬化）させることにより得ることができる。

【0097】

その際に、加硫助剤として、酸化亜鉛を添加することが好ましい。酸化亜鉛は、レンズ特性を落とさずに、加硫促進を促し、加硫時間を短縮できる。

【0098】

他に、着色剤や音響レンズの特性を損なわない範囲内で他の添加剤を添加してもよい。シリコン系ゴムとブタジエン系ゴムとの混合割合は、その音響インピーダンスが人体に近似しているとともに、その音速が人体より小さく、減衰が少ないものを得るには、通常、1：1が好ましいが、当該混合割合は適宜変更可能である。

【0099】

なお、上記シリコン系ゴム等のゴム素材をベース（主成分）として、音速調整、密度調整等の目的に応じ、シリカ、アルミナ、酸化チタンなどの無機充填剤や、ナイロンなどの有機樹脂等を配合することもできる。

【0100】

（バックング層）

超音波探触子は、超音波振動子の背面に配置し、後方への超音波の伝搬を抑制することを目的としてバックング層を備えることも好ましい。これにより、パルス幅を短くすることができる。

【0101】

（音響整合層）

音響整合層（「 $\lambda/4$ 層」ともいう。）は、振動子と生体間の音響インピーダンス差を少なくし、超音波を効率よく送受信するために多層配置される。

【0102】

（超音波医用画像診断装置）

本発明の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。

【0103】

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。

【0104】

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。

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

10

20

30

40

50

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。

【0108】

上記のような超音波診断装置によれば、本発明の圧電特性およ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】

【0109】

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。

【0110】

10

(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。

【0111】

その後、50にて溶媒を乾燥させ、厚さ約140 μ m、融点155のフィルム(有機圧電材料)を得た。

【0112】

20

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3.8倍に延伸した。

【0113】

1次延伸終了後、フィルム端の応力が20kPaになるまでチャックを移動させた。続いて、チャックから外すことなく、応力が100kPaを保つように、チャック間距離を制御しながら135において1時間熱処理を行った。その後、少しずつチャック間距離を延伸方向に弛緩処理(2次延伸処理)を行いながら、室温まで冷却した。チャック位置から計算した、2次延伸量(弛緩量)は、熱処理終了後のフィルムの長さを基準として9%延伸と求められた。

【0114】

30

得られた熱処理後のフィルムの膜厚は43 μ mであった。ここで得られたフィルムの両面に表面抵抗が20 Ω 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。

【0115】

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。

【0116】

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。

40

【0117】

試料の1次延伸倍率、1次延伸直後の張力、熱処理温度、熱処理時間、熱処理中の張力、冷却工程での2次延伸量(弛緩量)を表1にまとめた。

【0118】

その他の本発明の試料およ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1~12を得た。

【0119】

[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

50

板の上に置き、金属板片を介して上から 10 kg/cm^2 (980 kPa) 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。

【0120】

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、40 Hz から 110 MHz 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。

10

【0121】

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。電気機械結合定数としては、0.3 以上が実用的に良好な範囲である。

【0122】

$$k_t = (\alpha / \tan(\alpha))^{1/2} \quad \text{ただし、} \alpha = (\pi/2) \times (S/P)$$

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。

20

【0123】

【表 1】

試料 No.	1次延伸		延伸後 張力解放	熱処理			2次延伸 (弛緩量)	分極量 mC/m ²	結合 定数	平面性 目視 ランク	考 備
	倍率 倍	延伸後張力*1 kPa		温度 °C	時間 hr.	処理中張力*1 kPa					
1	3.8	20	なし	135	1.0	100	+9	83	0.33	A	本発明
2	2.6	20	なし	135	1.0	20	+5	85	0.34	A	本発明
3	3.8	20	なし	135	1.0	100	なし	80	0.32	C	比較*3
4	3.8	20	あり*2	135	1.0	50	+9	80	0.32	C	比較
5	3.8	20	なし	135	1.0	0.01	+9	80	0.32	B	比較
6	3.8	20	なし	135	1.0	0.1	+9	83	0.33	A	本発明
7	3.8	20	なし	135	1.0	50	+9	80	0.32	A	本発明
8	3.8	20	なし	135	1.0	500	+9	83	0.33	A	本発明
9	3.8	20	なし	135	1.0	750	(破断した)	—	—	—	比較
10	3.8	20	なし	100	1.0	100	+9	63	0.25	A	本発明
11	2.6	20	なし	140	0.5	50	+9	85	0.34	A	本発明
12	2.6	20	なし	110	10.0	10	+5	83	0.33	A	本発明

