



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107405649 B

(45) 授权公告日 2021.06.01

(21) 申请号 201680013307.2

(72) 发明人 L · J · A · M · 贝克尔斯

(22) 申请日 2016.02.25

F · J · G · 哈肯斯 P · 迪克森

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107405649 A

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

(43) 申请公布日 2017.11.28

72002

(30) 优先权数据

代理人 王英 刘炳胜

15157280.7 2015.03.03 EP

(51) Int.CI.

B06B 1/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.01

(56) 对比文件

CN 104226577 A, 2014.12.24

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 101513352 A, 2009.08.26

PCT/EP2016/053899 2016.02.25

CN 1483557 A, 2004.03.24

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2004236223 A1, 2004.11.25

W02016/139103 EN 2016.09.09

CN 101513352 A, 2009.08.26

(73) 专利权人 皇家飞利浦有限公司

审查员 郑志伟

地址 荷兰艾恩德霍芬

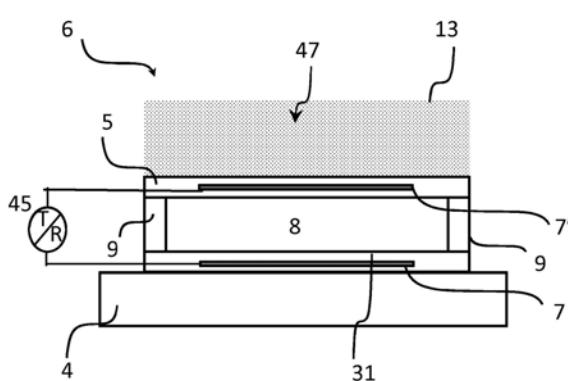
权利要求书2页 说明书12页 附图8页

(54) 发明名称

一种包括声学窗口层的CMUT阵列

(57) 摘要

一种用于声波传输的超声阵列，其包括至少一个电容式微机械超声换能器(CMUT)单元，其中，所述CMUT单元包括：基底(4)，其具有第一电极(7)；单元膜(5)，其具有第二电极(7')，所述第二电极与第一电极相对，在其之间具有腔体(8)，其中，所述膜被布置为在所述单元激活时进行振动；以及声学窗口层(13)，其叠加在所述单元膜上并且具有外部表面以及与所述单元膜相对的内部表面；所述声学窗口层与所述单元膜直接接触并且包括包含抗氧化剂分子和聚合物材料的第一层，其中，所述聚合物材料包含氢原子和碳原子并且具有等于或小于0.95g/cm³的密度和等于或大于1.4MRayl的声阻抗。所述超声阵列可以还包括至少一个驱动电路，所述至少一个驱动电路耦合到所述单元并且适于(a)通过在所述至少一个CMUT单元的所述第一电极和所述第二电极上施加直流电压来使所述膜进入塌陷状态，在所述塌陷状态中，所述膜在中心部分被塌陷到所述基底上，并且(b)通过在所述至少一个所述CMUT单元的所述第一电极和所述第二电极上施加具有CMUT工作频率的交流电压来激活所述CMUT单元。该声学窗口层在利用所述基于CMUT的阵列的应用中提供了经改进的声学性能，诸如宽带宽和低衰减，特别是在塌陷操作模式中。



1. 一种用于声波传输的超声阵列, 其包括至少一个电容式微机械超声换能器CMUT单元(6), 其中, 所述CMUT单元包括: 基底(4); 第一电极(7); 单元膜(5), 其与所述基底(4)相对并且具有第二电极(7'), 所述第二电极与所述第一电极相对, 在其之间具有腔体(8), 其中, 所述膜被布置为在所述单元激活时进行振动; 以及

声学窗口层(13), 其叠加到所述单元膜并且具有外部表面以及与所述单元膜(5)相对的内部表面;

其特征在于,

所述声学窗口层(13)与所述单元膜(5)直接接触并且包括第一层, 所述第一层包括抗氧化剂的分子和聚合物材料(47), 其中, 所述聚合物材料含有氢原子和碳原子, 所述第一层具有等于或小于0.95 g/cm³的密度和等于或大于1.4 MRayl的声阻抗, 并且其中, 所述第一层具有低于50肖氏A的硬度。

2. 根据权利要求1所述的超声阵列, 其中, 所述聚合物材料是热固性弹性体。

3. 根据权利要求1所述的超声阵列, 其中, 抗氧化剂的所述分子是主抗氧化剂。

4. 根据权利要求2所述的超声阵列, 其中, 抗氧化剂的所述分子是主抗氧化剂。

5. 根据权利要求2所述的超声阵列, 其中, 所述热固性弹性体是聚丁二烯。

6. 根据权利要求5所述的超声阵列, 其中, 抗氧化剂的所述分子是主抗氧化剂。

7. 根据权利要求3、4或6中任一项所述的超声阵列, 其中, 抗氧化剂的所述分子是酚类稳定剂。

8. 根据权利要求3、4或6中任一项所述的超声阵列, 其中, 所述第一层中的抗氧化剂的所述分子的重量比为至多0.3%。

9. 根据权利要求8所述的超声阵列, 其中, 所述第一层中的抗氧化剂的所述分子的重量比为0.1%。

10. 根据权利要求7所述的超声阵列, 其中, 所述酚类稳定剂的每个分子具有耦合到受阻酚基团的烃链。

11. 根据权利要求1或5所述的超声阵列, 还包括: 至少一个驱动电路(45), 其耦合到所述单元并且适于: (a) 通过在所述至少一个CMUT单元的所述第一电极(7)和所述第二电极(7')上施加直流电压来使所述单元膜(5)进入塌陷状态, 在所述塌陷状态中, 所述膜塌陷到所述基底(4), 并且 (b) 通过在所述至少一个所述CMUT单元的所述第一电极和所述第二电极上施加具有CMUT工作频率的交流电压来激活所述CMUT单元。

12. 根据权利要求1所述的超声阵列, 其中, 所述声学窗口层还包括第二层(42), 所述第二层面向所述外部表面并且具有比所述第一层更大的硬度。

13. 根据权利要求12所述的超声阵列, 其中, 所述第一层与所述第二层之间的声阻抗差小于0.3 Mrayl。

14. 根据权利要求13所述的超声阵列, 其中, 所述第一层与所述第二层之间的所述声阻抗差小于0.1 Mrayl。

15. 一种用于制造超声阵列(20)的方法, 包括:

- 将具有抗氧化剂的聚合物材料(38)溶解(32)在溶剂中, 使得提供聚合物材料的液体混合物;

- 提供芯片, 所述芯片具有耦合到集成电路的至少一个CMUT单元;

- 将所述芯片浸渍在所述液体混合物中或者将所述液体混合物分散到所述芯片上,使得包括所述液体混合物的层与所述CMUT单元的膜直接接触而叠加到所述CMUT单元;

- 在足以从所述液体混合物中蒸发掉所述溶剂的温度处将所述层固化以获得具有低于50肖氏A的硬度的所述层,使得包括聚合物材料(47)的声学窗口层(13)被提供为叠加到所述CMUT单元。

16.一种用于制造根据权利要求10所述的超声阵列的方法,其中,所述聚合物材料,例如聚丁二烯,包含氢原子和碳原子并且具有等于或小于0.95 g/cm³的密度和等于或大于1.4 MRayl的声阻抗。

17.一种介入设备,其包括根据权利要求1至14中的任一项所述的超声阵列。

一种包括声学窗口层的CMUT阵列

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于声波传输的超声阵列，其包括至少一个电容式微机械超声换能器(CMUT)单元，其中，所述CMUT单元包括：基底；第一电极；单元膜，其与所述基底相对并且具有第二电极，所述第二电极与第一电极相对，在其之间具有腔体，其中，所述膜被布置为在所述单元激活时进行振动；以及声学窗口层，其叠加在所述单元膜上并且具有外部表面和与所述单元膜相对的内部表面。

[0002] 本发明还涉及一种这样的阵列的制造方法；以及一种包括这样的超声阵列的超声成像系统。

背景技术

[0003] 任何超声(成像)阵列的中心是超声换能器，超声换能器将电能转换为声能以及将其转换回去。半导体技术的最新进展带来电容式微机械超声换能器(CMUT)的发展。这些换能器被认为是代替常规的基于压电的超声换能器(PZT)的潜在的候选。CMUT换能器单元包括具有可移动机械部分(也被称为膜)的腔体和由所述腔体所分离的一对电极。在接收超声波时，超声波令膜移动或振动并且改变电极之间的可以被检测到的电容。由此，超声波被变换为对应的电信号。相反地，应用到电极的电信号令膜移动或振动，从而发射超声波。

[0004] CMUT的优点在于，其可以使用半导体制作工艺制造，并且因此可以更容易与专用集成电路(ASIC)集成；CMUT换能器相比传统PZT提供低成本、扩展的频率范围和更精细的声节距。

[0005] 固有地根据基于PZT的技术，具有CMUT的大多数常用的超声阵列具有选自被用于基于PZT的换能器的材料(诸如硅橡胶，例如RTV)的声学窗口或透镜材料。

[0006] 然而，电声转换的CMUT过程不同于PZT机制，其中，CMUT膜与被用于声学窗口或透镜的声学材料之间的相互作用可以降低换能器的声学性能。

[0007] US 2013/0301394 A1提出使用CMUT与声学窗口之间的耦合介质。介质材料的所提出的范例包含要么基于固体的材料，诸如塑料、橡胶、室温硫化硅(RTV)、干膜光刻胶；要么基于液体的材料，诸如油、凝胶。耦合介质材料的缺点是该耦合介质的建议的列表包含具有宽范围的声学性质的不同的材料，其经常示出针对传播的声波的强的衰减。特定介质材料的选择还将要求其对被应用到超声阵列的声学窗口层的调节。

