

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6697631号
(P6697631)

(45) 発行日 令和2年5月20日 (2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月28日 (2020.4.28)

(51) Int. Cl. F I

A 6 1 B	8/00	(2006.01)	A 6 1 B	8/00
A 6 1 B	8/12	(2006.01)	A 6 1 B	8/12
A 6 1 B	8/13	(2006.01)	A 6 1 B	8/13
G O 1 N	29/24	(2006.01)	G O 1 N	29/24
G O 1 N	29/28	(2006.01)	G O 1 N	29/28

請求項の数 17 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-504526 (P2019-504526)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86) (22) 出願日	平成30年3月1日 (2018.3.1)	(74) 代理人	110002631 特許業務法人イイダアンドパートナーズ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/007869	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(87) 国際公開番号	W02018/163971	(74) 代理人	100161469 弁理士 赤羽 修一
(87) 国際公開日	平成30年9月13日 (2018.9.13)	(74) 代理人	100202898 弁理士 植松 拓己
審査請求日	令和1年7月25日 (2019.7.25)	(72) 発明者	永田 裕三 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2017-44807 (P2017-44807)		
(32) 優先日	平成29年3月9日 (2017.3.9)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 音響レンズ用樹脂材料、音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、超音波測定装置および超音波内視鏡

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ基、炭素—炭素二重結合基、メチロール基及びフェノール性水酸基のうちの少なくとも1種を含む樹脂 (a) と、ポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂 (b) とを含有し、前記樹脂 (a) が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂及び不飽和ポリエステルの中の少なくとも1種である音響レンズ用樹脂材料。

【請求項 2】

前記樹脂 (a) の少なくとも一部が、前記樹脂 (b) の少なくとも一部と結合している請求項 1 に記載の音響レンズ用樹脂材料。

【請求項 3】

前記の樹脂 (a) と樹脂 (b) との結合部が、前記樹脂 (a) が有するエポキシ基と、前記樹脂 (b) が有するアミノ基及びカルボキシ基のうちの少なくとも1種との反応によるエポキシ開環構造を有する請求項 2 に記載の音響レンズ用樹脂材料。

【請求項 4】

前記の樹脂 (a) と樹脂 (b) との結合部が、前記樹脂 (a) が有する炭素—炭素二重結合基と、前記樹脂 (b) が有する炭素—炭素二重結合基との重合による炭素—炭素結合を有する請求項 2 に記載の音響レンズ用樹脂材料。

【請求項 5】

前記の樹脂 (a) と樹脂 (b) との結合部が、前記樹脂 (a) が有するメチロール基と、前記樹脂 (b) が有するヒドロキシ基及びアミノ基のうちの少なくとも1種との反応に

10

20

より生じたエーテル結合及びイミノ結合のうちの少なくとも１種を有する請求項 2 に記載の音響レンズ用樹脂材料。

【請求項 6】

前記の樹脂 (a) と樹脂 (b) との結合部が、前記樹脂 (a) が有するフェノール性水酸基と、前記樹脂 (b) が有するエポキシ基との反応によるエポキシ開環構造を有する請求項 2 に記載の音響レンズ用樹脂材料。

【請求項 7】

前記の樹脂 (a) と樹脂 (b) との結合部が、前記樹脂 (a) が有する炭素—炭素二重結合基と、前記樹脂 (b) が有する Si - H 基との反応による炭素 - 炭素 - Si 結合を有する請求項 2 に記載の音響レンズ用樹脂材料。

10

【請求項 8】

前記の樹脂 (a) と樹脂 (b) とのブレンド樹脂を含有する請求項 1 に記載の音響レンズ用樹脂材料。

【請求項 9】

前記樹脂 (a) の含有質量 m_a に対する、前記樹脂 (b) の含有質量 m_b の比が、 $m_a : m_b = 30 : 70 \sim 70 : 30$ である請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の音響レンズ用樹脂材料。

【請求項 10】

音響インピーダンスが $1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ 以下である音響波プローブレンズ用である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の音響レンズ用樹脂材料。

20

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の音響レンズ用樹脂材料を含んでなる音響レンズ。

【請求項 12】

密度が 1.05 g/cm^3 以上である請求項 11 に記載の音響レンズ。

【請求項 13】

請求項 11 又は 12 に記載の音響レンズを有する音響波プローブ。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

【請求項 15】

請求項 13 に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

30

【請求項 16】

請求項 11 又は 12 に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

【請求項 17】

請求項 11 又は 12 に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、音響レンズ用樹脂材料、音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡に関する。

40

【背景技術】

【0002】

音響波測定装置においては、音響波を被検対象若しくは部位（以下、単に対象物ともいう）に照射し、その反射波（エコー）を受信して信号を出力する音響波プローブが用いられる。この音響波プローブで受信した反射波から変換された電気信号を画像として表示する。これにより、被検対象内部が映像化して観察される。

【0003】

音響波としては、超音波および光音響波など、被検対象および／または測定条件などに応じて適切な周波数を有するものが選択される。

50

例えば、超音波診断装置は、被検対象内部に向けて超音波を送信し、被検対象内部の組織で反射された超音波を受信し、画像として表示する。光音響波測定装置は、光音響効果によって被検対象内部から放射される音響波を受信し、画像として表示する。光音響効果とは、可視光、近赤外光またはマイクロ波等の電磁波パルスが被検対象に照射した際に、被検対象が電磁波を吸収して発熱し熱膨張することにより、音響波（典型的には超音波）が発生する現象である。

音響波測定装置は、被検対象である生体との間で音響波の送受信を行うため、生体（典型的には人体）との音響インピーダンスの整合性および音響波減衰量の低減等の要件を満たすことが求められる。

【0004】

10

音響波プローブの1種である超音波診断装置用探触子（超音波プローブとも称される）は、生体に接触する部分である音響レンズと、音響整合層と、超音波を送受信する圧電素子（振動子）と、バックリング材とを備える。例えば、特許文献1には、エポキシ樹脂と、硬化剤とイオン交換体とを含有する超音波振動子用バックリング材料に用いられる樹脂組成物であって、優れた滅菌耐性及び高い音響特性を有する超音波振動子用バックリング材を提供可能な樹脂組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-202212号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記超音波プローブにおいて、圧電素子から発振される超音波は音響レンズを透過して生体に入射される。音響レンズの音響インピーダンス（密度×音速）と生体の音響インピーダンスとの差が大きいと、超音波が生体表面で反射されるため、超音波が効率良く生体内に入射されない。また、超音波を高感度で送受信するためには、音響レンズの超音波減衰量は小さいことが望まれる。さらに、音響レンズは、超音波プローブを用いた診断時の使用耐久性が必要であるため、引裂強度に優れることが望まれる。

