

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5500173号  
(P5500173)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 L 41/18	(2006.01)	HO 1 L 41/18
HO 1 L 41/09	(2006.01)	HO 1 L 41/09
HO 1 L 41/113	(2006.01)	HO 1 L 41/113
HO 1 L 41/37	(2013.01)	HO 1 L 41/37
CO 4 B 35/49	(2006.01)	CO 4 B 35/49

Z

請求項の数 10 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-523572 (P2011-523572)  
 (86) (22) 出願日 平成22年3月2日 (2010.3.2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/053287  
 (87) 国際公開番号 WO2011/010484  
 (87) 国際公開日 平成23年1月27日 (2011.1.27)  
 審査請求日 平成25年2月4日 (2013.2.4)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-171029 (P2009-171029)  
 (32) 優先日 平成21年7月22日 (2009.7.22)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-186407 (P2009-186407)  
 (32) 優先日 平成21年8月11日 (2009.8.11)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 大久保 賢  
 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】圧電体、超音波トランスデューサー、医療用超音波診断装置および非破壊超音波検査装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記一般式 (a) で表され、有機オニウム (G) と無機相 (MX<sub>4</sub>) が層状に交互に積層した構造を有することを特徴とする圧電体。

一般式 (a)

G<sub>2</sub> MX<sub>4</sub>

(前記一般式 (a) 中、G は有機オニウム、M はIV族元素および遷移金属のいずれかであり、X は C<sub>1</sub>、B<sub>r</sub>、I のいずれかを表す。)

## 【請求項2】

前記一般式 (a) において、前記有機オニウムが有機アンモニウム、有機フォスフォニウム、有機スルフォニウム、有機オキソニウムのいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の圧電体。

## 【請求項3】

前記一般式 (a) において、前記Mが、Cd、Cu、Fe、Mn、Pd、Pbのいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の圧電体。

## 【請求項4】

前記積層した構造が、層状有機ペロブスカイトであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の圧電体。

## 【請求項5】

平均粒径 200 nm 以下の凝集粒子と、ペロブスカイト構造体と、からなる複合体であ

10

20

る圧電体であって、前記凝集粒子は直径 60 nm 以下のカーボンナノチューブで構成されることを特徴とする圧電体。

【請求項 6】

前記ペロブスカイト構造体が鉛を含有しており、単独、もしくは複数の化学式からなる化合物の固溶体、多結晶、もしくは単結晶であることを特徴とする請求項 5 に記載の圧電体。

【請求項 7】

前記複合体の体積抵抗率が  $10^3 \sim 10^{12} \text{ } \cdot \text{m}$  であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の圧電体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の圧電体を用いたことを特徴とする超音波トランスデューサー。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の超音波トランスデューサーを用いたことを特徴とする医療用超音波診断装置。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の超音波トランスデューサーを用いたことを特徴とする非破壊超音波検査装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、センサー、アクチュエーター、超音波トランスデューサーなどに好適に用いることができる高い圧電特性と広帯域特性を有する圧電体、それを用いた超音波トランスデューサー、および医療用超音波診断装置、非破壊超音波検査装置に関する。

【背景技術】

【0002】

これまで圧電体は、無機セラミックスおよび有機高分子などの材料で構成され、センサー、トランスデューサーおよびアクチュエーターなどに好適に用いられている。

【0003】

無機セラミックスとしては、 $\text{PbZrO}_3 / \text{PbTiO}_3$  固溶体 (PZT)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 / \text{PbTiO}_3$  固溶体 (PMN - PT) および  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 / \text{PbTiO}_3$  固溶体 (PZN - PT) などが知られている。圧電体を特徴付ける圧電常数  $d_{33}$  は、力を電荷に変換する指標であり、これらのセラミックスの代表値はそれぞれ 550、2820、2000 (単位は pC/N) である。以下に述べる高分子材料に比較すると、相當に高い値を示す。

【0004】

一方、高分子材料としては、ポリフッ化ビニリデン - 三フッ化エチレン共重合体 (P(VDF - 3FE)) が代表例として挙げられ、 $d_{33}$  は 17 程度である。高分子材料にてこの特性を改良すべく、これまで、P(VDF - 3FE) とポリウレタン、もしくはシリコーンとの混練体 (米国特許第 6689288 号明細書)、ポリフッ化ビニリデンとナイロンの混練体 (米国特許出願公開第 2002/0166620 号明細書)、ポリブタジエン、ポリ (N, N - メチレンビスアクリルアミドおよびスチレン) 共重合体 (特開 2006-049418 号公報)、ポリ (-ベンジル - L - グルタメート) の高磁場印加成型体 (特開 2005-217111 号公報)、メタンジイソシアネートとジアミノフルオレンの蒸着重合により得られたポリ尿素 (久保野敦、村井雅史、田坂茂、「ハイ・ピエゾエレクトリック・アクティビティ・イン・ノンポールド・スイン・フィルムズ・プリピアード・バイ・ベイパー・デポジション・ポリメリゼーション」、ジャパンニーズ・ジャーナル・オブ・オブ・アプライド・フィジックス、日本、日本応用物理学会、2008 年 7 月 11 日、47 卷、7 号、5553 - 5557 頁 (Atsushi Kubono, Masashi Murai and Shigeru Tasaka, "High Piezoelectricity of Poly (Urea - Co - Poly (Methacrylate)) Prepared by Polymerization of Urea and Poly (Methacrylate) by the Solvent Casting Method", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 7, pp. 5553 - 5557, 2008)) が開発されている。

10

20

40

50

electric Activity in Nonpoled Thin Films Prepared by Vapor Deposition Polymerization", Japanese Journal of Applied Physics, Japan, The Japan Society of Applied Physics, July 11, 2008, 47巻, 7号, 5553-5557ページ) )、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体に気泡を取り入れたエレクトレット(特開2007-231077号公報)等の有機高分子材料が、更にはPZT-シリカサン-ポリ(メタ)アクリレートコンポジット(特開2002-185054号公報)、ポリ乳酸とリン酸カルシウムもしくはモンモリロナイトのコンポジット(特開2005-213376号公報)、等の多くの検討がなされているが、未だ十分な性能が得られていない。 10