[0008] 存在这样的需要：提供一种适于基于声波传输的基于CMUT的超声阵列的经改进的声学窗口层，其中，所述CMUT单元适于在以下两者中操作：常规和塌陷操作模式。

发明内容

[0009] 本发明的目标是提供一种包括在开篇段落中所阐述的那种类型的至少一个电容式微机械超声换能器(CMUT)单元的超声阵列，其提供经改进的声波传播。

[0010] 根据本发明，该目的是通过提供与单元膜直接接触并包括包含抗氧化剂分子和聚合物材料的第一层的声学窗口层来实现的，其中，所述聚合物包括氢原子和碳原子并且具

有等于或小于 0.95g/cm^3 的密度和等于或大于 1.4MRayl 的声阻抗。

[0011] 已经发现,通过硫化获得的传统的填充硅橡胶(也称为室温固化橡胶或RTV)声透镜材料,其易于塑形就位并通过模制成形为期望的形状,而被使得与CMUT阵列接触,除了正常的频率相关的衰减之外,还引入CMUT阵列中的额外的声学损失。该损耗表现在2dB的衰减增加和高达4MHz的中心频率的下移。已经发现,仅包含氢原子和碳原子的聚合物材料对于适用于医学超声波的宽范围的声波频率而言,对于通过其的声能可能表现出小于1.5dB的每毫米声学损耗,例如在2MHz与25MHz之间。本发明的区别特征在于,所述第一层额外地包括抗氧化剂的分子,其防止所述聚合物层随时间进一步交联(氧化)。因此,所述抗氧化剂保持聚合物材料的性质(例如硬度值)在时间上是恒定的。只含有碳原子和氢原子并且具有等于或低于 0.95g/cm^3 的密度和与等于或大于 1.4MRayl 的声阻抗的聚合物材料,放置为与单元膜直接接触,提供了声学窗口层到CMUT单元的膜的改进的耦合。因此,不要求所述声学窗口与所述CMUT阵列之间的额外耦合介质。

[0012] 在本发明的实施例中,所述聚合物材料包括热固性弹性体。

[0013] 仅包含氢原子和碳原子的所述热固性橡胶(还被称为热固性弹性体)具有相对低密度并且在未硫化状态中具有小于50肖氏A的硬度值(对于弹性体典型的)。这些属性与低声波衰减相结合可以对经改进的CMUT振动膜与声学窗口层的声耦合提供有益的作用。此外,弹性体的声阻抗值更接近组织的阻抗,这可能导致声学窗口层与组织之间更好的声阻抗匹配。

[0014] 在本发明的又一实施例中,所述热固性弹性体是聚丁二烯。

[0015] 聚丁二烯属于不包含除氢和碳(碳氢化合物)之外的其他原子类型的热固性橡胶(弹性体)。该材料是表现出对传播声能的最低衰减效果的材料中的一种材料。此外,聚丁二烯材料针对所述传播声学信号提供3dB点处的大约140%的大带宽。抗氧化剂分子将包含聚丁二烯的第一层的硬度保持在约5肖氏硬度,远低于50肖氏硬度。声学窗口层与CMUT膜的声耦合提供了振动(移动)部分的机械性能的最佳保存,并产生最佳的声能传播。

[0016] 在本发明的另一实施例中,所述热固性弹性体是共聚物(诸如丁基橡胶)。

[0017] 包括两个单体的共聚物通过继承来自所述单体中的一个(诸如异戊二烯)的有益声学性质中的一些而提供了针对所述声学层的衰减和硬度调节的进一步的可能性。特别地,丁基橡胶是异丁烯-异戊二烯共聚物,并且示出低至40肖氏A的硬度。

[0018] 在另一个实施例中,抗氧化剂的分子是酚类稳定剂(phenolic stabilizer),其中,所述酚类稳定剂的每个分子具有耦合到受阻酚基团(hindered phenol group)的烃链。

[0019] 酚类稳定剂分子的烃链改善了抗氧化剂与聚合物材料(如聚丁二烯)的混合,而形成分子头部的受阻酚基团用作氢供体,从而缓冲来自外部的氧气。

[0020] 在另一个实施例中,所述第一层中抗氧化剂分子的重量比至多0.3%,优选为0.1%。

[0021] 这些浓度范围保持所述聚合物层的声学性质不变,同时高效地防止所述层免受由对所述大气的曝露引起的其氧化。

[0022] 在本发明的另一个实施例中,所述超声阵列还包括至少一个驱动电路,所述至少一个驱动电路耦合到所述单元并且适于(a)通过在所述至少一个CMUT单元的所述第一电极和所述第二电极上施加直流电压来使所述膜进入塌陷状态,在所述塌陷状态中,所述膜被

塌陷到所述基底上，并且 (b) 通过在所述至少一个所述CMUT单元的所述第一电极和所述第二电极上施加具有CMUT工作频率的交流电压来激活所述CMUT单元。

[0023] 包含碳原子和氢原子并且具有等于或低于 0.95g/cm^3 的密度和等于或大于 1.4MRayl 的声阻抗的聚合物材料的声学窗口层的益处对于适于在塌陷模式下操作的、具有驱动电路的CMUT阵列尤其显著。在这种模式中，单元膜的中心部分与基底接触，这导致与常规操作模式相比最大的膜位移。这对声学窗口层性质施加了更严格的要求，以提供在塌陷模式下工作的CMUT换能器的改进的声耦合。声学窗口层可能需要采取其内表面到膜的位移。聚合物材料的相对较低的密度与其较低的硬度(低于60肖氏A，优选低于50肖氏A)相组合可以提供声学窗口层和适于振动的CMUT膜之间改进的声学接触。另外，该聚合物材料的低声波衰减可以提供贯穿声学层的波的经改进的转变。

[0024] 在本发明的另一实施例中，超声阵列具有高于80%的分数带宽，优选地高于100%。

[0025] 由声学窗口层的第一层覆盖的超声阵列为声波传播提供了最佳条件，其中，所述第一层与所述单元膜直接接触，并且包括抗氧化剂分子和聚合物材料，所述聚合物材料仅含有碳原子和氢原子并具有等于或低于 0.95g/cm^3 的密度和等于或大于 1.4MRayl 的声阻抗。因此，与常规声学层相比，本发明的超声阵列归因于本发明的声学窗口层的经改进的声学性质(随时间稳定)而具有超宽带宽。这为超声CMUT阵列提供了额外的优点，能够在可变的超声频率(例如在2MHz至30MHz之间)下操作。

[0026] 在本发明的另一个实施方案中，所述聚合物材料还包括嵌入其中的颗粒用于声阻抗调节。

[0027] 引入嵌入到该聚合物材料中的颗粒(优选地绝缘的)提供了增加声学层的总阻抗的可能性，使其更接近于约 1.6MRayl 值的超声处理的组织阻抗值。由于所述聚合物层展示这样的低声能损耗(衰减)的事实，因而由嵌入的颗粒引起的可能额外声学损耗可以足够低以便影响通过所述声学窗口层的所述声波传播的质量。当声学窗口层的第一层包含具有嵌入的绝缘颗粒的聚合物材料时，提供了声学窗口层到CMUT单元的膜的直接声耦合。因此，不要求所述声学窗口与所述CMUT阵列之间的额外耦合介质。而且，等于或大于 1.5MRayl 的声阻抗更接近与超声处理的组织的阻抗相匹配。另外，由于所述聚合物层材料的相对低密度和相对高声阻抗的事实，与例如硅橡胶相比较，基于所述第一层的所述总重量，相对较小的重量百分比的所述颗粒(被嵌入在所述聚合物层中)可能需要针对所述另一声阻抗调节被添加。

[0028] 在本发明的实施例中，所述声学窗口层还包括面对所述外表面并且具有比所述第一层更大的硬度的第二层。

[0029] 额外的第二层，例如聚甲基戊烯，比第一层相对更硬，可以针对环境对外部表面侧的影响为声学窗口层提供改进的化学稳定性。

[0030] 再者，在本发明的另一实施例中，所述第一层与所述第二层之间的声阻抗差小于 0.3MRayl ，优选地小于 0.1MRayl 。

[0031] 该条件使所述第一层与第二层之间的声阻抗失配最小化，使得声波传播通过所述声学窗口层不经历所述两个层的所述边界处的显著的后向散射。

[0032] 再者，在本发明的另一实施例中，一种用于制造超声阵列的方法，包括：将聚合物

材料溶解在溶剂中,使得提供聚合物材料和抗氧化剂分子的液体混合物;提供芯片,所述芯片具有耦合到集成电路的至少一个CMUT单元;将所述芯片浸渍在所述液体混合物中或者将所述液体混合物分散在所述芯片上,使得包含液体混合物的层覆盖所述CMUT单元;在足以蒸发来自所述液体混合物的所述溶剂的温度处将所述层固化,使得包括聚合物材料的声学窗口层被提供为叠加在所述CMUT单元上。

[0033] 该新颖方法可以基于该聚合物材料按比例增加到所述声学窗口层的工业生产。而且,其允许利用通过所述浸渍技术耦合到集成电路的CMUT单元来创建芯片上的所述声学窗口材料(具有随时间稳定的性质)的均匀层。浸渍或分配技术可以有益地用于不同的芯片尺寸,包括CMUT与集成电路的结合的不同方式,例如引线接合,其中,涂覆有常用制造方法的常用声学窗口材料不能提供具有组织匹配的声阻抗和最小化声学损失的均匀声学层。

[0034] 在该方法的另一个实施例中,所述聚合物材料(例如聚丁二烯)包含氢原子和碳原子并且具有等于或小于 0.95g/cm^3 的密度和等于或大于 1.4MRayl 的声阻抗。