【0007】

30

上記状況に鑑み、本発明は、音響インピーダンスが生体の値（人体の場合、 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ）に近く、高周波数（例えば10MHz）においても音響波減衰量が低減され、かつ、優れた引裂強度を有する音響レンズを得ることができる、音響レンズ用樹脂材料を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記の音響レンズ用樹脂材料を構成材料として用いた音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題は以下の手段により解決された。

40

< 1 >

エポキシ基、炭素—炭素二重結合基、メチロール基及びフェノール性水酸基のうちの少なくとも1種を含む樹脂（a）と、ポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂（b）とを含有し、樹脂（a）が、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂及び不飽和ポリエステルの中の少なくとも1種である音響レンズ用樹脂材料。

< 2 >

樹脂（a）の少なくとも一部が、樹脂（b）の少なくとも一部と結合している< 1 >に記載の音響レンズ用樹脂材料。

< 3 >

上記の樹脂（a）と樹脂（b）との結合部が、樹脂（a）が有するエポキシ基と、樹脂

50

(b) が有するアミノ基及びカルボキシ基のうちの少なくとも1種との反応によるエポキシ開環構造を有する<2>に記載の音響レンズ用樹脂材料。

<4>

上記の樹脂(a)と樹脂(b)との結合部が、樹脂(a)が有する炭素—炭素二重結合基と、樹脂(b)が有する炭素—炭素二重結合基との重合による炭素—炭素結合を有する<2>に記載の音響レンズ用樹脂材料。

<5>

上記の樹脂(a)と樹脂(b)との結合部が、樹脂(a)が有するメチロール基と、樹脂(b)が有するヒドロキシ基及びアミノ基のうちの少なくとも1種との反応により生じたエーテル結合及びイミノ結合のうちの少なくとも1種を有する<2>に記載の音響レンズ用樹脂材料。

10

<6>

上記の樹脂(a)と樹脂(b)との結合部が、上記樹脂(a)が有するフェノール性水酸基と、上記樹脂(b)が有するエポキシ基との反応によるエポキシ開環構造を有する<2>に記載の音響レンズ用樹脂材料。

<7>

上記の樹脂(a)と樹脂(b)との結合部が、上記樹脂(a)が有する炭素—炭素二重結合基と、上記樹脂(b)が有するSi—H基との反応による炭素—炭素—Si結合を有する<2>に記載の音響レンズ用樹脂材料。

<8>

20

樹脂(a)と樹脂(b)とのブレンド樹脂を含有する<1>に記載の音響レンズ用樹脂材料。

<9>

樹脂(a)の含有質量 m_a に対する、樹脂(b)の含有質量 m_b の比が、 $m_a : m_b = 30 : 70 \sim 70 : 30$ である<1>～<8>のいずれか1つに記載の音響レンズ用樹脂材料。

<10>

音響インピーダンスが $1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ 以下である音響波プローブレンズ用である<1>～<9>のいずれか1つに記載の音響レンズ用樹脂材料。

【0009】

30

<11>

<1>～<10>のいずれか1つに記載の音響レンズ用樹脂材料を含んでなる音響レンズ。

<12>

密度が 1.05 g/cm^3 以上である<11>に記載の音響レンズ。

<13>

<11>又は<12>に記載の音響レンズを有する音響波プローブ。

<14>

<13>に記載の音響波プローブを備える音響波測定装置。

<15>

40

<13>に記載の音響波プローブを備える超音波診断装置。

<16>

<11>又は<12>に記載の音響レンズを備える光音響波測定装置。

<17>

<11>又は<12>に記載の音響レンズを備える超音波内視鏡。

【0010】

本明細書において、特定の符号で表示された置換基、連結基、繰り返し構造等(以下、置換基等という。)が複数あるとき、又は複数の置換基等を同時に規定するときには、特段の断りがない限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接するとき

50

(特に、隣接するとき)には、特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成してもよい。また、環、例えば脂肪族環、芳香族環、ヘテロ環はさらに縮環して縮合環を形成していてもよい。

本明細書において、ある基の炭素数を規定する場合、この炭素数は、基全体の炭素数を意味する。つまり、この基がさらに置換基を有する形態である場合、この置換基を含めた全体の炭素数を意味する。

また、各基で特定する基(例えば、アルキル基)はさらに置換基を有していてもよい。また、「Si-H基」はケイ素原子上に-Hの他に3つの結合手を有する基を意味するが、この結合手の記載を省き、表記を簡略化している。

また、本明細書において「~」とは、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

10

【0011】

なお、本明細書における質量平均分子量は、特に断りがない限り、ゲル透過クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography:GPC)の測定値(ポリスチレン換算)である。

質量平均分子量は、具体的には、GPC装置HLC-8220(商品名、東ソー株式会社製)を用意し、溶離液としてテトラヒドロフラン(和光純薬株式会社製)を用い、カラムとしてTSKgel(登録商標)G3000HXL+TSKgel(登録商標)G2000HXLを用い、温度23℃、流量1mL/minの条件下、RI検出器を用いて測定することができる。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明の音響レンズ用樹脂材料を用いて作製した音響レンズは、音響インピーダンスが生体の値に近く、高周波数においても音響波減衰量が低減され、さらに引裂強度にも優れる。本発明の音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡は、上記優れた性能を有する音響レンズ用樹脂材料を含有する。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】音響波プローブの一態様であるコンベックス型超音波プローブの一例についての斜視透過図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

<<音響レンズ用樹脂材料>>

本発明の音響レンズ用樹脂材料は、エポキシ基、炭素—炭素二重結合基、メチロール基及びフェノール性水酸基のうちの少なくとも1種を含む樹脂(a)と、ポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂(b)とを含有する。以下、「本発明の音響レンズ用樹脂材料」を単に「樹脂材料」とも称す。また、「エポキシ基、炭素—炭素二重結合基、メチロール基及びフェノール性水酸基のうちの少なくとも1種を含む樹脂(a)」を単に「樹脂(a)」とも称す。また、「ポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂(b)」を単に「樹脂(b)」とも称す。