#### 【0005】

近年、圧電体をトランスデューサーやセンサーなどに応用した場合求められる特性は、前記の $d_{33}$ に加え圧電性が発現しうる周波数の帯域幅があり、より広い周波数範囲で圧電体が利用できることが望まれている。

#### 【0006】

帯域幅が広い圧電体を例えば医療用超音波診断装置に用いた場合、より深い診断領域まで送波できる低周波数超音波送信と非線形伝播によって高次高調波成分が重畠された高空間分解能情報を有する受信が、単一の当該圧電材料にて可能になる。これを具現化できる広帯域圧電材料はこれまでなく、送信と受信をそれぞれの周波数帯域に応じて感度の高い圧電体を個別に適用している。 20

#### 【0007】

帯域幅は、最も高い出力を与える周波数と、この出力が半減(-6dB減衰)するまでの最大周波数と最低周波数の差の割合を指標とする(-6dB帯域幅)。

#### 【0008】

前記セラミックスでは10~70%、また知られている高分子材料では80~400%の範囲にある。

#### 【0009】

従って、帯域幅と $d_{33}$ は相反関係にあり、これらを同時に高めることは非常に困難である。両者を同時に高めた材料を、例えば超音波トランスデューサーに利用した場合、このトランスデューサーを用いた医療用超音波診断装置や非破壊超音波検査装置は高精度の診断、もしくは検査結果を与える。 30

#### 【0010】

この課題を解決すべく、PZTと高分子材料のコンポジットが開発されており、中でも振動方向にPZTの角柱の長手を配向させた1-3コンポジットが代表的である(非特許文献1)。 $d_{33}$ と帯域幅は、主にPZT角柱の構造に依存するが、それぞれ50~200pC/N、50~150%の範囲の特性を与える(非特許文献2)。

#### 【0011】

さらにPZTの代わりに $d_{33}$ を高めた[Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>]<sub>0.6</sub><sub>8</sub>[PbTiO<sub>3</sub>]<sub>0.32</sub>の単結晶( $d_{33} = 1200$ pC/N)を用いる試みがある(特許文献1参照。)が、得られた1-3コンポジットの $d_{33}$ は120pC/Nとなり、当該単結晶の特性を活かすことはできていない。 40

#### 【0012】

またゾル-ゲル法で調製されたPZTとフラーレンを低温焼成して得られた複合材料が知られている(特許文献2参照。)。しかし、フラーレンの分散粒子径は200nmを超え、その10体積%の含有率において当該複合材料はPZTの圧電性を大きく下回り、かつほとんど広域化していない。

#### 【0013】

この様な使用周波数の範囲が広域化する中、これらの特性をさらに改良すべく、高い要求がある。 50

## 【0014】

一方で、ハライド系層状ペロブスカイト化合物について電界発光素子等に用いた例はこれまで知られているが（例えば、特許文献3参照。）、これらが圧電体として用いられることについて知られていない。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0015】

【特許文献1】特開2005-139064号公報

【特許文献2】特開2000-272964号公報

【特許文献3】特開2002-299063号公報

10

## 【非特許文献】

## 【0016】

【非特許文献1】坂野久夫、「圧電セラミックス：ポリマー複合材料」、固体物理、日本、株式会社アグネ技術センター、1988年8月15日発行、23巻、8号、133-143頁

【非特許文献2】仲前一男、平田嘉裕、溝淵弘文、橋本明城、高田博史、「高分解能、広帯域複合圧電材料の開発」、エス・イー・アイ（SEI）テクニカルレビュー、日本、住友電気工業株式会社、2003年9月、163巻、48-52頁

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

20

## 【0017】

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、センサー、アクチュエーター、超音波トランステューサーなどに好適に用いることができる、広帯域かつ圧電特性が向上した圧電体を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0018】

本発明の上記課題は、以下の手段により解決される。

## 【0019】

1. 下記一般式（a）で表され、有機オニウム（G）と無機相（MX<sub>4</sub>）が層状に交互に積層した構造を有することを特徴とする圧電体。

30

## 【0020】

## 一般式（a）

G<sub>2</sub>MX<sub>4</sub>

前記一般式（a）中、Gは有機オニウム、MはIV族元素および遷移金属のいずれかであり、XはC<sub>1</sub>、B<sub>r</sub>、Iのいずれかを表す。

## 【0021】

2. 前記一般式（a）において、前記有機オニウムが有機アンモニウム、有機フォスフオニウム、有機スルフォニウム、有機オキソニウムのいずれかであることを特徴とする前記1に記載の圧電体。

## 【0022】

40

3. 前記一般式（a）において、前記Mが、Cd、Cu、Fe、Mn、Pd、Pbのいずれかであることを特徴とする前記1または2に記載の圧電体。

## 【0023】

4. 前記積層した構造が、層状有機ペロブスカイトであることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の圧電体。

## 【0024】

5. 平均粒径200nm以下の凝集粒子と、ペロブスカイト構造体と、からなる複合体である圧電体であって、前記凝集粒子は直径60nm以下のカーボンナノチューブで構成されることを特徴とする圧電体。

## 【0025】

50

6. 前記ペロブスカイト構造体が鉛を含有しており、単独、もしくは複数の化学式からなる化合物の固溶体、多結晶、もしくは单結晶であることを特徴とする前記5に記載の圧電体。

【0026】

7. 前記複合体の体積抵抗率が  $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot m$  であることを特徴とする前記5または6に記載の圧電体。

【0027】

8. 前記1～7のいずれか1項に記載の圧電体を用いたことを特徴とする超音波トランスデューサー。

【0028】

9. 前記8に記載の超音波トランスデューサーを用いたことを特徴とする医療用超音波診断装置。

【0029】

10. 前記8に記載の超音波トランスデューサーを用いたことを特徴とする非破壊超音波検査装置。

【発明の効果】

【0030】

本発明の上記手段により、センサー、アクチュエーター、超音波トランスデューサーなどに適応可能な、広帯域かつ圧電特性が向上した圧電体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】医療用超音波診断装置の主要部の機能を示すブロック図。