[0035] 丁二烯的低衰减特性与通过将嵌入到其中的(优选地绝缘的)颗粒添加到液体混合物中来增加层的声阻抗可能性的降低了整个阵列中对声学窗口层厚度的严格要求。这提供了一种用于超声阵列制造的快速和简单的方法。

[0036] 参考本文下文中所描述的实施例,本发明的这些和其他方面将是显而易见的并且得以阐述。

附图说明

[0037] 在附图中:

[0038] 图1示意性地和示例性地示出了包括声学窗口层的超声波阵列的CMUT单元的侧视图,所述声学窗口层具有包含抗氧化剂分子和聚合物材料的第一层;

[0039] 图2示意性地和示例性地示出了超声阵列的CMUT单元的侧视图,其包括具有第一层和面向外部表面侧的第二层的声学窗口层,并且包括耐用层;

[0040] 图3是表示参考声学信号的曲线图;

[0041] 图4示出了包括至少一个CMUT单元的超声阵列和具有包括聚丁二烯的第一层的声学窗口层的归一化输出压力;

[0042] 图5示出了包括至少一个CMUT单元和具有包括聚丁二烯的第一层和包括聚甲基戊烯的第二层的声学窗口层的超声阵列的归一化输出压力;

[0043] 图6是比较针对不同声学窗口材料通过其的声能的每毫米声学损耗(以dB为单位)的声学频率依赖性的曲线图;

[0044] 图7示意性地图示了根据本发明的用于制造超声阵列的方法;

[0045] 图8示出了声学窗口层沉积之前(a)和之后(b)的包括超声阵列以及接合接线的芯片的照片;

[0046] 图9示出了超声成像系统的实施例的示意图;

[0047] 图10示意性地并且示范性地示出了在塌陷模式中操作并且声学地耦合到声学窗口层的CMUT单元的侧视图;

[0048] 图11a-11d图示了塌陷模式CMUT操作的原理;

[0049] 图12图示了作为时间和深度的函数的返回回波(超声)信号的频率变化;

[0050] 图13图示了用于对图12中所示的返回回波信号的变化的频率进行响应的直流偏置电压的变化。

具体实施方式

[0051] 图1以截面图示意性并且示范性地示出了根据本发明的CMUT单元。这样的CMUT单元典型地在诸如硅晶片的基底4上制造。超声系统的超声阵列可以包括一个或多个CMUT单元6。CMUT单元可以要么个体地要么彼此组合地激活。个体的单元可以具有圆形、矩形、六边形或其他边缘形状。

[0052] 每个CMUT单元至少具有由腔体8所分离的一对电极7'和7。腔体8被形成在由基底4的顶面所形成的悬置在单元底面31上的膜5之间。膜5可以由氮化硅制成并且适于移动或振动。其可以通过多个支撑部分9(在图1中,示出了两个支撑部分9)悬置在单元底面31(或基底)上。电极7、7'由诸如金属的导电材料制成。底部电极7可以嵌入在单元31的底面中,而顶部电极7'可以嵌入在膜5中。电极7和7'还可以沉积在单元底面31或者膜5上作为附加层。底部电极7通常在其面向腔体的表面上与附加层(未绘制)绝缘。该绝缘层可以包括氧化物-氮化物-氧化物(ONO)介电层、氧化硅层、铝或氧化铪层中的任何一种或其组合。所述绝缘层可以形成于底部电极7之上并且在膜电极7'之下。所述ONO介电层有利地减少了电极上的电荷积聚,电荷积聚导致设备不稳定性和声输出压力中的漂移和减少。支持部分9可以由诸如二氧化硅或氮化硅的绝缘材料制成。腔体8可以是要么空气或气体填充的要么全部或部分排空的。由腔体8所分离的两个电极7和7'表示电容。通过耦合到电极7和7'的驱动电路来应用电信号引起膜5的机械运动/振动,其导致电容的改变并且可以通过与CMUT换能器集成电路相关联而操纵。驱动电路45可以被实现为集成电路的集成部分。驱动电路45通常包括交流信号和直流电压源并且与这些源电路相关联。

[0053] 根据本发明的原理,CMUT单元的膜5声耦合到叠加在单元膜上的声学窗口层13,并且具有与单元膜相对的内部表面以及定位在所述内部表面的相对方向上的外部表面。外部表面可以是面向患者或目标的侧,其可以是超声检查的对象。声学窗口层包括抗氧化剂和包含聚合物材料47的第一层。根据本发明,所述聚合物材料包含氢原子和碳原子并且具有等于或小于 0.95g/cm^3 的密度和等于或大于 1.4MRayl 的声阻抗。具体而言,适合的材料可以选自热固性橡胶(弹性体)。

[0054] 由于聚合物材料对氢原子和碳原子的有限含量,因而材料的密度与其他聚合物材料(特别是橡胶)相比较是相对低的。

[0055] 弹性体通常具有“打结的”分子链的宽网状交联的特征。该类型的交联意味着材料具有高水平的尺寸稳定性但是仍然是弹性地可延展的。通过施加载荷(例如拉力载荷),链变得拉伸,但是在移除载荷之后,它们再次放松。未固化弹性体的典型硬度小于由测硬度器(A标度)所测量的50肖氏A。一般而言,固化的(烧结的)弹性体展示比50肖氏A更高的硬度。为了保持硬度小于50肖氏A,包括弹性体的层可以欠固化(溶剂未完全地蒸发,如在步骤中所描述的);另外,为了保持弹性体在来自大气的氧气的暴露下免于随时间氧化,抗氧化剂分子也被添加到第一层。这将在下文中详细讨论。

[0056] 弹性体还可以是热固性的,热固性材料的单独分子链的特征在于三维紧密地网状不可逆的交联。热固性弹性体在弹性体中是化学并且机械更稳定的,而且与不可熔的“纯”

弹性体相比,热固性弹性体可以与热塑性塑料类似地处理。

[0057] 在表1中列出了含有氢原子和碳原子并具有等于或低于 0.95g/cm^3 (特别是在 0.85g/cm^3 与 0.95g/cm^3 之间)的密度的合适的热固性弹性体。化学式表示被用于聚合物链形成的单体。例如,聚丁二烯和丁基橡胶的初始聚合物链包括链烯(还被称为烯烃)。在热固性制造的交联过程期间,聚合链的许多双碳-碳键被打开以形成链间键的网络(交联)。

热固性 弹性体	化学式	在 25°C 下的 密度 (g/cm^3)
聚丁二烯	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	0.9-0.95
丁基 (异丁烯-异戊 二烯共聚物)	$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}} \right]_x \left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_y$	约 0.92
乙丙 (EPM/EPDM)	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_x \left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}} \right]_y + \text{EPDM 中的二烯单体}$	0.85-0.87
异戊二烯 (合成顺聚异戊 间二烯)	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{CH}_2 \right]_n$	0.91-0.92
天然	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{CH}_2 \right]_n$	0.91-0.93

[0058] 表1含有氢原子和碳原子并且在25摄氏度的温度下具有等于或低于 0.95g/cm^3 的密度的热固性弹性体的范例。

[0060] 取决于应用,可以选择具有不同的硬度的热固性弹性体。未固化的聚丁二烯橡胶的具有低于50肖氏A的硬度,而丁基橡胶,该聚合物链包括两种单体:异丁烯和异戊二烯,可以示出低至40肖氏A的硬度值。为了降低硬度,可以将脂肪酸加入到弹性体材料的液体混合物中。这将在下文中详细讨论。

[0061] 具有根据本发明的性质的聚合物材料示出为具有针对频率范围在从1MHz至20MHz的其的声波的可观的较低衰减(以dB每毫米为单位测量的声能损失)。图6示出了针对不同的声学窗口材料,通过其的声能的衰减的声频依赖性。符号指示测量的数据并且线指示模拟的相关性。所呈现的材料示出随着频率的增加衰减值的稳定增加。对于常用的填充硅橡胶(RTV-560,曲线81)观察到最高的衰减,其随着频率显著增加。衰减在7MHz周围的频率处

到达几乎5dB/mm。对于聚丁二烯(曲线85)观察到最小的衰减,其在低于5MHz的频率下示出低于0.5dB/mm的衰减,并且在低于10MHz的频率下衰减为1dB/mm。如将进一步描述的,即使引入嵌入到聚丁二烯材料中的绝缘颗粒也不会显著增加层的衰减。曲线84显示,以其总重量的20%嵌入ZrO₂颗粒的聚丁二烯层的衰减在低于5MHz的频率下保持低于1dB/mm,在低于10MHz的频率下保持在2dB/mm。为了比较,聚甲基戊烯材料(Mitsui商标TPX,曲线83)示出聚丁二烯与RTV之间的衰减大约从2MHz处的0.5dB/mm变化直到10MHz处的3dB/mm。已经示出,为了保持第一层的声学性质恒定(防止其进一步硬化),抗氧化剂分子被添加到第一层。第一层中的抗氧化剂的分子的重量比优选地是至多0.3%或更好地大约0.1%。

[0062] 根据本发明的原理,通过包括聚合物材料47(诸如聚丁二烯)的声学窗口层13的声波传输的报告改进(较低的衰减)可以归因于与PZT相比较CMUT中的电声转换的不同的机制。基于PZT的换能器通常具有平行六面体形状,其中,其表面中的至少一个适于在声波的传输期间以类似活塞的运动振动。振动(活动)表面的位移贯穿表面是均匀的。