40

本発明の音響レンズ用樹脂材料は、これらの樹脂からなる形態でもよいし、これらの樹脂に加えて、フィラー、触媒、溶媒、分散剤、顔料、染料、耐電防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤等の、慣用成分ないしは付加的な作用を発現する任意成分を含有する形態であってもよい。この本発明の音響レンズ用樹脂材料が2種以上の成分から構成される場合、通常、各成分が均一に混合された組成物の形態であることが好ましい。

本発明の音響レンズ用樹脂材料自体の形状は特に制限されない。溶媒等と混合されて流動性を有する形態であってもよく、またペレット状であってもよい。

【0015】

本発明の音響レンズ用樹脂材料を成形することにより、生体の値に近い音響インピーダ

50

ンス、音響波減衰量（特に高周波数における音響波減衰量）の低減および優れた引裂強度のいずれの特性にも優れる音響レンズを得ることができる。その理由はまだ定かではないが、成形する際の熱等により樹脂（a）及び（b）が結合を形成して架橋構造が形成され、樹脂（a）と樹脂（b）がより均一に混ざりあった状態となり、これにより樹脂（a）と樹脂（b）との相分離が抑制されて音響レンズの音響波感度が向上すると考えられる。また、樹脂（a）は比較的密度が高いものが多く、音響レンズの音響インピーダンスを生体の値に近づけるのに有利に働くものと考えられる。また、上記架橋構造の形成は、音響レンズの引裂強度の向上にも寄与する。

【0016】

（1）エポキシ基、炭素—炭素二重結合基、メチロール基及びフェノール性水酸基のうちの少なくとも1種を含む樹脂（a）

10

本発明の樹脂材料に用いられる樹脂（a）は、エポキシ基、炭素—炭素二重結合基、メチロール基及びフェノール性水酸基のうちの少なくとも1種を含む樹脂であって、シリコン系の樹脂でなければ、特に制限されない。

【0017】

樹脂（a）の質量平均分子量は特に制限されないが、100～1,000,000が好ましく、500～100,000がより好ましく、1,000～10,000が特に好ましい。

【0018】

樹脂（a）の官能基当量（すなわち、1官能基あたりの樹脂（a）の質量平均分子量）は特に制限されないが、10～100,000 g / eq が好ましく、50～10,000 g / eq がより好ましく、100～1,000 g / eq が特に好ましい。

20

【0019】

本発明の樹脂材料に用いられる樹脂（a）は、高強度樹脂であることにより、音響レンズの機械強度を向上させることができるため、熱硬化性樹脂であることが好ましく、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂及び不飽和ポリエステルの中の少なくとも1種であることがより好ましい。以下、各樹脂について説明する。

【0020】

（エポキシ樹脂）

エポキシ樹脂の具体例として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂及びグリシジリアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。

30

ビスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例として、E P I C L O N H M - 1 0 1（商品名、D I C社製）、E P I C L O N 8 4 0（商品名、D I C社製）及びJ E R 8 2 8（商品名、三菱化学社製）が挙げられる。

ビスフェノールF型エポキシ樹脂の具体例として、E P I C L O N 8 3 0（商品名、D I C社製）、4 0 0 4 P（商品名、三菱化学社製）及びJ E R 8 0 7（商品名、三菱化学社製）等を用いることができる。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂の具体例として、Y D P N - 6 3 8（商品名、新日鉄住金化学社製及びN - 7 7 0（商品名、D I C社製）が挙げられる。

40

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の具体例として、エピクロンN - 6 6 0（商品名、D I C社製）及びY D C N - 7 0 0 - 3（商品名、新日鉄住友化学社製）が挙げられる。

脂環式エポキシ樹脂の具体例として、セロキサイド2012P（商品名、ダイセル社製）及びS y n a - E p o x y 2 8（商品名、S y n a s i a社製）が挙げられる。

グリシジルエステル型エポキシ樹脂の具体例として、E P O X - A H R 5 0 8（商品名、プリンテック社製）及びE P O X - A H R 5 4 0（商品名、プリンテック社製）が挙げられる。

グリシジリアミン型エポキシ樹脂の具体例として、E P - 3 9 5 0 S（商品名、アデカ

50

社製)及びSKE-3(商品名、TECHNOSET社製)が挙げられる。

【0021】

(フェノール樹脂)

フェノール樹脂の具体例として、フェノライトTD-2131(商品名、DIC社製)及びCP506F(商品名、旭有機材社製)が挙げられる。

【0022】

(ユリア樹脂)

ユリア樹脂の具体例として、フレアミンM(商品名、台和社製)及びCU(商品名、パナソニック社製)が挙げられる。

【0023】

(メラミン樹脂)

メラミン樹脂の具体例として、フレアミンZ(商品名、台和社製)及びME-J(商品名、パナソニック社製)が挙げられる。

【0024】

(不飽和ポリエステル)

不飽和ポリエステルとして、ジアリルフタレート樹脂及びビニルエステル樹脂(エポキシアクリレート樹脂)などが挙げられる。ジアリルフタレート樹脂の具体例としては、CD-J-710(商品名、日立化成社製)及びDP-1300(商品名、旭有機材社製)が挙げられる。ビニルエステル樹脂の具体例としては、UE-8410(商品名、DIC社製)及び8026(商品名、日本ユピカ社製)が挙げられる。その他に、ユピカ4015(商品名、日本ユピカ社製)が挙げられる。

なお、不飽和ポリエステルは、後述する混練工程により音響レンズ用樹脂材料を調製する際に、炭素—炭素二重結合基同士による重合反応が進行し、不飽和ポリエステル樹脂となりうる、エステル結合と1分子中に2個以上の炭素—炭素二重結合基とを有するモノマーを含むものとする。このモノマーとしては、例えば、分子中にエステル結合を有する多官能(メタ)アクリレートモノマー(例えば、アロニックスM-400(商品名、東亜合成社製)が挙げられる。

【0025】

(2)ポリシロキサン結合を有する構造単位を含む樹脂(b)

樹脂(b)は、樹脂を構成する構造単位としてポリシロキサン結合を有する構造単位を有する限り特に限定されない。また、このポリシロキサン結合は、構造単位中、主鎖及び/又は側鎖のいずれに導入されていてもよいが、主鎖に導入されていることが好ましい。

ポリシロキサン結合を有するシリコーンは、第1シラン(例えば、第1アルコキシシリル基又は第1ヒドロキシシリル基などの、第1ケイ素含有基)と第2シラン(例えば、第2アルコキシシリル基又は第2ヒドロキシシリル基などの、第2ケイ素含有基)との反応からもたらされ得る。