【図2】医療用超音波診断装置の外観構成図。

【図3】非破壊超音波検査装置の一例である超音波膜厚計の概念図。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

【0033】

本発明の第1の態様としての圧電体は、(a)  $MX_4$  (MはIV族元素および遷移金属のいずれかであり、XはCl、Br、Iのいずれかを表す。) からなる理想的には無機立方晶と有機オニウム二分子( $G_2$ )が層状に交互に積層されている構造を特徴としている。前者の無機立方晶はマイナスニ、またオニウムは一分子あたりプラスの価数を有し、お互いイオン結合により形成した積層構造が長距離に亘って規則正しく保たれたペロブスカイト構造を有している。

【0034】

この構造体は  $1 \sim 100 \text{ MV/m}$  の高電界中で分極することで、中心金属Mが正八面体の頂点にある4つのXから変位することで分極し圧電性を発現する。

【0035】

この無機立方晶がオニウム塩と層状イオン結合を形成するためのMにおいて好ましい元素は、IV族元素、もしくは遷移金属であり、さらに好ましくはCd、Cu、Fe、Mn、Pd、Pbから選ばれたいずれかの元素である。XはCl、Br、Iなどのハロゲンに限定される。

【0036】

MがIV族元素、もしくは遷移金属であった場合、当該X(ハロゲン)と立方晶を形成し易く、またXが当該ハロゲンの場合、有機オニウムとイオン対を形成し、目的の有機層状ペロブスカイトを得ることが極めて容易である。

【0037】

分極の程度は主に有機オニウムの置換基の嵩高さとイオン強度に依存し、それらが嵩高く、かつイオン強度が強くなると高まり、高い圧電歪定数  $d_{33}$  ( $d_{33}$ は電極面に垂直(厚み方向)の伸び縮みを指す。厚み方向の変位は  $d_{33}$  と電圧の積となる。) を発現さ

10

20

30

40

50

せる。さらに、本発明の圧電体は有機オニウムに由来する低いQ特性（減衰が速い）から、帯域を向上させることができるために、本発明の圧電体はd<sub>33</sub>特性と広帯域性を同時に高めるために有用な構造を有している。広帯域性により、高次高調波に対する感度が高く高空間分解能を有する高感度なトランスデューサーを得ることができる。

【0038】

オニウムに好適な構造としては、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n = 2 ~ 17)、ArC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> (Ar = フェニル、縮合芳香環基、複素環基、およびそれらの誘導体、n = 1 ~ 17)、ALC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> (AL = 脂環式炭化水素基、縮合脂環式炭化水素基、およびそれらの誘導体、n = 1 ~ 17)、エテニル結合やエチニル結合を有する重合性基とその誘導体の重合体などを側鎖とするアンモニウム、fosfoniウム、スルフォニウム、およびオキソニウム等が挙げられる。

10

【0039】

本発明に好ましく用いられるオニウムの具体例を下記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】

1. トリオクチルメチルアンモニウム
2. トリフェニル-n-ブチルfosfoniウム
3. ビス(2-ビシクロ-2,2,1-ヘプチル)-3-p-トリルプロピルスルfonyウム
4. トリメチルオキソニウム

20

本発明の第2の態様としての圧電体は、(b)平均粒径200nm以下の凝集粒子からなるグラフェン構造体とペロブスカイト構造体の複合体からなる。グラフェンは純粋なペロブスカイトを伝達する音波を散乱させ、Q値を低下させることに大きく寄与する。従って圧電性を発現する周波数帯域を広げることに効果的である。反面グラフェンは圧電特性を持たない物質であるが、その必要な量は10体積%以下、好ましくは0.5体積%以下、0.01体積%以上であるため、ペロブスカイトの有する圧電性を損なうことがほとんどない。グラフェンのこのような低含有量における広帯域化効果は、それぞれが格子レベルで相互作用している必要があり、平均粒径200nmを超えるようなマクロ凝集体の複合化では、ほとんど効果がない。従って両者は200nm以下のサイズにおいて均一に混合された複合体でなければならない。このサイズではグラフェンのp電子がペロブスカイトのBサイトを構成する金属に配位し、わずかなグラフェン含有量でも効果的に上記の音波散乱を引き起こすことを見いだした。

30

【0041】

(b) 複合体中のグラフェン構造体の凝集粒子の測定

本発明の圧電体は、平均粒径が200nm以下の凝集粒子からなるグラフェン構造体とペロブスカイト構造体の複合体であり、グラフェン構造体の凝集粒子の平均粒径の測定は分散型エックス線分光装置を備えた超低加速電圧走査電子顕微鏡、例えば、Zeiss社製ULTRA55により測定することができる。尚、本発明で言うグラフェン構造体の凝集粒子の平均粒径は、電子顕微鏡1視野中の凝集粒子100個以上を選択し、球体に換算した体積平均粒径で表す。

40

【0042】

この相互作用に効果的なグラフェン構造を有する物質として、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>のようなフラーレン、単層カーボンナノチューブ、最外径が60nm以下の多層カーボンナノチューブ、および一部アモルファス相を有するグラファイトなどが挙げられる。これらのグラファイトは前述の如くペロブスカイトを構成する金属と配位するが、好ましくは鉛を含有するペロブスカイトと強く相互作用し、その効果は、グラフェンのより少ない含有量において広帯域化できるところに現れる。これらの好ましいペロブスカイトとして、PbTiO<sub>3</sub>、PbZrO<sub>3</sub>、Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>、Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>、A<sub>2</sub>PbX<sub>4</sub> (Aはアンモニウム塩、Xはハロゲン)の単体、固溶体、さらにそれらの多結晶、および単結晶などが挙げられる。