* 1 : 張力は延伸機にて検出された荷重を測定した断面積で除した値から算出

* 2 : 延伸後一旦張力を付加しない状態にした

* 3 : 2次延伸なしで冷却

【 0 1 2 4 】

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、平面性および圧電特性に優れていることが分かる。また、容易に振動子への加工ができ、

10

20

30

40

50

加工適性が優れていることが分かった。

【0125】

実施例2

(超音波探触子の作製と評価)

成分原料である CaCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 と TiO_2 、および副成分原料である MnO を準備し、成分原料については、成分の最終組成が $(\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03})\text{Bi}_{4.01}\text{Ti}_{4.015}\text{O}_{15}$ となるように秤量した。

【0126】

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。

10

【0127】

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。

【0128】

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。

【0129】

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。

20

【0130】

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。

【0131】

次に、上記の成形体を焼成した。最終焼結体の厚さは20μmの焼結体を得た。なお、焼成温度は、それぞれ1100℃であった。1.5×Ec(MV/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施した。

【0132】

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(有機圧電体膜)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。

30

【0133】

その後、上記と同様に分極処理をした。

【0134】

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、かつパッケージ層と音響整合層を設置し超音波探触子を試作した。

【0135】

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。

40

【0136】

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。

【0137】

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。

【0138】

受信相対感度は、ソノーラメディカルシステム社(Sonora Medical S

50

ystem, Inc: 2021 Miller Drive Longmont, Colorado (0501 USA)) の音響強度測定システム Model 805 (1 ~ 50 MHz) を使用した。

【0139】

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。

【0140】

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。

【0141】

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。

【0142】

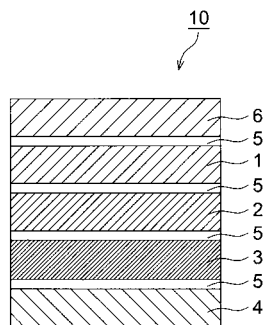
すなわち、本発明の超音波振動子は、超音波医用画像診断装置に用いる超音波探触子にも好適に使用できることが確認された。

【符号の説明】

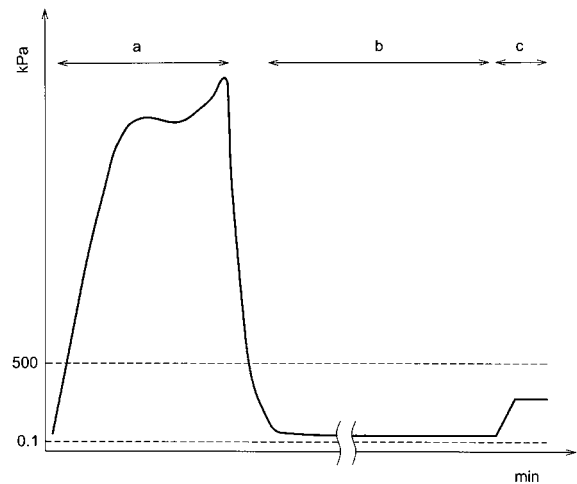
【0143】

- 1 受信用圧電材料
- 2 支持体
- 3 送信用圧電材料
- 4 バッキング層
- 5 電極
- 6 音響レンズ
- 10 超音波探触子

【図 1】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L41/08(2006.01)i, A61B8/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, H01L41/09
(2006.01)i, H01L41/193(2006.01)i, H01L41/22(2006.01)i, H01L41/26
(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)

H01L41/08, A61B8/00, C08J5/18, H01L41/09, H01L41/193, H01L41/22,
H01L41/26

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 1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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 57-80602 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 May 1982 (20.05.1982), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 57-23286 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 February 1982 (06.02.1982), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2005-213376 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 August 2005 (11.08.2005), entire text (Family: none)	1-8

☒ 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
24 March, 2010 (24.03.10)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2010 (13.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053633

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 2008-187079 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), entire text (Family: none)	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 5 3 6 3 3	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L41/08(2006.01)i, A61B8/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, H01L41/09(2006.01)i, H01L41/193(2006.01)i, H01L41/22(2006.01)i, H01L41/26(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. H01L41/08, A61B8/00, C08J5/18, H01L41/09, H01L41/193, H01L41/22, H01L41/26			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 請求項の番号	
A	JP 57-80602 A（松下電器産業株式会社）1982.05.20, 全文（ファミリーなし）	1-8	
A	JP 57-23286 A（松下電器産業株式会社）1982.02.06, 全文（ファミリーなし）	1-8	
A	JP 2005-213376 A（三井化学株式会社）2005.08.11, 全文（ファミリーなし）	1-8	
☒ 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 24.03.2010		国際調査報告の発送日 13.04.2010	
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	4 M 3 2 3 8 電話番号 03-3581-1101 内線 3462