【0026】

本発明の樹脂材料に用いられる樹脂(b)は、ポリシロキサン結合を有する構造単位を有すれば特に制限されない。

樹脂(b)の質量平均分子量は特に制限されないが、100~1,000,000が好ましく、500~100,000がより好ましく、1,000~50,000が特に好ましい。

【0027】

また、樹脂(b)は、樹脂(a)の有するエポキシ基、炭素—炭素二重結合基及び/又はメチロール基と反応する官能基を有することが好ましい。このような官能基として、例えば、アミノ基、カルボキシ基、炭素—炭素二重結合基、ヒドロキシ基、Si-H基及びエポキシ基が挙げられる。

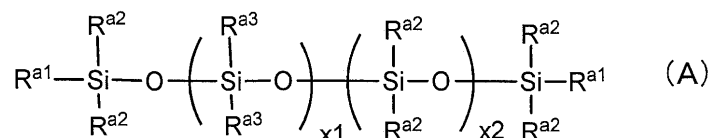
樹脂(b)の官能基当量(すなわち、1官能基あたりの樹脂(b)の質量平均分子量)は特に制限されないが、100~100,000g/eqが好ましく、5000~10,000g/eqがより好ましく、1,000~5,000g/eqが特に好ましい。

【0028】

樹脂(b)は、下記一般式(A)で表されるポリシロキサン(以下、ポリシロキサン(A)とも称する。)が好ましい。

【0029】

【化1】



【0030】

一般式(A)において、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、フェニル基、アミノ基、ヒドロキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基、カルボキシ基またはエポキシ基を示す。 $\text{x}1$ および $\text{x}2$ は各々独立に1以上の整数を示す。

【0031】

$\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ におけるアルキル基の炭素数は1~10が好ましく、1~4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、1が特に好ましい。アルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシルが挙げられる。

【0032】

$\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ におけるシクロアルキル基の炭素数は3~10が好ましく、5~10がより好ましく、5または6がさらに好ましい。また、シクロアルキル基は、3員環、5員環または6員環が好ましく、5員環または6員環がより好ましい。シクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルが挙げられる。

【0033】

$\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ におけるアルケニル基の炭素数は2~10が好ましく、2~4がより好ましく、2がさらに好ましい。アルケニル基は、例えば、ビニル、アリル、ブテニルが挙げられる。

【0034】

アミノ基、ヒドロキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基又はカルボキシ基は、連結基ないし結合を介してケイ素原子に結合していてもよい。このような連結基ないし結合として、アルキレン基(好ましくは炭素数1~5)、アリーレン基(好ましくは炭素数5~12)、ヘテロアリーレン基(好ましくは炭素数3~12)、エーテル結合、エステル結合またはアミド結合が挙げられる。

【0035】

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびフェニル基は置換基を有していてもよい。このような置換基は、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、シアノ基が挙げられる。

置換基を有する基としては、例えば、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。

【0036】

$\text{R}^{\text{a}1}$ は、アルキル基、アルケニル基、アミノ基、ヒドロキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基又はカルボキシ基が好ましく、アルケニル基、アミノ基、ヒドロキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基又はカルボキシ基がより好ましい。アルキル基は、炭素数は1~4のアルキル基が好ましく、メチルがより好ましい。アルケニル基は、炭素数は2~4のアルケニル基が好ましく、ビニルがより好ましい。

【0037】

$\text{R}^{\text{a}2}$ および $\text{R}^{\text{a}3}$ は、アルキル基、アルケニル基またはフェニル基が好ましく、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基またはフェニル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

【0038】

10

20

30

40

50

$\times 1$ は 1 ~ 3 0 0 0 の整数が好ましく、5 ~ 1 0 0 0 の整数がより好ましい。

$\times 2$ は、1 ~ 3 0 0 0 の整数が好ましく、4 0 ~ 1 0 0 0 の整数がより好ましい。

本発明において、上記一般式 (A) 中の繰り返し単位「 $\text{Si}(\text{R}^{\text{a}^3})_2\text{-O-}$ 」と「 $\text{Si}(\text{R}^{\text{a}^2})_2\text{-O-}$ 」は、それぞれ、ブロック重合した形態で存在していてもよいし、ランダムに存在する形態であってもよい。

【0039】

一般式 (A) で表されるポリシロキサンは、例えば、信越シリコン社製の KF - 9 6 - 5 0 c s、KF - 8 0 1 2、KF - 6 0 0 3、KF - 2 0 1 2 及び X - 2 2 - 1 6 3 A (いずれも商品名) が挙げられる。また、Gelest 社製の商品名、DMS シリーズ (例えば、DMS - V 4 1、DMS - A 1 5、DMS - R 1 8、DMS - C 2 3、DMS - C A 2 1)、ECMS - 2 2 7、DBL - C 3 1 及び EBP - 2 3 4 (いずれも商品名) が挙げられる。

10

【0040】

一般式 (A) で表されるポリシロキサン (A) は、1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0041】

樹脂 (b) として、分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有するポリオルガノシロキサンを用いることもでき、樹脂 (a) が炭素 - 炭素二重結合基を有する場合、樹脂 (b) の Si - H と結合を形成することができる。

【0042】

20

< 分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有するポリシロキサン (B) >

本発明に用いることができる分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有するポリシロキサン (B) (以下、単にポリシロキサン (B) と称す。) は、分子鎖中に 2 個以上の Si - H 基を有する。ここで、ポリシロキサン (B) が「 $\text{SiH}_2\text{-}$ 」構造を有する場合、「 $\text{SiH}_2\text{-}$ 」構造中の Si - H 基は 2 個と数えられる。また、ポリシロキサン (B) が「 $\text{SiH}_3\text{-}$ 」構造を有する場合、「 $\text{SiH}_3\text{-}$ 」構造中の Si - H 基は 3 個と数えられる。

分子鎖中に Si - H 基を 2 つ以上有することで、炭素 - 炭素二重結合基を少なくとも 2 つ有するポリシロキサンを架橋することができる。

【0043】

30

ポリシロキサン (B) は、直鎖状構造と分岐状構造が存在し、直鎖状構造が好ましい。

【0044】

また、ポリシロキサン (B) は、フェニル基を有することが好ましく、フェニル基の含有量は、特に限定されない。音響レンズとしたときの機械的強度の観点から、例えば、2 0 ~ 8 0 モル% であり、好ましくは 3 0 ~ 7 0 モル% である。