50

## 【0043】

## 超音波トランスデューサーの製造

次に本発明の圧電体を用いた超音波トランスデューサーの製造について述べる。

## 【0044】

本圧電体は、放射する超音波に対して所望のビームフォームを得るべく、ダイアモンドカッターなど公知の加工機にて複数の圧電素子からなるアレイに加工することができる。各素子は、フレキシブルプリント基板にて電極が取り付けられ、コンピューターでプログラムした超音波の送受信駆動により任意のビームフォーミングができる。さらに音響性能を適宜改良するために、本発明の圧電体に、超音波を吸収するバッキング材、超音波の反射を防ぐ整合材、さらには超音波ビームを焦点に集めるための音響レンズなどを積層し、層状構成物として用いることができる。この超音波トランスデューサーが水中、もしくは含水環境にて用いることができるよう、パリレンなどの防水加工を施してもよい。このようにして得られた超音波トランスデューサーは例えば、医療用超音波診断装置や非破壊超音波検査装置などに好適に用いることができる。10

## 【0045】

## (圧電体の作製方法)

本発明の圧電体は、上記(a)無機成分( $MX_4$ )と有機オニウム( $G$ )を主たる構成成分として種々の方法で作製することができる。例えば、無機成分としてハロゲン化鉛を用いたとき、基本的には、有機オニウム塩と化学量論量のハロゲン化鉛を溶媒中にて混合・反応させ、単離された $G_2MX_4$ の溶液を溶媒キャスト、スピンドルコート、もしくはディップコートなどの手法で所望の基板上に塗布し、その後溶媒を留去させることで本発明の圧電体の前駆体膜を得ることができる。20

## 【0046】

上記の反応、もしくはコーティングに用いる溶媒は、例えば非プロトン性溶媒であるジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、トルエンなどを挙げることができる。なお、上記で生成する $G_2MX_4$ が所望の純度を有する場合は、単離せずに反応溶液を塗布し、成膜することもできる。有機オニウムが重合性基を有する場合は、所定の加熱、UV照射、もしくは放射線照射などにより重合させることができる。30

## 【0047】

次に、もう一方の(b)平均粒径200nm以下の凝集粒子からなるグラフェン構造体とペロブスカイト構造体の複合体からなる圧電体の製造方法について述べる。

## 【0048】

グラフェンとしてフラーレンを用いる場合、そのナノサイズ体を得るためにトルエン溶液を用いることが好ましい。粒子径が5~100nmに粉碎されたペロブスカイトを用いる場合は、そのアルコールスラリーをフラーレンのトルエン溶液と所望の含有量となるよう混合する。この溶液を基板にコーティングし、溶媒溜去後に、アルゴン雰囲気下にて1200にて焼成することで本発明の圧電体前駆体が得られる。

## 【0049】

さらに化学溶液法にて調製されるペロブスカイトを用いた場合、グラフェンとのナノサイズ複合化が容易にできる。

## 【0050】

以下PZTを用いた場合を例に具体的に説明する。具体的には、PZT( $PbTiO_3$ / $PbZrO_3$ の固溶体)を用いる場合、脱水された酢酸鉛溶液にチタンテトラアルコキサイドとジルコニウムテトラアルコキサイドを加え、加熱・攪拌により縮重合させる。反応温度は50~150、反応時間は1~20時間であり、これらの条件は縮合度ができるだけ高くなるよう適宜調製される。得られた縮重合体溶液に前記のフラーレン溶液を所望量加え、さらに必要に応じてアルコール等の溶媒にて希釈し、均一溶液として後のコーティングによる成膜に適した粘度に調節する。この混合溶液をスピンドルコート、ディップ、もしく40  
50

は流延により基板上にコーティングし、室温にて2時間程度風乾する。基板上の残査を、空気中で70～120にて1～4時間、350にて30分焼成し、その後酸素濃度が5ppm以下のアルゴン雰囲気下で550にて1～2時間、そして900～1200にて4時間熱処理し、本発明の圧電体前駆体が得られる。

【0051】

カーボンナノチューブを用いる場合は上記と同様、粒子径が5～100nmに粉碎されたペロブスカイトのアルコールスラリーと単層、もしくは多層カーボンナノチューブからなる分散体を用いる。この均一分散液を基板上にコーティングし、溶媒溜去後アルゴン雰囲気下1200にて焼成し、本発明の圧電体前駆体が得られる。

【0052】

カーボンナノチューブの分散が困難な場合、カーボンナノチューブに対して0.5質量%未満の量で界面活性剤などの分散剤を用いることができる。他法として、ペロブスカイトの粒子中にカーボンナノチューブを生成させ、ナノレベルにおいて複合化させることができる。

【0053】

PZTを用いた場合の他の例を具体的に説明する。前述の如く化学溶液法にて調製された縮重合体溶液にフェロセンを所望量加え、均一溶液を得る。生成するカーボンナノチューブの量は、用いるフェロセン量に依存し、好ましくはペロブスカイト総量に対して0.2%未満となるように制御しなければならない。この溶液をタンクステンカーバイド上にコーティングし、風乾後残査を空気中で70～120にて1～4時間、次いで900～1200にて4時間熱処理する。その後、水素とトルエン蒸気の気流下、この熱処理生成物を1500～1800に加熱しカーボンナノチューブを成長させた複合体を得る。次いでこの複合体を、1000以上、好ましくは2000以上、更に好ましくは3000以上にて0.5～5分間、酸素濃度が5ppm以下の不活性ガス、例えばアルゴン雰囲気下で焼成処理し、本発明の圧電前駆体を得る。

【0054】

次に上記の方法により得られた前駆体膜を電場印加による分極処理することで、本発明の圧電体が得られる。電場強度は1～100MV/m、温度は前駆体膜のガラス転移温度以上が好ましく、0～250、好ましくは50～200の範囲である。印加方法は、電極間静電場、もしくはコロナ放電のいずれをも適用することができる。

【0055】

従って、本発明に係る超音波振動子等の超音波トランスデューサーの製造方法としては、圧電体膜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。