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 5 3 6 3 3
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	JP 2008-187079 A (東海ゴム工業株式会社) 2008.08.14, 全文 (ファミリーなし)	1-8

フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
A 6 1 B	8/00	(2006.01)	A 6 1 B 8/00
G 0 1 N	29/24	(2006.01)	G 0 1 N 29/24

(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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), 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, 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, IS, JP, KE, KG, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

F ターム(参考) 4F071 AA26X AA76X AA81 AA84 AE22 AF38Y AG28 AH12 BA01 BA02
BB02 BB07 BB08 BC01 BC12 BC17

(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)	拉伸有机压电材料的方法，有机压电材料的制造方法，超声波换能器，超声波探头和超声波医用图像诊断装置		
公开(公告)号	JPWO2010106924A1	公开(公告)日	2012-09-20
申请号	JP2011504809	申请日	2010-03-05
[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	大沼 憲司 赤堀 博美 西久保 雄一		
发明人	大沼 憲司 赤堀 博美 西久保 雄一		
IPC分类号	C08J5/18 H01L41/08 H01L41/09 H01L41/193 H01L41/26 A61B8/00 G01N29/24 H01L41/253 H01L41/45		
CPC分类号	H01L41/253 H01L41/45 Y10T29/42		
FI分类号	C08J5/18.CEW H01L41/08.H H01L41/08.C H01L41/18.102 H01L41/22.C A61B8/00 G01N29/24		
F-TERM分类号	2G047/AA12 2G047/AC13 2G047/EA11 2G047/EA16 2G047/GB32 2G047/GB36 4C601/DE08 4C601/EE10 4C601/EE14 4C601/GB41 4C601/GB45 4F071/AA26X 4F071/AA76X 4F071/AA81 4F071/AA84 4F071/AE22 4F071/AF38Y 4F071/AG28 4F071/AH12 4F071/BA01 4F071/BA02 4F071/BB02 4F071/BB07 4F071/BB08 4F071/BC01 4F071/BC12 4F071/BC17		
优先权	2009066225 2009-03-18 JP		
其他公开文献	JP5582136B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明是对未拉伸的有机压电材料进行一次拉伸的一次拉伸步骤，对一次拉伸的有机压电材料进行热处理的热处理步骤，以及将热处理后的有机压电材料冷却至室温的二次处理。拉伸有机压电材料的方法，其中依次进行拉伸处理的冷却步骤，其中通过从初次拉伸步骤开始在冷却步骤中向有机压电材料连续施加张力不会释放张力，并且热处理张力为0.1。在将热处理保持在 ~ 500 kPa的范围内的同时进行热处理，它具有极好的平面性，加工特性和压电特性，并且适合于制造适用于高频和宽带的有机压电材料。提供一种压电材料拉伸处理方法和制造方法，使用通过该方法制造的有机压电材料的超声换能器以及超声医学图像诊断设备。

No.	材料	1次延伸		延伸後 張力強度 ¹⁾	熱処理		2次延伸 (延伸率) ¹⁾	分延伸 量 ²⁾	結合 定数	平性 目視 テラフ	備考
		延伸率 ¹⁾	延伸長さ ¹⁾		温度 ¹⁾	時間 ¹⁾					
1	3.8	20	なし	なし	135	1.0	100	+9	83	A	本説明
2	2.6	20	なし	なし	135	1.0	20	+5	85	A	本説明
3	3.8	20	なし	なし	135	1.0	100	なし	80	C	比較 ³⁾
4	3.8	20	なし ⁴⁾	あり ⁴⁾	135	1.0	50	+9	80	C	比較
5	3.8	20	なし	なし	135	1.0	0.01	+9	80	B	比較
6	3.8	20	なし	なし	135	1.0	0.1	+9	83	A	本説明
7	3.8	20	なし	なし	135	1.0	50	+9	80	A	本説明
8	3.8	20	なし	なし	135	1.0	500	+9	83	A	本説明
9	3.8	20	なし	なし	135	1.0	150	(機械的)	-	-	比較
10	3.8	20	なし	なし	100	1.0	100	+9	63	A	本説明
11	2.6	20	なし	なし	140	0.5	50	+9	85	A	本説明
12	2.6	20	なし	なし	110	10.0	10	+5	83	A	本説明

*1:張力は延伸機にて検出された荷重を測定した斷面積で除した値から算出