ここで、フェニル基の含有量とは、ポリシロキサン (B) を構成する全ユニットを 1 0 0 モル% としたときのフェニル基含有シロキサンユニットのモル% であり、主鎖を構成する Si - O 単位および末端の Si の全ての Si 原子が少なくとも 1 つのフェニル基で置換されている場合、1 0 0 モル% となる。

なお、ポリシロキサンの「ユニット」とは、主鎖を構成する Si - O 単位および末端の Si を言う。

40

【0045】

ポリシロキサン (B) の Si - H 当量は、上記の官能基当量の他に、1 , 3 0 0 g / m o l 以下であることも好ましく、5 0 0 g / m o l 以下がより好ましい。また、この Si - H 当量は、5 0 g / m o l 以上が好ましく、1 0 0 g / m o l 以上がより好ましい。

【0046】

本発明の音響レンズは、嵩高いフェニル基を有することで、音速を高め、かつ、硬度および比重を大きくすることができる。そのため、音響インピーダンスを高めることができる。

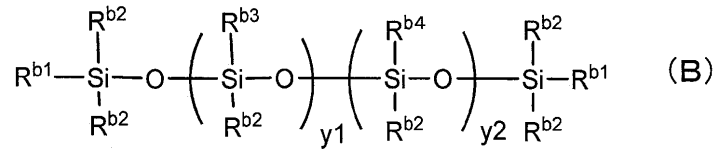
【0047】

50

分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する、直鎖状構造のポリシロキサン(B)は、下記一般式(B)で表されるポリシロキサンが好ましい。

【0048】

【化2】



【0049】

一般式(B)において、 $\text{R}^{\text{b}1}$ および $\text{R}^{\text{b}2}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}6})_2(\text{R}^{\text{b}5})$ を表す。 $\text{R}^{\text{b}5}$ および $\text{R}^{\text{b}6}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。 $\text{R}^{\text{b}3}$ および $\text{R}^{\text{b}4}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}8})_2(\text{R}^{\text{b}7})$ を表す。 $\text{R}^{\text{b}7}$ および $\text{R}^{\text{b}8}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 $y1$ は0以上の整数を表し、 $y2$ は1以上の整数を表す。ここで、 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}8}$ の各基はさらに置換基で置換されていてもよい。ただし、分子鎖中に2個以上のSi-H基を有する。

【0050】

$\text{R}^{\text{b}1}$ および $\text{R}^{\text{b}2}$ におけるアルキル基およびシクロアルキル基は、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ におけるアルキル基およびシクロアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $\text{R}^{\text{b}3}$ および $\text{R}^{\text{b}4}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアルケニル基は、 $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}3}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアルケニル基と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $\text{R}^{\text{b}1} \sim \text{R}^{\text{b}4}$ におけるアリール基の炭素数は6~12が好ましく、6~10がより好ましく、6~8がさらに好ましい。アリール基は、例えば、フェニル、トリル、ナフチルが挙げられる。

【0051】

$-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}6})_2(\text{R}^{\text{b}5})$ の $\text{R}^{\text{b}5}$ および $\text{R}^{\text{b}6}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基は、 $\text{R}^{\text{b}1}$ および $\text{R}^{\text{b}2}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0052】

$-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}8})_2(\text{R}^{\text{b}7})$ の $\text{R}^{\text{b}7}$ および $\text{R}^{\text{b}8}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 $\text{R}^{\text{b}3}$ および $\text{R}^{\text{b}4}$ におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0053】

$\text{R}^{\text{b}1}$ および $\text{R}^{\text{b}2}$ は水素原子、アルキル基、アリール基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}6})_2(\text{R}^{\text{b}5})$ が好ましく、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ がより好ましい。

$\text{R}^{\text{b}3}$ および $\text{R}^{\text{b}4}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}8})_2(\text{R}^{\text{b}7})$ が好ましく、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、ビニル基、フェニル基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ がより好ましい。

【0054】

このうち、 $\text{R}^{\text{b}1}$ および $\text{R}^{\text{b}2}$ は、水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましく、水素原子またはメチル基がさらに好ましい。また、 $\text{R}^{\text{b}1}$ が水素原子、 $\text{R}^{\text{b}2}$ がメチル基の組み合わせが好ましい。

$\text{R}^{\text{b}3}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{\text{b}8})_2(\text{R}^{\text{b}7})$ が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

【 0 0 5 5 】

R^{b4} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または $-O-Si(R^{b8})_2(R^{b7})$ が好ましく、水素原子、アルキル基またはアリール基がより好ましく、水素原子、メチル基またはフェニル基がさらに好ましく、メチル基またはフェニル基がさらに好ましく、フェニル基が特に好ましい。

【 0 0 5 6 】

y_1 は 1 以上の整数が好ましい。

$y_1 + y_2$ は 5 ~ 2000 の整数が好ましく、7 ~ 1000 の整数がより好ましく、10 ~ 50 の整数がさらに好ましく、15 ~ 30 の整数がなかでも好ましい。

本発明において、上記一般式 (B) 中の「 $-Si(R^{b3})(R^{b2})-O-$ 」と「 $-Si(R^{b4})(R^{b2})-O-$ 」は、それぞれ、ポリシロキサン中にブロック重合した形態で存在していてもよいし、ランダムに存在する形態であってもよい。

10

【 0 0 5 7 】

$R^{b1} \sim R^{b3}$ の組み合わせとしては、 R^{b1} が水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R^{b2} が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R^{b3} が水素原子の組み合わせが好ましく、 R^{b1} が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R^{b2} が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R^{b3} が水素原子の組み合わせがより好ましい。

【 0 0 5 8 】

直鎖状構造のポリシロキサン (B) は、例えば、メチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー (トリメチルシロキシ末端) である、HMS - 151 ($Si-H$ 当量 490 g/mol)、HMS - 301 ($Si-H$ 当量 245 g/mol)、HMS - 501 ($Si-H$ 当量 135 g/mol) および HMS - 064 ($Si-H$ 当量 1,240 g/mol)、メチルヒドロシロキサンポリマー (トリメチルシロキシ末端) である HMS - 991 ($Si-H$ 当量 67 g/mol) ならびにメチルヒドロシロキサン - フェニルメチルシロキサンコポリマー (水素末端) である HPM - 502 ($Si-H$ 当量 165 g/mol) が挙げられる (いずれも Gelest 社製の商品名)。