【0056】

超音波を発生させるには、圧電体に電気刺激を周期的に繰り返すと電流が発生する。高周波交流電流を流すとその変化にあわせて圧電体は伸び縮みを繰り返し、これにより周囲の空気の密度が周期的に変化して振動(=超音波)が発生する。逆にこの物質に超音波が当たり機械的な刺激(音響)を周期的に繰り返すと電流が発生する。トランスデューサーとはこのようにある刺激を電気刺激と変換する機能を持つ素子である。

【0057】

後述の超音波振動子は、従って超音波トランスデューサーであり、送信用、受信用の超音波振動子を備えた超音波探触子、また単一の圧電体により送信用、受信用の振動子を構成する超音波探触子についても超音波トランスデューサーということができる。

【0058】

(基板)

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。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ラート(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)、

10

20

30

40

50

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。また基板自体使用しないこともある。

【0059】

(超音波振動子)

本発明に係る超音波振動子は、本発明の圧電体を用いて形成した圧電膜を用いたことを特徴とする。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。

10

【0060】

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開口として設定し、その開口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、その口径に属する同じ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。

【0061】

電極

本発明に係る圧電体を用いた超音波振動子は、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。有機圧電体材料を使用した超音波振動子を作製する際には、分極処理を行う際に使用した前記第1面の電極をそのまま使用してもよい。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。

20

【0062】

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0.02~1.0μm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、蒸着法その他の適当な方法で1~10μm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

【0063】

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(超音波振動子)が得られる。

【0064】

(超音波探触子)

本発明に係る超音波探触子は、医療用超音波診断装置用、または非破壊超音波検査装置用探触子(プローブ)であり、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うよう構成することが好ましい。本発明の圧電体を用い送信、受信両用の超音波振動子が構成される。

40

【0065】

本発明に係る上記圧電体を用いた超音波振動子は、広帯域であるため、超音波送信および受信を同時に用いる超音波振動子とすることが好ましい。広帯域であることから高次高調波の分離がよく、感度が高めることができる。

【0066】

好ましい実施形態としては、圧電体材料を、支持体として電極層を設置したのち、その上に積層してよい。その際の膜厚は、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く、実用的な医療用超音波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、10~800μmであることが好ましい。

【0067】

50

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。

【0068】

勿論、超音波探触子を、超音波送信用振動子と超音波受信用振動子を備えた構成としても構わない。超音波探触子を構成する場合、超音波受信用振動子また、送信用振動子を分けて用いることもできる。

【0069】

その場合、本発明の圧電体にて超音波受信用振動子を構成することが好ましいが、超音波送信用振動子としては、公知の種々の無機圧電材料及び有機圧電材料を用いることができる。

【0070】

用いることができる無機圧電材料として、水晶、ニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ )、ニオブ酸タンタル酸カリウム[ $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ ]、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )、タンタル酸リチウム( $\text{LiTaO}_3$ )、又はチタン酸ジルコン酸鉛( $\text{PZT}$ )、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )、チタン酸バリウムストロンチウム( $\text{BST}$ )等を用いることができる。尚、 $\text{PZT}$ は $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-n}\text{Ti}_n)\text{O}_3$ ( $0.47 \leq n \leq 1$ )が好ましい。

【0071】

また、有機圧電材料としては、例えば、フッ化ビニリデン等の高分子材料からなる有機圧電膜を用いることができる。厚み共振周波数における比誘電率が5~50であることが好ましい。比誘電率の調整は $\text{CF}_2$ 基、 $\text{CN}$ 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。

【0072】

また、有機圧電体膜は、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。

【0073】

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。

【0074】

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。

【0075】

(医療用超音波診断装置)

本発明に係る上記超音波探触子(トランスデューサー)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及び図2に示すような医療用超音波診断装置において好適に使用することができる。

【0076】

図1は、本発明の実施形態の医療用超音波診断装置の主要部の機能を示すブロック図である。この医療用超音波診断装置は、患者などの被検体に対して超音波を送信し、被検体

10

20

30

40

50

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（トランスデューサー）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し、重畠された高調波成分をフィルタにより分離する機能を備えた送受信回路と、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。

【0077】

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、医療用超音波診断装置全体の制御を行う制御回路を備えている。

10

【0078】

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また超音波探触子で受信する。

【0079】

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振動子（超音波トランスデューサー）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。

【0080】

20

図2は、医療用超音波診断装置の外観構成図である。

【0081】

（非破壊超音波検査装置）

非破壊超音波検査装置は、原理的には医療用超音波診断装置と同様の構成により、種々の態様の非破壊検査、例えば鉄骨等の材料の溶接部の超音波探傷試験による亀裂の検出等、非破壊検査（製品検査）に用いることができる。

【0082】

また、図3に非破壊超音波検査装置の一例として、超音波膜厚計の例を示す。測定物（I）表面に接触媒質（M）として少量の液体を塗布した後、トランスデューサーを接触させ、ここから超音波を発信させ測定物の反対面から反射し戻ってきた時間（伝播時間）をもとに膜厚を算出する。材料により音速に差があるので、校正用試験片を準備し音速を調整することで、正確な厚さ測定を非破壊で行うことができる。

30

【実施例】

【0083】

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。

【0084】

実施例1

4-(1-ナフチル)ブチルアミンのジメチルホルムアミド(DMF)溶液に臭化水素酸を滴下し、室温にて攪拌し得られた反応混合物にアセトンを加え、析出した有機アンモニウム塩(G1Br)を濾取により単離した。この有機アンモニウム塩のDMF溶液に化学量論量の臭化鉛(PbBr<sub>2</sub>)を加え、室温にて攪拌した。生成したG<sub>1</sub><sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>は十分な純度を有していたため、この反応混合物をガラス基板上にスピンコートし、真空中溶媒留去することで2μmの厚みで圧電体前駆体膜を成膜した。この膜は金電極により直流100Vを室温にて印加することで、d<sub>33</sub>が640pC/N、-6dB帯域幅が120%の圧電体が得られた。

40

【0085】

この圧電体を用いた超音波トランスデューサーを医療用超音波診断装置に接続し、ファンтомを走査したところ、送信超音波周波数6MHz、ターゲット深度16cmからのエコーを受信し0.1mmの空間分解能を有する画像を得た。