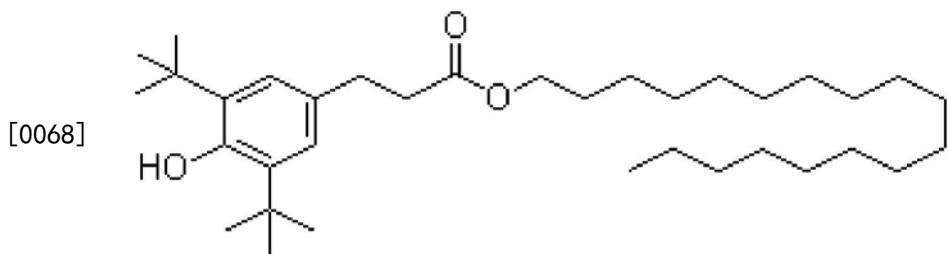
[0063] 相反,CMUT的振动膜遍及膜区域(表面)具有不同的位移。在常规操作模式中,膜的位移在CMUT单元的中心部分中是最高的并且在膜的周边处最低的。在如图10中所示的操作的塌陷模式中,CMUT单元6的膜5部分地接触单元底面31,其导致与常规操作模式相比较最大的膜位移(D)。在CMUT操作期间,膜1的中心部分可以通过应用塌陷直流电压值与单元底面31接触(塌陷)(直流电压由驱动电路45供电)。由驱动电路45供应的所施加的交流信号电压使得膜43(被定位在膜的周边处的)悬置部分在电极7与7'之间的施加的电信号下以幅度d移动/振动。从技术角度来看,具有塌陷膜的CMUT原则上可以以任何常规方式制造,包括为CMUT提供膜并应用不同的手段,例如电(偏压)或压力,以使膜到达塌陷状态。在塌陷操作模式中,膜的中心部分的位移D是固定的,而膜的悬置部分随着幅度d振动,其是由所施加的交流电压信号来确定的。

[0064] 膜的振动部分的位移中的振动对声学窗口层性质施加不同的要求以便提供操作CMUT换能器的经改进的声学耦合。声学窗口层可能需要采取其内表面到膜的位移。聚合材料47的单体(优选热固性弹性体)的相对较轻的分子量与材料的相对较低的硬度(低于60肖氏A,优选低于50肖氏A)相组合可以提供声学窗口层13与CMUT膜之间的改善的声学接触以适于振动。另外,该聚合物材料的低声波衰减可以提供贯穿声学层13的波的经改进的转变。

[0065] 已经发现,在缺少抗氧化剂分子的情况下,包括聚丁二烯的声学层由于归因于其氧化的老化而引起聚合物材料的硬度的增加。在于CMUT阵列接触的声学层的硬度增加大于60肖氏时,层声学传输性质(针对CMUT阵列)被显著降低。不希望声学材料的性质随着时间而变化,而且更加不希望得到具有不合适的声波传输的声学窗口层。

[0066] 根据本发明,抗氧化剂分子被添加到所述聚丁二烯层。例如,可以使用酚类稳定剂的分子。酚类稳定剂是充当所述聚合物层中的氢供体的主要抗氧化剂。其与过氧自由基反应以形成氢过氧化物并且防止从聚合物骨架提取氢。

[0067] 在本实施例中,空间位阻酚与未固化的聚丁二烯层一起使用。该抗氧化剂(BASF商标Irganox 1076)的分子具有耦合到受阻苯基(头)的烃链(或尾)。



[0069] 酚类主抗氧化剂:Irganox 1076

[0070] 酚类稳定剂分子的烃链改善了抗氧化剂与聚合物材料(如聚丁二烯)的混合,而形成分子头部的受阻酚基团用作氢供体,从而缓冲来自外部的氧气。

[0071] 在图2中图示了本发明的另一实施例。声学窗口层13还可以具有第二层,所述第二层包括被定位在外部表面侧的耐久外部层42。被定位于外部表面的耐久外部层可以满足声学窗口层13的不同的机械和/或化学特性。例如,取决于超声换能器的目的,可以在第二层中使用以下材料:具有与聚合物材料47(具有不同的摩擦系数的材料)的不同的耐磨性的材料。为了改进声学窗口的化学稳定性,第二层可以具有热塑性塑料聚合物(诸如聚甲基戊烯)的层;并且为了提供聚酯薄膜的防水层,聚乙烯和/或聚对二甲苯可以被引入到第二层中。

[0072] 为了改变声学窗口层13的总硬度,可以选择聚烯烃热塑性弹性体的额外的层。例如,共聚物具有乙烯和阿尔法烯烃(诸如辛烷或丁烷)的单体。热塑性弹性体(TPE),有时称为热塑性橡胶,是一类共聚物或者聚合物的物理混合物(通常是塑料和橡胶),其包括具有热塑性和弹性属性两者的材料。

[0073] 本领域技术人员应当理解,提供具有改善的生物相容性或弹性性质的声学窗口层的附加层可被引入到声学窗口13中。

[0074] 图3图示了由阵列的CMUT单元通过声学窗口层所传送的参考声学信号。图4示出了利用第二层5微米厚的聚对二甲苯密封的30微米厚的聚丁二烯层覆盖的阵列的归一化输出压力63。从图4中可以看出,聚丁二烯层提供了对于声学窗口优异的声学特性,即超宽带宽和高灵敏度。水平线61与阵列的输出压力曲线63的交点62在3dB的信号衰减处提供约5MHz的下截止频率(f_1)和约27MHz的上截止频率(f_2)。因此,阵列的带宽是大约140%。注意,对被计算为以下项的百分比值的分数带宽(FBW%)进行参考:

$$\text{FBW} = 2 \cdot (f_2 - f_1) / (f_2 + f_1)$$

[0076] 该阵列的相对灵敏度是大约4MPa每100V所施加的交流信号。相对灵敏度以下列方式确定,对于施加到CMUT电极7、7'(例如20V)之间的每个给定的交流信号,测量输出压力,然后归一化到在100V下实现的输出压力。

[0077] 图5示出了利用第二层TPX材料密封的60微米厚的聚丁二烯层覆盖的阵列的归一化输出压力64,其中,TPX层是0.2毫米厚并且利用聚氨酯的第三层被胶合到聚丁二烯的第一层。

[0078] 水平线65与阵列的输出压力曲线64的交点66在3dB信号衰减处提供约5MHz的下截止频率(f_1)和约23MHz的上截止频率(f_2)。因此,阵列的带宽是大约130%。即使引入比与CMUT膜相接的第一层聚丁二烯更厚的耐久材料层也不显著地降低阵列的超宽带宽。该实施例中的阵列的灵敏度是大约3MPa每100V。TPX材料的额外优点是其化学稳定性(特别地针对

医学应用中的常用的清洁剂) 和机械阻力。

[0079] 包含氢原子和碳原子并且具有等于或小于 0.95g/cm^3 的密度的聚合物层(特别地热固性弹性体)可以展示低的声能损耗(衰减)和适合的声阻抗优化。

[0080] 声阻抗(Z)被定义为声能(或波)在介质中的声传播速度(v)与该介质的密度(ρ)的乘积:

$$[0081] Z = \rho * V.$$

[0082] 这些聚合物材料可以具有大于 1.4MRayl 的声阻抗值,其更接近于大约 1.6MRayl 的软组织的阻抗。为了最小化超声阵列与超声波组织之间的阻抗失配,可能期望增加包括聚合物层的声学窗口材料的声阻抗值。这可以通过将诸如颗粒41(优选地绝缘的)的填充物添加到聚合物层47中来实现。将颗粒引入聚合物层中增加了第一层的总密度。已经发现,由嵌入的绝缘颗粒引起的额外的声学损失足够低,并且不会显著影响通过聚合物层传播的声波的质量。

[0083] 作为示例,表2示出了通过引入平均直径为约2.5微米并采取占第一层的总重量的固定百分比的二氧化锆(ZrO_2)绝缘颗粒而测量的聚丁二烯层的声学性质的变化。

[0084]	% ZrO_2	密度 (g/cm^3)	速度 (mm / 微秒)	阻抗 (MRayl)	衰减 @7 MHz (dB/mm)
	0	0.906	1.570	1.423	0.55
	4%	0.937	1.553	1.455	0.75
	8%	0.972	1.532	1.489	0.87
	16%	1.0405	1.503	1.564	1.05
	20%	1.0855	1.469	1.5945	1.25

[0085] 表2基于聚丁二烯层的总重量,随着 ZrO_2 颗粒重量百分比的增加,密度,声波速度,声阻抗和衰减的变化(在7MHz的频率下)。

[0086] 从表中可以看出,随着包含聚丁二烯的第一层的总密度增加,该层的声阻抗可以被调谐向更高的值,例如更接近于组织的声阻抗,而该层的衰减仍然保持在1.5dB/mm之下,即使对于由绝缘颗粒(ZrO_2)占据的其重量的20%的层也是如此。

[0087] 当包含抗氧化剂分子和具有聚合物材料(其包括氢原子和碳原子并且具有等于或高于 0.90g/cm^3 的密度和等于或大于1.5MHz的声阻抗)的声学窗口层的第一层时,提供了声学窗口层到CMUT单元的膜的直接声耦合。因此,不要求所述声学窗口与所述CMUT阵列之间的额外耦合介质。

[0088] 包含氢原子和碳原子并且具有等于或小于 0.95g/cm^3 的密度和等于或大于 1.4MRayl (优选地 1.5MRayl)的声阻抗的聚合物材料的额外优点在于,与超声中的常用的基于硅的橡胶(具有大约 $1.1\text{-}1.2\text{MRayl}$ 的典型声学阻抗值)相比较,这些聚合物材料(特别地聚丁二烯)拥有更高的声阻抗。因此,为了将聚合物层47的声阻抗调谐到组织的阻抗,与填充的硅树脂相比较,可以在该聚合物材料中使用相对更少量的装填物。由于将绝缘颗粒引