20

【 0 0 5 9 】

なお、直鎖状構造、分岐状構造ともに、分子内における架橋反応の進行を防止する点から、ビニル基を有さないことが好ましく、なかでも分岐状構造のものは、ビニル基を有さないことが好ましい。

30

【 0 0 6 0 】

分子鎖中に 2 個以上の $Si-H$ 基を有する、分岐状構造のポリシロキサン (B) は、分岐構造と 2 個以上のヒドロシリル基 ($Si-H$ 基) を有する。

比重は、0.9 ~ 0.95 が好ましい。

分岐状構造のポリシロキサン (B) は、下記平均組成式 (b) で表されるものが好ましい。

【 0 0 6 1 】

平均組成式 (b) : $[H_a(R^{b9})_3 - aSiO_{1/2}]_{y3} [SiO_{4/2}]_{y4}$

【 0 0 6 2 】

ここで、 R^{b9} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 a は 0.1 ~ 3 を表し、 y_3 および y_4 は各々独立に 1 以上の整数を表す。

40

【 0 0 6 3 】

R^{b9} におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、 R^{b3} および R^{b4} におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基およびアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

a は、好ましくは 1 である。

$a/3$ で表されるヒドロシリル基の含有率は、0.1 を超え 0.6 未満が好ましく、0.1 を超え 0.4 未満がより好ましい。

【 0 0 6 4 】

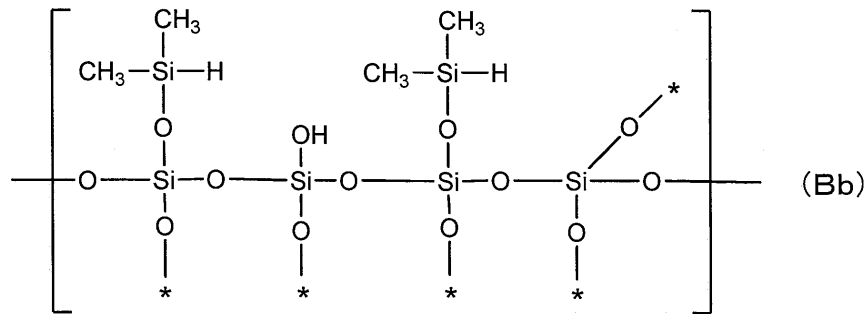
一方、分岐状構造のポリシロキサン (B) を化学構造式で表すと、 $-O-Si(CH_3$

50

)₂(H)が主鎖を構成するSi原子に結合しているポリシロキサンが好ましく、下記一般式(Bb)で表される構造を有するものがより好ましい。

【0065】

【化3】



10

【0066】

一般式(Bb)において、*は少なくともシロキサンのSi原子と結合することを意味する。

【0067】

分岐状構造のポリシロキサン(B)は、例えば、HQM-107(商品名、Gelbst社製、水素化Qレジン)、HDP-111(商品名、Gelbst社製、ポリフェニル-(ジメチルヒドロキシ)シロキサン(水素末端)、[(HMe₂SiO)(C₆H₅Si)O]:99-100mol%)が挙げられる。

20

なお、MeはCH₃である。

【0068】

本発明における分子鎖中に2個以上のSi-H基を有するポリシロキサン(B)は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、直鎖状構造のポリシロキサン(B)と分岐状構造のポリシロキサン(B)を組み合わせ用いてもよい。

【0069】

本発明の樹脂材料において、樹脂(a)と樹脂(b)との相分離をより低減させることにより、音響レンズの音響波感度をより向上させるため、樹脂(a)の少なくとも一部が、樹脂(b)の少なくとも一部と結合していることが好ましい。以下、樹脂(a)の少なくとも一部が、樹脂(b)の少なくとも一部と結合してなる樹脂を「複合樹脂」と称することもある。以下、複合樹脂の好ましい形態について記載する。

30

【0070】

上記複合樹脂としては、例えば以下の複合樹脂が挙げられる。

樹脂(a)が有するエポキシ基と、樹脂(b)が有するアミノ基及び/又はカルボキシ基との反応によるエポキシ開環構造を有する複合樹脂、

樹脂(a)が有するフェノール性水酸基と、樹脂(b)が有するエポキシ基との反応によるエポキシ開環構造を有する複合樹脂、

樹脂(a)が有する炭素—炭素二重結合基と、樹脂(b)が有する炭素—炭素二重結合基との重合による炭素—炭素結合を有する複合樹脂、並びに、

40

樹脂(a)が有するメチロール基と、樹脂(b)が有するヒドロキシ基及び/又はアミノ基との反応により生じた生じたエーテル結合及び/又はイミノ結合〔-N(R)-、Rは水素結合又は置換基を示す。〕を有する複合樹脂

これらの複合樹脂は、樹脂(a)と樹脂(b)が高効率で反応するため、相分離低減による音響レンズの感度向上の点から好ましい。中でも、重合が連続し、架橋密度が高くなるという点から、樹脂(a)が有する炭素—炭素二重結合基と、樹脂(b)が有する炭素—炭素二重結合基との重合反応により生じた炭素—炭素結合を有する複合樹脂が好ましい。

【0071】

50

複合樹脂は、樹脂（a）および樹脂（b）以外の構造単位（以下、その他の構造単位と称す。）を有してもよい。

その他の構造単位としては、本発明の効果を奏する限り特に制限されることなく導入することができるが、例えば、樹脂（a）と結合可能な化合物を添加することができ、樹脂（a）がエポキシ樹脂の場合は、アミン化合物やチオール化合物などが挙げられる。樹脂（a）が不飽和ポリエステルの場合は、後述のラジカル開始剤などを添加することができる。樹脂（a）がフェノール樹脂の場合は、エポキシ化合物などを添加することができる。

複合樹脂中、その他の構造単位の割合は、0～30質量％であることが好ましく、0～20質量％であることがより好ましい。

10

【0072】

ラジカル開始剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、アゾ系化合物、ビベンジル化合物等の熱ラジカル開始剤が好ましく用いられる。