【0086】

50

## 実施例 2

6 - ( 2 - ビシクロ - 2 , 2 , 1 - ヘプチル ) - ヘキシリベンジルスルフォキサイドと 3 - p - トリルプロピルマグネシウムアイオダイドを 2 時間、エーテル中で還流しその後臭化水素酸を加えて得られたスルフォニウム塩 ( G 2 I : ビス ( 2 - ビシクロ - 2 , 2 , 1 - ヘプチル ) - ( 3 - p - トリルプロピル ) スルフォニウムアイオダイド ) をジメチルスルフォキサイドに溶解し、そこに化学量論量のヨウ化鉛を加え、室温にて攪拌した。この反応液にアセトンを加え析出した G 2<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> の DMF 溶液をガラス基板上に流延し、真空下溶媒留去することで 10 μm の厚みで圧電前駆体膜を成膜した。この膜は金電極により直流 1 kV を室温にて印加することで、d<sub>33</sub> が 1040 pC/N、-6 dB 帯域幅が 105 % の圧電体が得られた。

10

## 【 0087 】

この圧電体を用いた超音波トランスデューサーを医療用超音波診断装置に接続し、ファントムを走査したところ、送信超音波周波数 18 MHz、ターゲット深度 4 cm からのエコーを受信し 0.06 mm の空間分解能を有する画像を得た。

## 【 0088 】

## 実施例 3

N - ビニルカルバゾールのジメチルホルムアミド ( DMF ) 溶液にヨウ化水素酸を滴下し、室温にて攪拌し得られた反応混合物にメタノールを加え、析出した有機アンモニウム塩 ( G 3 ) をろ取により単離した。この有機アンモニウム塩の DMF 溶液に化学量論量のヨウ化カドミウムを加え、室温にて攪拌した。この反応液にアセトンを加え析出した G 3<sub>2</sub>CdI<sub>4</sub> の DMF 溶液をガラス基板上にディップコートし、真空化溶媒留去することで 20 μm の厚みの圧電前駆体膜を成膜した。この前駆膜にアルゴン雰囲気下、高圧水銀灯にて紫外線を照射しその後、金電極により直流 2 kV を室温にて印加することで、d<sub>33</sub> が 760 pC/N、-6 dB 帯域幅が 160 % の圧電体が得られた。

20

## 【 0089 】

この圧電体を用いた超音波トランスデューサーを非破壊超音波検査装置に接続し、鉄骨を走査したところ、送信超音波周波数 10 MHz、深度 4 cm からの三次高調波 ( 30 MHz ) に相当するエコーを受信し、0.2 mm の亀裂が検出できた。

## 【 0090 】

## 実施例 4

30

酢酸鉛・三水和物 ( 3.8 g ) の 2 - メトキシエタノール ( 7.5 ml ) 溶液を 120 にて 12 時間還流し、90 まで冷却後、チタンテトライソプロポキサイド ( 2.2 g ) とジルコニウムテトラプロポキサイド ( 0.82 g ) を加え、140 にて 6 時間還流した。この反応混合物に 2 - メトキシエタノール ( 50 体積分率 ) と酢酸 ( 50 体積分率 ) の混合物 ( 5 ml ) と C 60 ( 7.2 mg ) のトルエン ( 5 ml ) 溶液を加え、80 にて 1 時間攪拌した。この反応混合物をシリコン基板にディップコートし、室温にて 2 時間程度風乾した。基板上の残査を、空気中で 70 ~ 120 にて 4 時間、350 にて 30 分焼成し、その後酸素濃度が 5 ppm 以下のアルゴン雰囲気下で 550 にて 2 時間、そして 900 ~ 1200 にて 4 時間焼成処理し、シリコン基板上に成膜された厚み 4 μm の本発明の圧電体前駆体膜を得た。

40

## 【 0091 】

この膜に金電極を蒸着し、直流 200 V を室温にて印加することで、d<sub>33</sub> が 450 pC/N、-6 dB 帯域幅が 120 % の本発明の圧電体が得られた。この圧電体を分散型工具線分光装置を備えた超低加速電圧走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径 30 nm で、5 ~ 40 nm のサイズの揃った炭素が分散していた。この圧電体を用いた超音波トランスデューサーを医療用超音波診断装置に接続し、ファントムを走査したところ、送信超音波周波数 6 MHz、ターゲット深度 16 cm からのエコーを受信し 0.1 mm の空間分解能を有する画像を得た。

## 【 0092 】

## 実施例 5

50

酢酸鉛・三水和物(11.4g)の2-メトキシエタノール(22.5ml)溶液を120にて12時間還流し、90まで冷却後、マグネシウムエトキサイド(0.38g)、ニオブ(V)エトキサイド(2.12g)、およびチタンテトライソプロポキサイド(4.4g)を加え、雰囲気をアルゴン置換後オートクレーブにて110にて16時間加熱・攪拌した。この反応混合物にフェロセン(5.6mg)のトルエン(5ml)溶液と2-メトキシエタノール(10ml)を加え、60にて1時間攪拌した。この反応混合物をタンクステンカーバイド基板にスピンコートし、室温にて2時間程度風乾した。基板上の残査を、空气中で100にて3時間、次いで1050にて4時間熱処理した。その後、水素とトルエン蒸気の気流下、この熱処理生成物を1600に加熱しカーボンナノチューブを成長させ複合体を得た。次いでこの複合体を3000にて1分間、酸素濃度が5ppm以下のアルゴン雰囲気下で焼成処理し、タンクステンカーバイド上に成膜された厚み10μmの本発明の圧電体前駆体膜を得た。

## 【0093】

この膜に金電極を蒸着し、直流500Vを室温にて印加することで、 $d_{33}$ が1060pC/N、-6dB帯域幅が150%の本発明の圧電体が得られた。この圧電体を分散型エックス線分光装置を備えた超低加速電圧走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径が50nmで、20~60nmのサイズの揃った炭素が分散していた。この圧電体を用いた超音波トランスデューサーを医療用超音波診断装置に接続し、ファントムを走査したところ、送信超音波周波数18MHz、ターゲット深度4cmからのエコーを受信し0.06mmの空間分解能を有する画像を得た。