入到层平均增加其硬度,因而应用具有更高的声阻抗的这些聚合物材料为声学窗口层13提供在填充之后相对更小的改变的硬度(保持小于60肖氏A,优选地小于50肖氏A)和与填充硅树脂相比较显著更低的衰减(优选地小于1.5dB/mm或2dB/mm)。为了使填充的硅的声阻抗更接近于软组织的阻抗(即,从1.1MRayl到1.6MRayl),要求更大量的填充物颗粒。颗粒的该引入引入了显著的衰减并且增加了填充硅层的硬度。

[0089] 声学窗口层到CMUT单元的膜的最佳声学耦合可以由以下各项的组合来提供:具有大于1.4MRayl的低衰减和声学阻抗的未固化的聚合物材料,所述材料是随时间抗氧化的(老化或劣化);并且具有引入了嵌入的绝缘颗粒的第一层的相对恒定硬度。

[0090] 应用包括根据本发明的第一层的声学窗口层的优点针对使用在塌陷模式中操作的CMUT单元的换能器阵列变得更加显著。操作的塌陷模式允许在各种各样的声波频率中操作超声阵列,其可以通过改变被施加到CMUT电极的直流偏置电压变化进行调谐。因此,与常规(非破坏)CMUT操作模式相比较,施加了对声学窗口层带宽的更高的要求。针对由根据本发明的原理的声学窗口层13覆盖的CMUT超声阵列的优选的带宽为大于80%,优选地大于100%或120%。与CMUT中使用的PZT电-声能转换原理的不同,使得CMUT阵列对于与CMUT振动膜直接接触的声学窗口层要求更高,这对于CMUT操作的塌陷模式可能变得更加显著。

[0091] 通过调节在塌陷之后施加到CMUT电极(7.7')的直流偏置电压,可以改变CMUT在塌陷模式下的频率响应。结果,CMUT单元的谐振频率随着更高的DC偏置被施加到电极而增加。这种现象背后的原理如图11a-11d中所图示。图3a和3c的截面图在每个图示中通过膜5的外部支撑部分与隔膜开始接触腔体8的底面31的点之间的距离D₁和D₂而一维地示出了此。可以看出,图11a中的距离D₁是当在塌陷之后施加相对低的偏置电压时相对长的距离,并且图11c中的距离D₂是当施加更高的偏置电压时短得多的距离。这些距离可以与由端部固定并然后拉出的长的和短的弦进行类比。长而宽松的弦与较短的更紧的弦在被拉出时将以更低的频率振动。类似地,图11a中的CMUT单元的谐振频率将低于受到更高的直流下拉偏置电压的影响的图11c中的CMUT单元的谐振频率。

[0092] 该现象也可以根据图11b和11d的二维图示理解,因为它实际上是CMUT膜的有效操作面积的函数。当膜5刚刚接触到CMUT单元的底板时,如图11a所示,单元膜5的非接触(自由振动的)部分的有效振动面积A₁是大的,如图3b中所示。中心17处的小孔表示膜的中心接触区域。大面积膜将以相对低的频率振动。该区域17是塌陷到CMUT单元的底部的膜5的区域。但是当膜如图11c中所示被更高的偏压拉入更深的塌陷时,更大的中心接触区域17'导致更小的自由振动区域A₂,如图11d中所示。该较小的区域A₂相比于较大的A₁区域将以更高的频率振动。因此,随着直流偏置电压降低,塌陷的CMUT单元的频率响应减小,并且当直流偏置电压增加时,塌陷的CMUT单元的频率响应增加。

[0093] 因此,期望提供最佳声学窗口层13,其允许充分地探索在基于CMUT的超声阵列可以操作的宽频带。优选地,声学窗口层对于适用于医学超声波的宽范围的声波频率,例如在2MHz与30MHz之间或者5MHz与25MHz之间,对于通过其中的声能来说,其声能损耗小于3dB,优选为1.5dB。

[0094] 例如,可以使用CMUT阵列的宽带宽,例如通过在回波(反映在身体超声波)接收期间不断地改变CMUT的频率。图12图示了随着随时间从增加的深度接收到回波,回波信号52、54、56的中心频率的逐渐下降,如图示的纵坐标轴所示。线55绘制了中心频率随深度(时间)

的稳定下降。由于从较浅的深度并且接着从渐进深度的深度接收到回波,如图13中的线50所示,塌陷模式CMUT的直流偏置电压从较高的电压变化到较低的电压,并且CMUT单元的中心频率相应地下降。塌陷模式CMUT阵列的频率响应通过这种直流偏置控制方法不断调整以跟随深度相关的频率衰减。

[0095] 为了具有第一层47的衰减性质的更好的控制,绝缘颗粒可以具有小于声学波长的十分之一的平均大小。优选地,颗粒的平均大小低于超声阵列的操作带宽内的最短波的声学波长的十分之一。基于超声应用(诸如高频率(大于15MHz)和高图像分辨率心脏成像),可以选择带宽。当所述颗粒的平均尺寸变得大于传播波的波长时,可能会在声学窗口层中发生额外的散射。这可能引入超声图像中的伪影。

[0096] 颗粒的特定平均大小可以是:在10纳米与10微米之间;在10纳米与100纳米之间;或者在1微米与10微米之间。平均颗粒的这些范围覆盖了超声成像系统在不同频率下的主要应用。例如,对于1500m/s(米)的声波速度,十分之一的波长是:针对1MHz的频率为150微米;针对10MHz的频率为15微米并且针对30MHz的频率为5微米。

[0097] 在本发明的一个实施方案中,使用作为绝缘颗粒的陶瓷颗粒可能是有益的。陶瓷颗粒(诸如金属氧化物(ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂、Bi₂O₃、BaSO₄等))示出了高绝缘特性,其在向阵列电子器件提供额外绝缘中可能是有利的。此外,在本领域中开发出用于制造具有良好定义的尺寸的陶瓷颗粒的多种方式。

[0098] 还描述了研制的聚合物材料的工业应用。在图7中,图示了根据本发明的用于制造超声阵列的新方法20。在步骤31中,提供了预聚合聚丁二烯38(来自Lanxess的CB728 T)的颗粒化。在步骤32中,块被造粒并溶解在溶剂(如烷烃,支链或环烷烃,例如己烷,庚烷,环己烷)中。在任选的步骤33中,添加诸如位阻苯酚的抗氧化剂(在该范例中为Iraganox 1076,),而且,第一层的声阻抗的优化可以通过将绝缘颗粒添加到溶剂来实现,其中,所述聚合物材料充当针对所述颗粒的分散剂,使得所述聚合物材料和所述绝缘颗粒的液体混合物被提供;如脂肪酸(具有脂肪链的羧酸,其是饱和的或者不饱和的)的额外分散剂可以被添加在液体混合物中。液体混合物中的装填物颗粒可以增加声学窗口的第一层的硬度,而脂肪酸可以对抗该硬度增加,将第一层的平均硬度保持在相对恒定的值。脂肪酸的不饱和链如油酸,亚油酸和亚麻酸(一个,两个和分别三个碳双键)可以聚合并结合到聚丁二烯链上。这提供液体混合物中的颗粒的好的分散/分布。在步骤34中,提供了具有耦合到集成电路的至少一个CMUT单元的超声阵列的芯片。在步骤34中,所述芯片被浸渍在液体混合物中,使得包括液体混合物的层叠加到CMUT单元。作为备选方案,在步骤34中,液体混合物可以使用技术人员已知的分散技术被分散在芯片上。由于在步骤33中可以实现液体混合物与传播介质之间的最小阻抗失配,因而对液体混合物的厚度变化的容限是相当高的。浸渍时间的增加将增加了液体混合物层的厚度。在步骤35处,可以让具有液体混合物层的芯片在大约70°C的升高的温干燥。随着时间,当溶剂开始从液体混合物蒸发时,液体混合物层可以变为更坚实的(粘的)。在该阶段处,另一材料的第二层可以被应用到液体混合物层。该步骤的优点在于,第二层可以在没有任何胶水的情况下被附接到第一层。在步骤36中,在足以蒸发来自液体混合物层的剩余溶剂的温度(在庚烷的情况下,大约100°C)处固化叠加CMUT单元的层,使得包括具有嵌入其中的绝缘颗粒41的聚合物材料47的声学窗口层13被提供为叠加到CMUT单元。备选地,为了确保更好的固定,第二层可以利用第三层胶水被耦合到第一层并且

在步骤37中进一步固化。

[0099] 由于步骤的简单性和超声阵列的性能对声学层窗口厚度的大容限,因而该方法可以有利地应用在工业规模上。可以通过重复浸渍34和干燥35的步骤来增加层厚度。由于步骤33中的阻抗优化的可能性和根据本发明的原理的所选择的聚合物材料的低衰减性质,因而声学窗口层与平均值的局部厚度偏差可以比常用的喷雾或旋涂制造中的接受标准更高。除了该制造方法,提供了不同的芯片设计和阵列中实现的电气接触结合中的灵活性。

[0100] 例如,图8示出了使用本发明的方法的、在声学窗口层沉积(a)之前和之后(b)的包括超声波阵列23的芯片与接合线22的照片。声透镜(或窗口层)的常用喷雾或旋涂制造方法是高度层厚度敏感的并且可能不能提供独立式接合接线22周围的阵列的均匀覆盖(图8示出了接合接线22的近的视图)。如在图8(b)中可以看到,所呈现的方法克服了该问题,这给完全叠加的CMUT换能器阵列提供了具有经改进的宽带宽性能的稳定的声学窗口。

[0101] 所述方法还可以有益地针对不同的芯片大小被使用,特别是在小型化超声阵列(诸如介入设备和导管)的领域中。

[0102] 图9图示了超声成像系统202的原理设计。

[0103] 超声成像系统一般地利用附图标记202表示。超声成像系统202被用于扫描例如患者201的身体的区域或体积。应当理解,超声系统202还可以被用于扫描其他区域或体积,例如动物或其他生物的身体部分。