【0073】

熱ラジカル開始剤の具体例としては、イルガキュアー184、イルガキュアー369、イルガキュアー379、イルガキュアー651、イルガキュアー907、イルガキュアー819（以上、BASF社製）、ダロキュアー4265、ダロキュアーTPO（以上、メルク社製）、パーヘキサH、パーヘキサHC、パーヘキサC、パーヘキサV、パーヘキサ22、パーブチルH、パークミルD、パーブチルP、パーブチルC、パーブチルD、パーヘキシルD、パーヘキサ25B、パーヘキシン25B、パーロイルL、ナイパーBW、ナイパーBMT-K40、ナイパーBMT-M、パーブチルPV、パーヘキサ25O、パーオクO、パーヘキシルO、パーブチルO、パーブチルL、パーブチル355、パーヘキシルI、パーブチルI、パーブチルE、パーヘキサ25Z、パーブチルA、パーヘキシルZ、パーブチルZT、パーブチルZ（以上、いずれも商品名、日本油脂社製）が挙げられる。

20

ラジカル開始剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用することも可能である。

30

【0074】

本発明の音響レンズ用樹脂材料は、樹脂（a）と樹脂（b）がブレンド樹脂の状態に含まれていてもよい。なお、このブレンド樹脂の調製においては、樹脂（a）と樹脂（b）との結合反応を積極的に生じさせること（例えば加熱）はしないが、ブレンドの工程で樹脂（a）の一部と樹脂（b）の一部との間に結合が生じてもよい。

【0075】

本発明の樹脂材料中、樹脂（a）の含有質量 m_a に対する、樹脂（b）の含有質量 m_b の比は、 $m_a : m_b = 30 : 70 \sim 70 : 30$ が好ましく、 $35 : 65 \sim 65 : 35$ がより好ましく、 $40 : 60 \sim 60 : 40$ がさらに好ましい。含有質量比が上記範囲内にあることで、音響レンズの音響波感度をより高め、音響レンズの音響インピーダンスをより生体の値に近くすることができ、音響レンズの引裂強度をより高めることができる。

40

ここで、本発明の樹脂材料中の、樹脂（a）の含有質量 m_a 及びシリコン樹脂（b）の含有質量 m_b は、例えば、合成時の仕込み量（質量比）から、算出することができる。

【0076】

本発明に用いられる複合樹脂は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明の樹脂材料中における、上記樹脂（a）、樹脂（b）は、それぞれ1種であっても2種以上であってもよい。

【0077】

本発明の音響レンズ用樹脂材料のゲル分率は、70質量％以上が好ましく、80質量％以上がより好ましく、90質量％以上がさらに好ましい。実質的な上限値は、100質量

50

%である。ゲル分率が高い程、樹脂(a)と樹脂(b)の結合が進み高分子量化し、溶媒への溶解度が低下していることを示す。本発明の音響レンズ用樹脂材料は、ゲル分率が上記範囲内にあることで、樹脂(a)と樹脂(b)との相分離が抑制され、音響レンズの音響波感度をより高めることができる。

ゲル分率は、実施例の項に記載の方法により算出することができる。

【0078】

本発明の樹脂材料から得られる音響レンズの音響インピーダンスは、生体の値に近いことが好ましく、 1.3 Mrayls すなわち $1.3 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上であることがより好ましい。このため、本発明の音響レンズの密度は、 1.05 g/cm^3 以上 2.00 g/cm^3 以下が好ましく、 1.07 g/cm^3 以上 1.80 g/cm^3 以下がより好ましく、 1.10 g/cm^3 以上 1.60 g/cm^3 以下がさらに好ましい。ここで、密度の値は、小数点以下第3位を四捨五入した値である。本発明の音響レンズの密度は、例えば、後述の実施例に記載の方法で測定したり、各樹脂の密度から算出することができる。本発明の音響レンズにおいて、樹脂(a)と樹脂(b)との混合物ないし複合樹脂の密度が上記範囲内にあることが特に好ましい。

【0079】

(4) その他の添加剤

本発明の音響レンズ用樹脂材料は、フィラー、触媒、溶媒、分散剤、顔料、染料、耐電防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤、硬化遅延剤などを適宜配合することができる。

【0080】

- フィラー -

本発明の音響レンズ用樹脂材料は、無機フィラーを含有することなく、優れた特性を有する音響レンズを作製することができるが、フィラーを含有していてもよい。

フィラーとしては、音響レンズ用樹脂材料に使用されるフィラーであれば特に制限されることなく使用することができ、具体的には、無機化合物粒子が挙げられる。

無機化合物粒子における無機化合物としては、酸化ケイ素(シリカ)、炭化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、硫酸バリウム、酸化セリウム、炭酸カルシウム、窒化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化バナジウム、窒化ケイ素、炭酸バリウム、炭化チタン、窒化チタン、酸化銅、炭化ジルコニウム、炭化タングステン、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、酸化スズおよび酸化イットルビウムが挙げられ、シリカ、炭化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、硫酸バリウムおよび酸化セリウムからなる群から選択されるいずれかが好ましく、シリカ、アルミナ、硫酸バリウムおよび酸化セリウムからなる群から選択されるいずれかがより好ましく、シリカがさらに好ましい。

【0081】

音響レンズ用樹脂材料が無機化合物粒子を含有することにより、樹脂材料から得られる音響レンズの音響インピーダンス、機械強度(引裂強度および硬度等)の向上効果が得られる。

【0082】

無機化合物粒子の平均一次粒子径は、音響レンズの音響波減衰量の上昇を抑制し、かつ引裂強度を向上させる観点から 16 nm を越え 100 nm 未満が好ましく、 $5 \text{ nm} \sim 90 \text{ nm}$ がより好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 80 \text{ nm}$ がさらに好ましく、 $15 \text{ nm} \sim 70 \text{ nm}$ が特に好ましい。

【0083】

ここで、平均一次粒子径とは、体積平均粒子径を意味する。この体積平均粒子径は、例えば、粒度分布をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置(例えば、堀場製作所社製、商品名「LA910」)を用いて測定することができる。本明細書において、カタログに平均一次粒子径が記載されていないもの、または、新たに製造したものは、上記測定法で求められる平均一次粒子径である。

ここで、無機化合物粒子の平均一次粒子径は、表面処理された状態での平均一次粒子径

を意味する。

【0084】

無機化合物粒子は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0085】

無機化合物粒子は、音響レンズの硬度および/または機械強度の向上の点から、比表面積は $1 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $5 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $10 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ が特に好ましい。