## 【0094】

## 実施例6

Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(6.4g)とPbTiO<sub>3</sub>(7.4g)の塊状混合物を50mlのトルエン(30ml)およびイソプロピルアルコール(20ml)の混合溶媒に分散させ、ポールミルにてスラリー上にした。このスラリーに平均直径45nm、平均長さ60μmの多層カーボンナノチューブ(2.7mg)とポリビニルブチラール-ポリビニルアルコール-ポリビニルアセテート共重合体(1mg、重量平均分子量:50000~80000)のトルエン(10ml)溶液(1ml)を加え、攪拌した。この混合分散液を直径4μmの流出口を有するダイアモンドノズルより150MPaの圧力にて、噴出させ混合したペロブスカイトと多層カーボンナノチューブをさらに分散させた。分散液全量をこのダイアモンドノズルから噴出させることを10回繰り返し得た均一分散液をシリコン基板にディップコートし、溶媒溜去後アルゴン雰囲気下1200にて焼成し、厚み10μmの本発明の圧電体前駆体膜が得られた。この膜に空気雰囲気下、針電極とアース間距離5cm、直流5kV印加によるコロナ放電により分極を施し、 $d_{33}$ が940pC/N、-6dB帯域幅が130%の圧電体が得られた。この圧電体を分散型エックス線分光装置を備えた超低加速電圧走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径が200nmで、60~240nmのサイズの揃った炭素が分散していた。この圧電体を用いた超音波トランスデューサーを非破壊超音波検査装置に接続し、鉄骨を走査したところ、送信超音波周波数10MHz、深度4cmからの三次高調波(30MHz)に相当するエコーを受信し、0.2mmの亀裂が検出できた。

## 【0095】

## 比較例1

1,4-ジアミノベンゼンとキシリレンジイソシアネートから得られるポリ尿素、540mg、トリス(アクリロキシ)シアヌレート、3.9g、4-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2mg、およびDMF(46ml)の混合物を均一になるまで室温にて攪拌した。得られた溶液をスピンコートし、10Paの減圧下60にてDMFを溜去させることで、36μmの厚みの膜を得た。この膜を400%に延伸しながら高圧水銀灯にて0.8J(310nmにおいて)の光を照射し、厚みが14μmのフィルムを得た。その-6dB帯域幅は240%と比較的広かったものの、 $d_{33}$ は5pC/Nであり圧電特性の低いものであった。

10

20

30

40

50

## 【0096】

この圧電体を用いた超音波トランスデューサーを医療用超音波診断装置に接続し、ファントムを走査したところ、送信超音波周波数 6 MHz、ターゲット深度 16 cm からのエコーを受信し 2 mm の空間分解能を有する画像を得た。

## 【0097】

## 比較例 2

波長 3 Å のシンクロトロン放射光とポリメチルメタクリレート (PMMA) をレジストに用いた微細加工により  $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$  の角柱が平面上に  $50 \mu\text{m}$  のピッチで整列している Ni 金型を作製した。この金型に溶融 PMMA を圧延し、冷却後、この金型により凹凸に成型された PMMA を得た。この成型された PMMA に粒子径が  $0.4 \mu\text{m}$  の PZT を体積分率で 60 % 含むポリビニルアルコールスラリーを圧延し、その後、酸素プラズマによるイオンエッティングにて当該 PMMA を除去し、1200 °C にて焼成した。生成した  $22 \text{ mm} \times 22 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$  の PZT 角柱の整列構造体にビスフェノール A タイプのエポキシ樹脂を圧延・硬化させ、目的の 1-3 コンポジットを得た。このコンポジットは 140 % の比較的広い -6 dB 帯域幅を有していたものの、 $d_{33}$  は  $46 \text{ pC/N}$  と低い圧電性を与え、純粋 PZT の圧電性を大きく損なう結果であった。

## 【0098】

この圧電体を用いた超音波トランスデューサーを非破壊超音波検査装置に接続し、鉄骨を走査したところ、送信超音波周波数 10 MHz、深度 4 cm からのエコー受信信号を検出することができなかった。

## 【0099】

## 比較例 3

ジルコニウムテトラ-n-プロポキシド (10.93 g)、チタンテトライソプロポキド (5.50 g)、酢酸鉛三水和物 (16.69 g) および、イソプロピルアルコール (100 ml) の均一分散物に C60 の飽和トルエン溶液 (150 ml)、ジエタノールアミン (50 ml)、及び酢酸 (100 ml) を加え、複合体前駆分散液を調製した。シリコン基板上にディップコートし、大気中にて 50 °C / 分の昇温速度にて 25 °C より 10 分加熱し、その後 525 °C の定温にて 10 分加熱処理し、複合体膜を得た。このコンポジットは 90 % と狭い -6 dB 帯域幅を有しており、 $d_{33}$  は  $46 \text{ pC/N}$  と低い圧電性を与え、純粋 PZT の圧電性を大きく下回る結果であった。この圧電体を分散型エックス線分光装置を備えた超低加速電圧走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径が 350 nm で、260 ~ 3000 nm のサイズの炭素が分散していた。この圧電体を用いた超音波トランスデューサーを医療用超音波診断装置に接続し、ファントムを走査したところ、送信超音波周波数 4 MHz、ターゲット深度 10 cm からのエコーを受信し 4 mm の荒い空間分解能を有する画像を得た。

## 【0100】

以上の各種実施例において得た本発明の圧電体は、それぞれの圧電定数  $d_{33}$  と -6 dB 帯域幅の値さらには超音波トランスデューサーに利用した場合に観測される超音波エコーの検出感度の高さと可使周波数帯域の広さから、上記比較例及び従来公知の圧電体より優れていることは明白である。したがって、本発明の圧電体は、センサー、アクチュエーター、超音波トランスデューサー、またそれを用いた医療用超音波診断装置や非破壊超音波検査装置などに好適に用いることができる。