[0104] 为了扫描患者201,可以提供超声探头200。在示出的实施例中,超声探头200被连接到控制台设备203。控制台设备203在图9中被示出为移动控制台。然而,该控制台203还可以实现为固定设备。控制台设备203经由以有线的方式形成的接口206连接到探头200。另外,预期控制台设备203还可以以无线方式被连接到探头200,例如使用UWB传输技术。控制台设备203、18可以还包括输入设备205。输入设备可以具有按钮、小键盘和/或触摸屏,以向超声成像系统202的用户提供输入机构。额外地或备选地,在输入设备205中可以存在其他机构,以使得用户能够控制超声成像系统202。

[0105] 另外,控制台设备203包括显示器204,以将由超声成像系统202生成的显示数据显示给用户。由此,能够由超声系统200的用户在控制台设备203上查看经由超声探头200扫描的患者201内的体积。

[0106] 超声探头200包括根据本发明构建的CMUT换能器阵列。

[0107] 本领域技术人员通过研究附图、公开内容以及权利要求书,在实践请求保护的本发明时能够理解并且实现对所公开的实施例的其他变型。

[0108] 在权利要求中,“包括”一词并不排除其他元素或步骤,并且不定冠词“一”或“一个”不排除多个。

[0109] 单个单元或设备可以完成权利要求中列举的几项的功能。尽管在互不相同的从属权利要求中记载了特定措施,但是这并不指示不能有利地使用这些措施的组合。

[0110] 计算机程序可以存储/分布在合适的介质上,例如与其他硬件一起被提供或作为其他硬件的部分被提供的光学存储介质或固态介质,但是计算机程序也可以以其他形式分布,例如经由因特网或其他的有线或无线的电信系统分布。