## 【符号の説明】

## 【0101】

1 音波

2 電気信号

S 医療用超音波診断装置

S1 医療用超音波診断装置の本体

S2 超音波探触子

S3 操作入力部

10

20

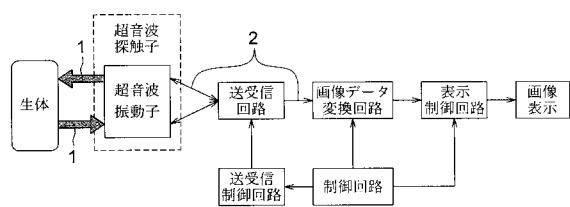
30

40

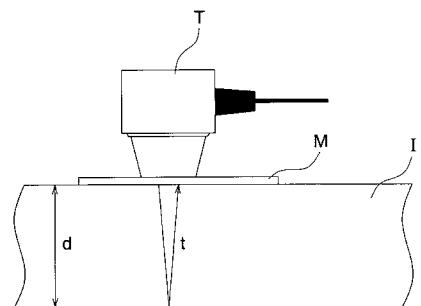
50

## S 4 表示部

【図1】



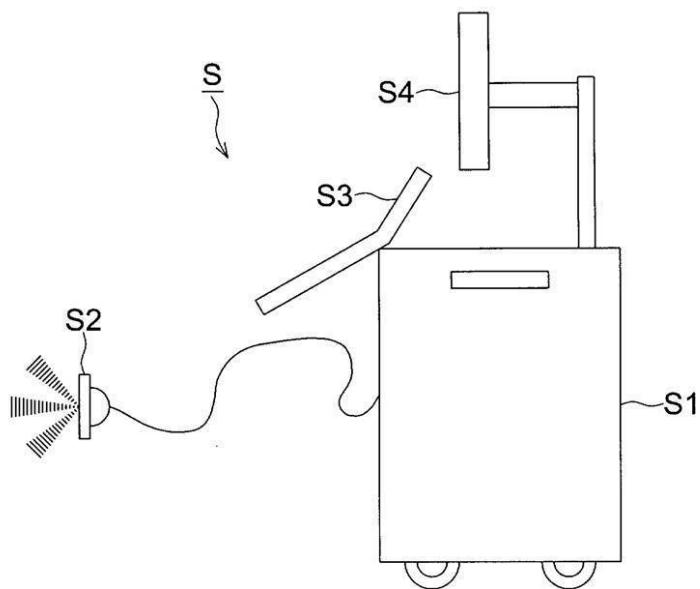
【図3】



$$d = \frac{1}{2} \times c \times t$$

$$\left( \begin{array}{l} d: \text{厚さ} \\ c: \text{音速} \\ t: \text{伝播時間} \end{array} \right)$$

【図2】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
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 5 0 2
C 0 1 G 21/16 (2006.01)	C 0 1 G 21/16

(56)参考文献 特開2000-272964 (JP, A)  
特開平05-254955 (JP, A)  
特開2000-109063 (JP, A)  
特開2002-246670 (JP, A)  
特開2006-269391 (JP, A)  
特開平06-125120 (JP, A)  
国際公開第2008/015917 (WO, A1)

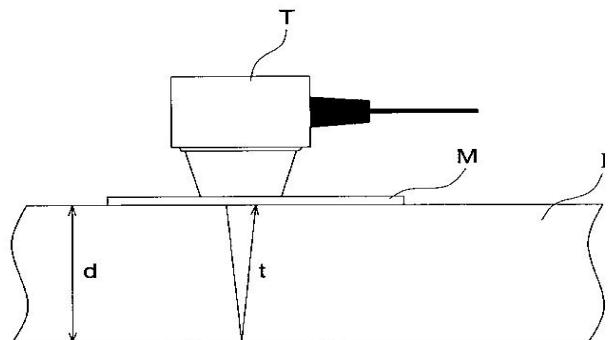
## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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 4 B 3 5 / 4 9		
G 0 1 N 2 9 / 2 4		
C 0 1 G 2 1 / 1 6		

专利名称(译)	压电体，超声换能器，医用超声诊断仪和无损超声检查仪		
公开(公告)号	<a href="#">JP5500173B2</a>	公开(公告)日	2014-05-21
申请号	JP2011523572	申请日	2010-03-02
[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	大久保毅		
发明人	大久保毅		
IPC分类号	H01L41/18 H01L41/09 H01L41/113 H01L41/37 C04B35/49 A61B8/00 G01N29/24 C01G21/16 H01L41/39 H01L41/45		
CPC分类号	A61B8/00 A61B8/4405 B82Y30/00 C04B35/472 C04B35/491 C04B35/6264 C04B35/63416 C04B35/6342 C04B35/6344 C04B35/803 C04B2235/3206 C04B2235/3251 C04B2235/3255 C04B2235/3284 C04B2235/422 C04B2235/441 C04B2235/449 C04B2235/526 C04B2235/5264 C04B2235/5288 C04B2235/652 C04B2235/6582 C04B2235/80 H01L41/183 H01L41/1875 H01L41/37		
FI分类号	H01L41/18 H01L41/09 H01L41/113 H01L41/37 C04B35/49.Z A61B8/00 G01N29/24.502 C01G21/16		
优先权	2009171029 2009-07-22 JP 2009186407 2009-08-11 JP		
其他公开文献	JPWO2011010484A1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

它是一种压电材料，可适用于传感器，致动器，超声波换能器等，并具有宽带和改进的压电特性，并由下列通式 ( a ) 表示。 b ) 包含石墨烯结构的复合物，所述石墨烯结构包含平均粒径为200nm或更小的团聚颗粒和钙钛矿结构。通式G2MX4 ( 在所述通式中，G是有机鎵，M是IV族元素和过渡金属中的任何一种，X代表Cl，Br，I中的任何一种。 )



$$d = 1/2 \times c \times t$$

$$\left( \begin{array}{l} d : \text{厚さ} \\ c : \text{音速} \\ t : \text{伝播時間} \end{array} \right)$$