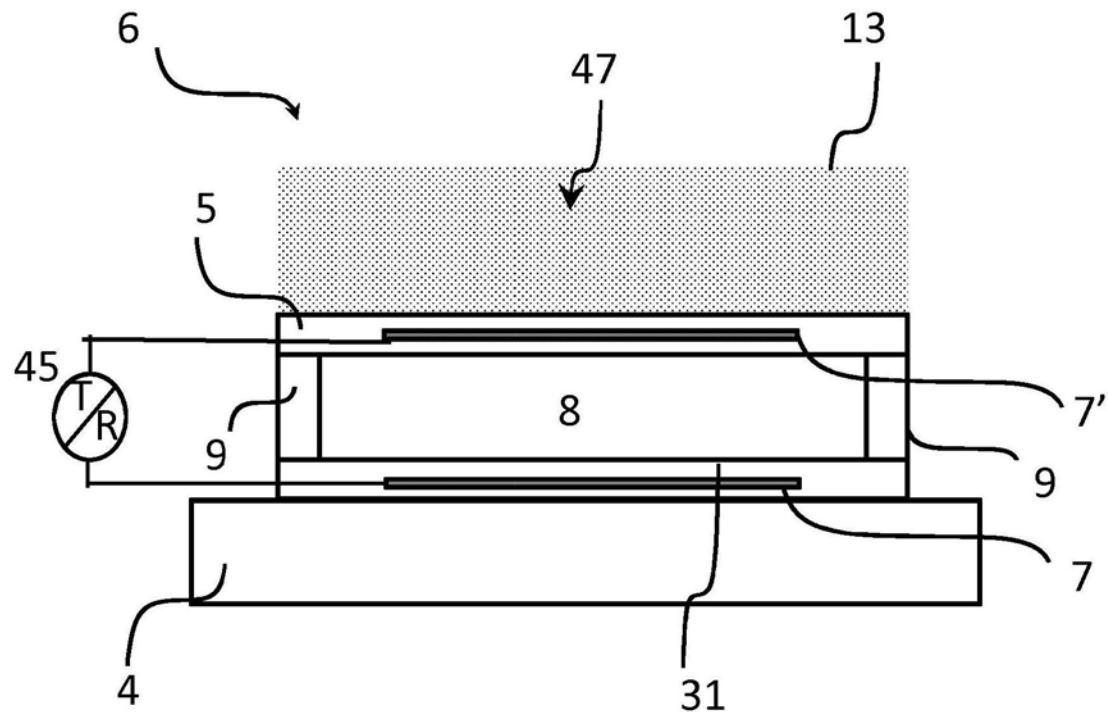


图1

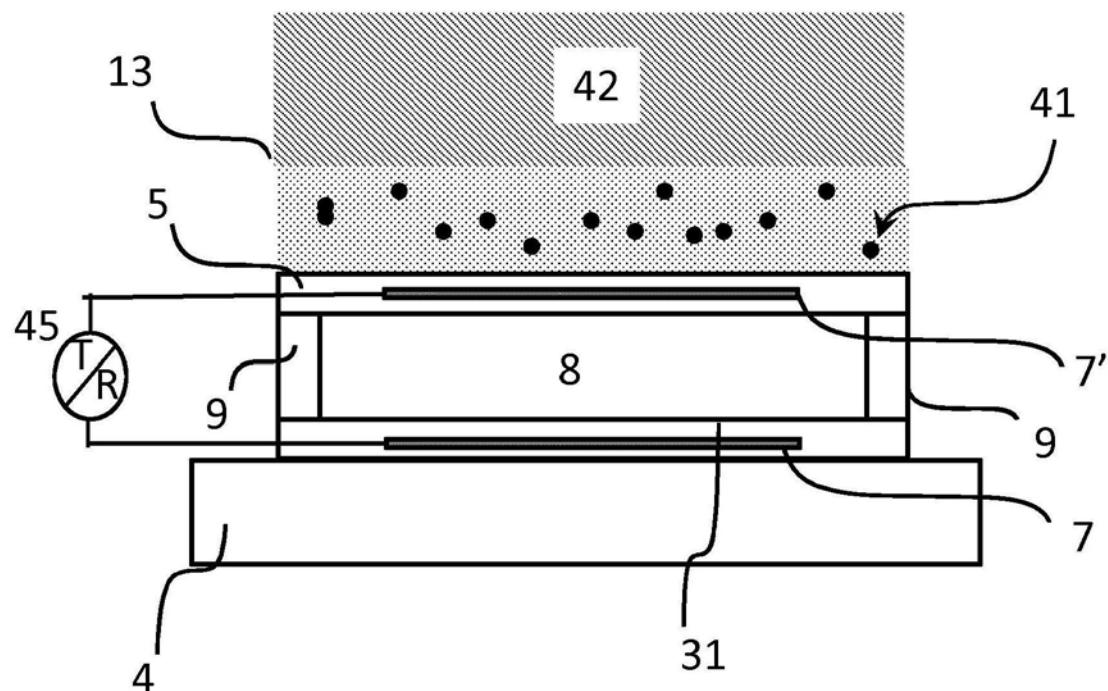


图2

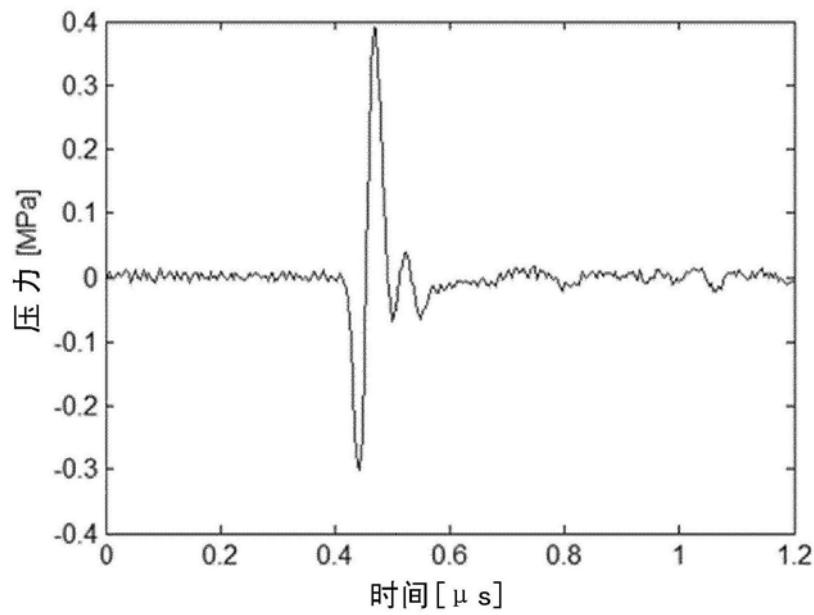


图3

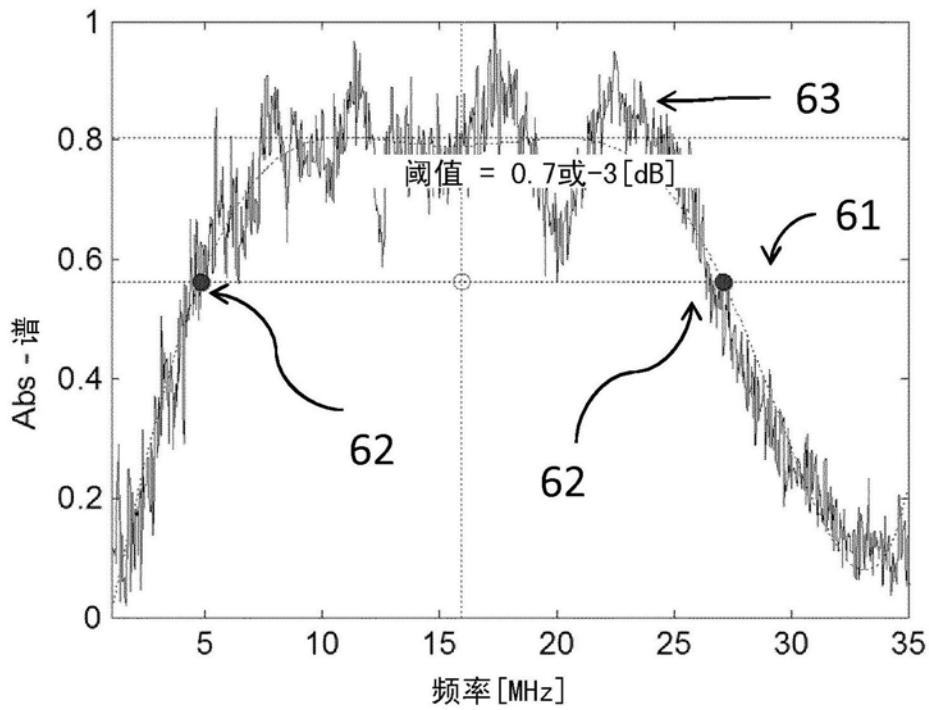


图4

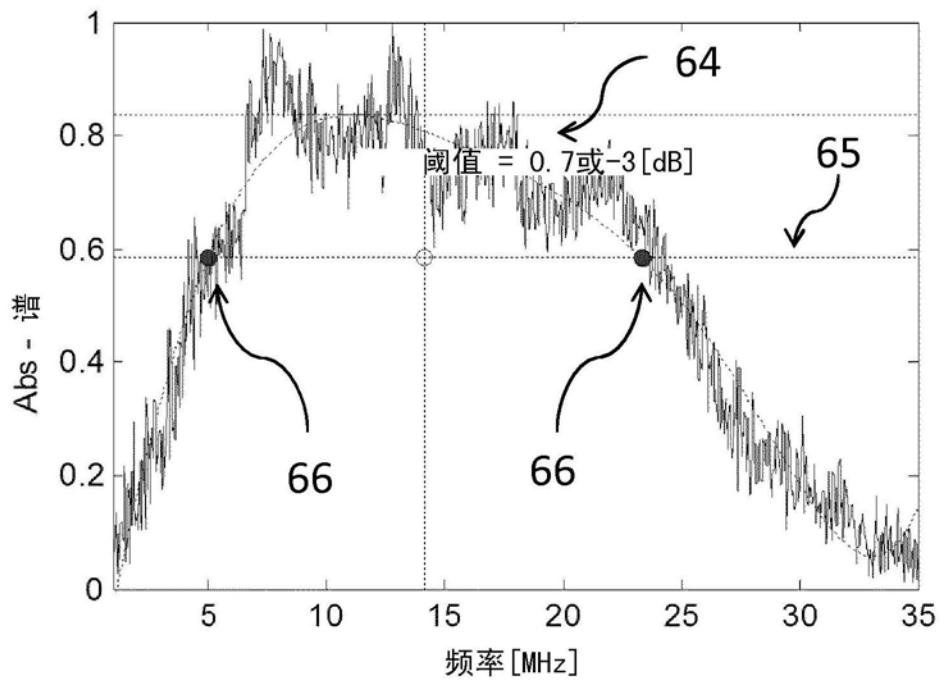


图5

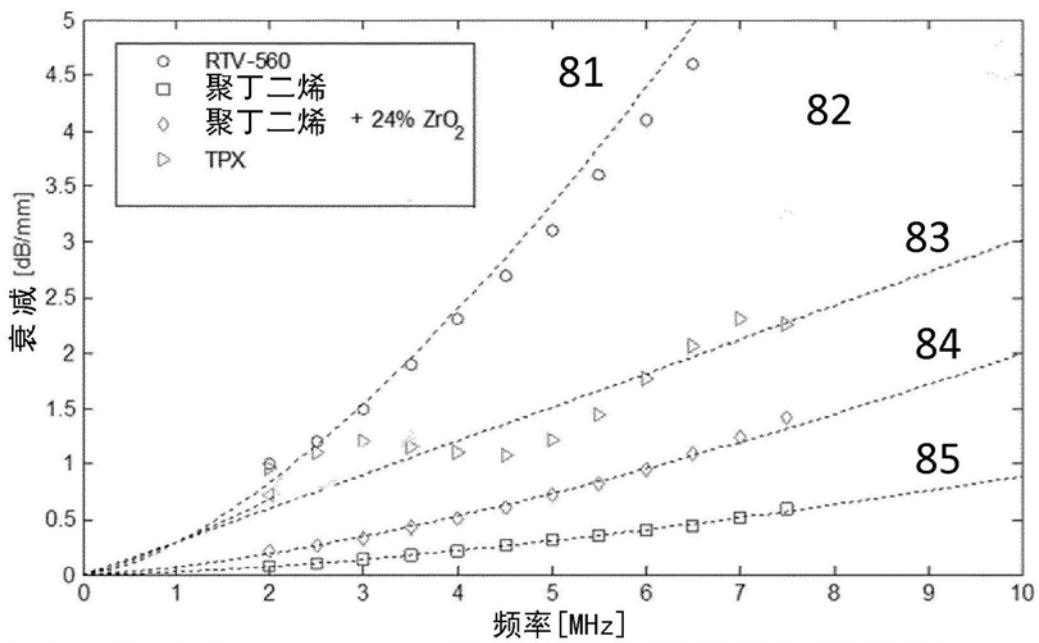


图6

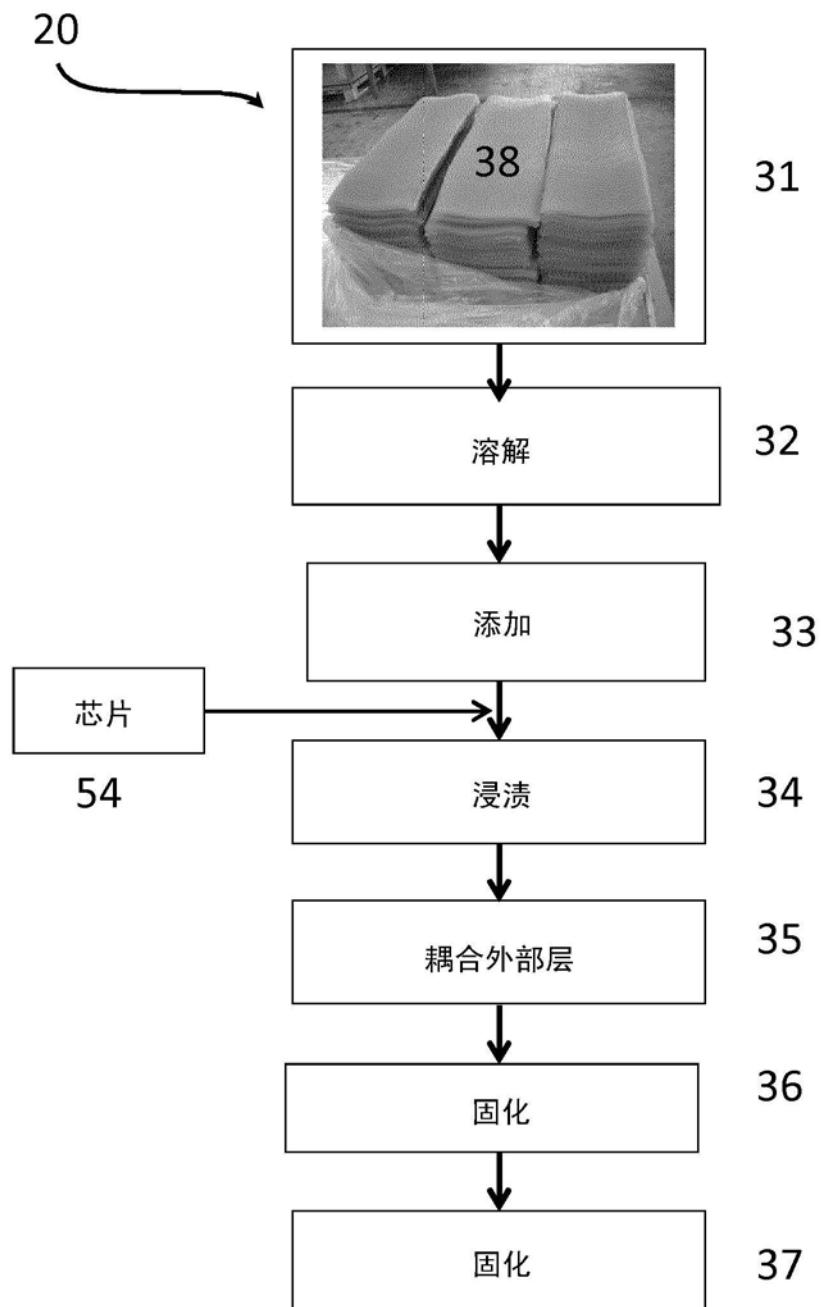


图7

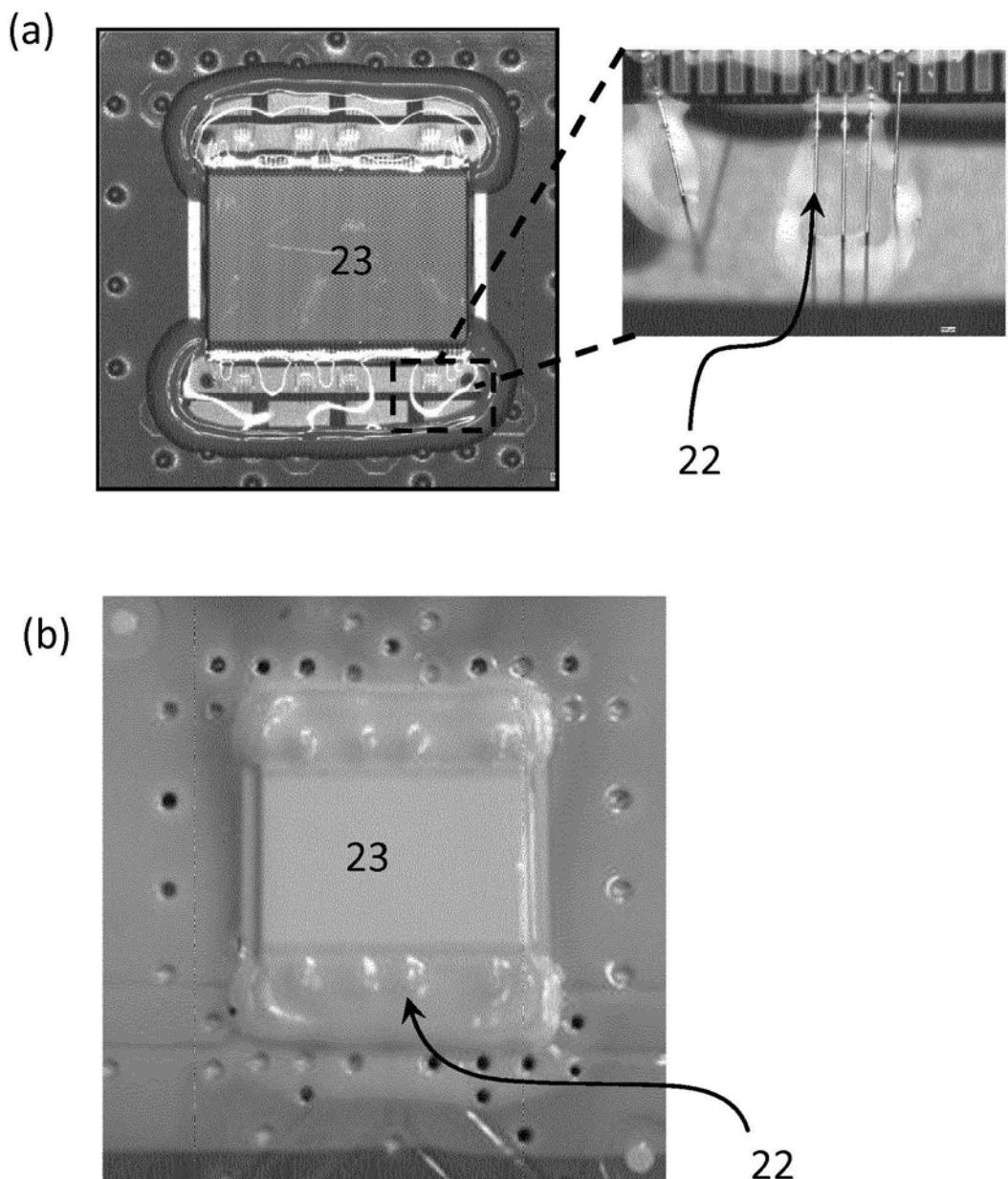


图8

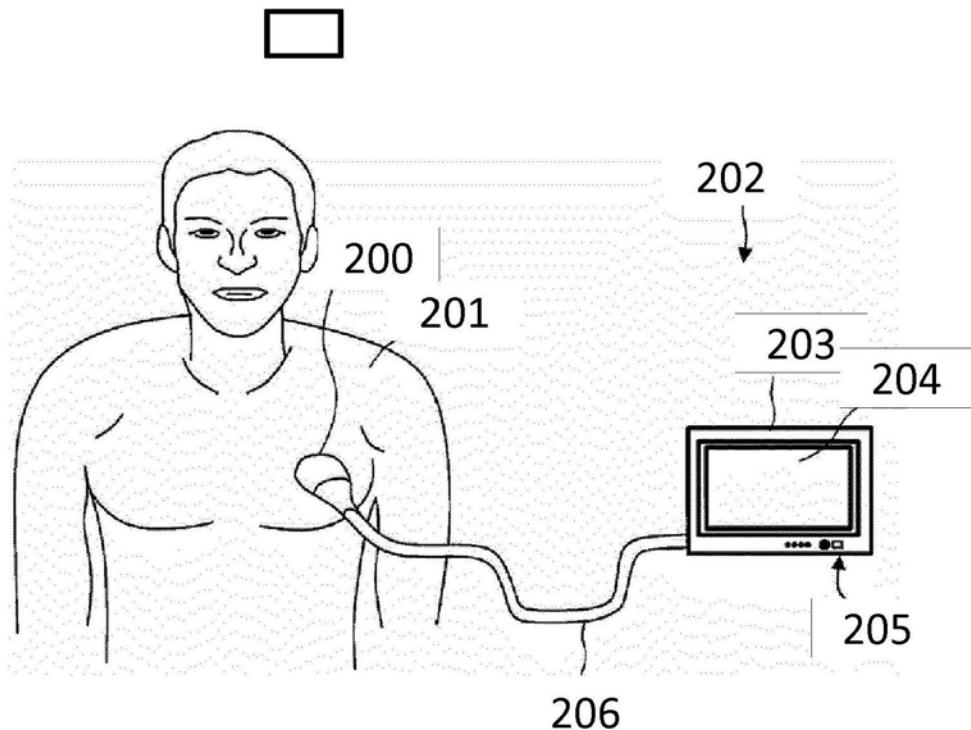


图9

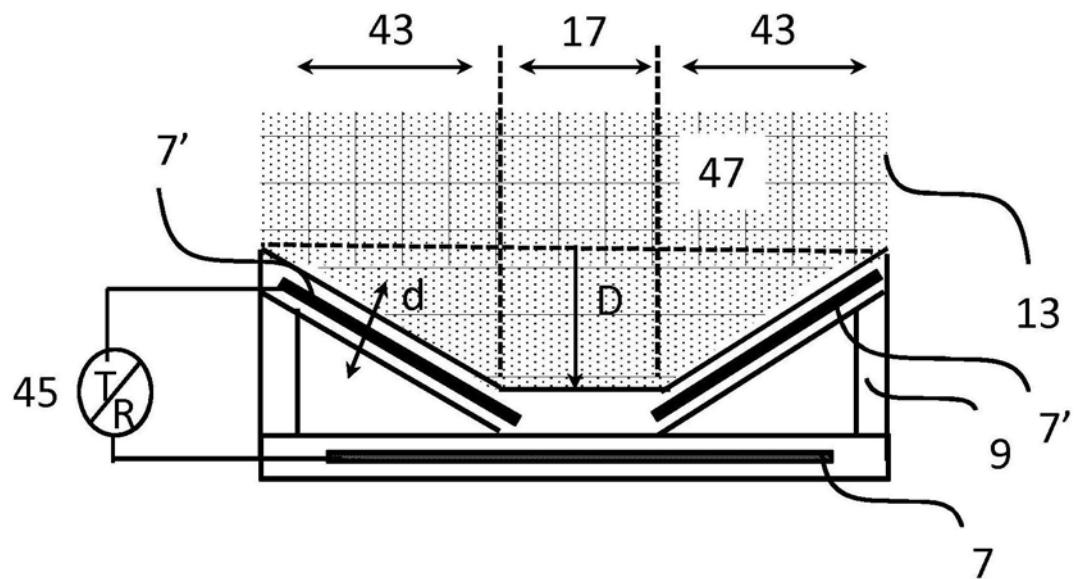


图10

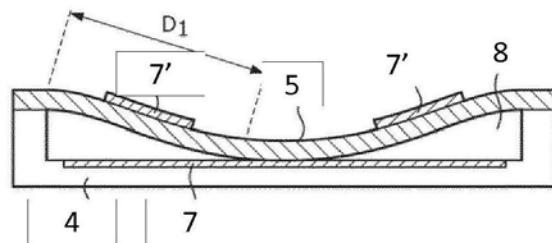


图11a

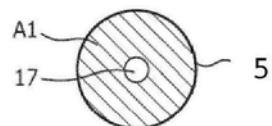


图11b

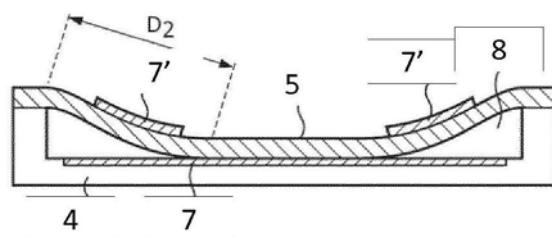


图11c

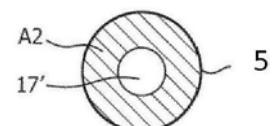


图11d

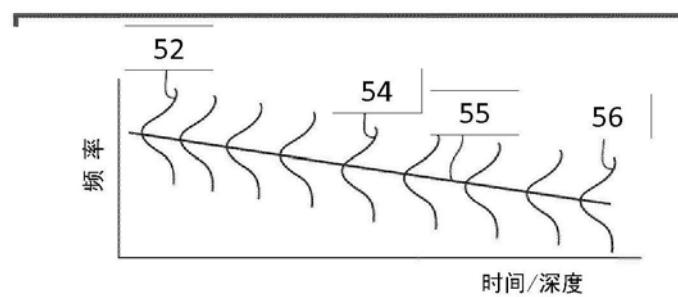


图12

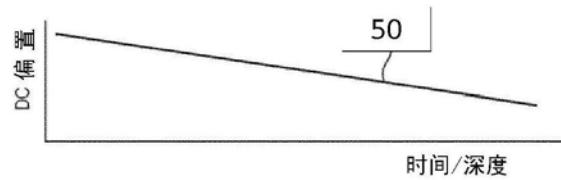


图13