【0086】

無機化合物粒子は、粒子の表面が処理(修飾)されていることが好ましく、シラン化合物で表面処理されていることがより好ましい。

10

無機化合物粒子をシラン化合物で表面処理することで、シロキサン結合を有する本発明に用いられるポリマーとの相互作用が強くなり、また、親和性が高くなるため、平均一次粒子径の小さい無機化合物粒子の微分散が可能になると考えられる。このため、無機化合物微粒子は、機械適応力が加わった際のストッパーとしての機能をより発揮し、音響レンズ用樹脂の硬度および機械強度が向上するものと考えられる。

表面処理の手法は通常的手法であればよい。シラン化合物での表面処理の手法としては、例えば、シランカップリング剤で表面処理する手法およびシリコン化合物で被覆する手法が挙げられる。

【0087】

20

(i) シランカップリング剤

シランカップリング剤は、音響レンズの硬度および/または機械強度の向上の点から、加水分解性基を有するシランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤における加水分解性基は、水により加水分解されて水酸基となり、この水酸基が無機化合物粒子表面の水酸基と脱水縮合反応することで、無機化合物粒子の表面改質が行われ、得られる音響レンズの硬度および/または機械強度が向上される。加水分解性基は、例えば、アルコキシ基、アシルオキシ基およびハロゲン原子が挙げられる。

なお、無機化合物粒子の表面が疎水性に表面改質されていると、無機化合物粒子とビニルシリコンおよびハイドロシリコンとの親和性が良好となり、得られる音響レンズの硬度および機械強度が向上するため好ましい。

30

【0088】

官能基として疎水性基を有するシランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン(MTMS)、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシランおよびデシルトリメトキシシランのようなアルコキシシラン；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシランおよびフェニルトリクロロシランのようなクロロシラン；ならびにヘキサメチルジシラザン(HMDS)が挙げられる。

【0089】

40

また、官能基としてビニル基を有するシランカップリング剤としては、例えば、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランおよびビニルメチルジメトキシシランのようなアルコキシシラン；ビニルトリクロロシランおよびビニルメチルジクロロシランのようなクロロシラン；ならびにジビニルテトラメチルジシラザンが挙げられる。

【0090】

シランカップリング剤としては、トリアルキルシリル化剤が好ましく、トリメチルシリル化剤がより好ましい。

50

シラン化合物としては、例えば、上記シランカップリング剤およびシランカップリング剤における官能基がアルキル基で置換されたシランカップリング剤が挙げられる。

また、トリメチルシリル化剤としては、例えば、上記シランカップリング剤に記載のトリメチルクロロシランおよびヘキサメチルジシラザン（HMDS）等ならびに官能基がアルキル基で置換されたシランカップリング剤であるメチルトリメトキシシラン（MTMS）およびトリメチルメトキシシラン等が挙げられる。

【0091】

市販のシランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）（商品名：HEXAMETHYLDISILAZANE（SIH6110.1）およびGelest社製）が挙げられる。

無機化合物粒子表面に存在する水酸基は、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、メチルトリメトキシシラン（MTMS）およびトリメチルメトキシシラン等との反応によりトリメチルシリル基で覆われ、無機化合物粒子表面が疎水性に改質される。

なお、本発明においては、シランカップリング剤を1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0092】

（ii）シリコン化合物

無機化合物粒子を被覆するシリコン化合物は、シロキサン結合で構成されたポリマーであればよい。

シリコン化合物としては、例えば、ポリシロキサンの側鎖および／または末端の全部または一部がメチル基になっているシリコン化合物、側鎖の一部が水素原子であるシリコン化合物、側鎖および／または末端の全部または一部にアミノ基および／またはエポキシ基等の有機基を導入した変性シリコン化合物ならびに分岐構造を有するシリコンレジンが挙げられる。なお、シリコン化合物は直鎖状または環状のいずれの構造でもよい。

【0093】

ポリシロキサンの側鎖および／または末端の全部または一部がメチル基になっているシリコン化合物としては、例えば、ポリメチルヒドロシロキサン（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）、ポリメチルフェニルシロキサン（水素末端）およびポリメチルフェニルシロキサン（トリメチルシロキシ末端）のようなモノメチルポリシロキサン、例えば、ジメチルポリシロキサン（水素末端）、ジメチルポリシロキサン（トリメチルシロキシ末端）および環状ジメチルポリシロキサンのようなジメチルポリシロキサンが挙げられる。

【0094】

側鎖の一部が水素原子であるシリコン化合物としては、例えば、メチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー（トリメチルシロキシ末端）、メチルヒドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（水素末端）、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）、ポリエチルヒドロシロキサン（トリエチルシロキシ末端）、ポリフェニル - （ジメチルヒドロシロキシ）シロキサン（水素末端）、メチルヒドロシロキサン - フェニルメチルシロキサンコポリマー（水素末端）、メチルヒドロシロキサン - オクチルメチルシロキサンコポリマーおよびメチルヒドロシロキサン - オクチルメチルシロキサン - ジメチルシロキサンターポリマーが挙げられる。

【0095】

また、有機基を導入した変性シリコンとしては、例えば、アミノ基、エポキシ基、メトキシ基、（メタ）アクリロイル基、フェノール基、カルボン酸無水物基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基および／または水素原子の有機基を導入した反応性シリコンおよび、例えば、ポリエーテル、アラルキル、フルオロアルキル、長鎖アルキル、長鎖アラルキル、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミドおよび／またはポリエーテルメトキシで変性された非反応性シリコン等が挙げられる。

【0096】

シリコン化合物で被覆された無機化合物粒子は、常法により得ることができる。例えば、無機化合物粒子をジメチルポリシロキサン中で一定時間混合攪拌し、濾過することにより得られる。

また、シリコン化合物として反応性の変性シリコンを用いる場合には、有機基が無機化合物粒子表面の水酸基と反応することで、無機化合物粒子の表面改質が行われ、得られる音響レンズの硬度および/または機械強度が向上される。

【0097】

市販のシリコン化合物としては、例えば、ポリメチルヒドロシロキサン（トリメチルシロキシ末端）であるメチルヒドロジェンシリコンオイル（MHS）（商品名：KF-99、信越化学工業株式会社製）が挙げられる。

10

【0098】

無機化合物粒子の表面改質の度合い、すなわち無機化合物粒子の疎水化度は、下記メタノール疎水化度により調べることができる。

無機化合物粒子は、以下のメタノール滴定試験により算出されるメタノール疎水化度が40～80質量%であることが好ましく、50～80質量%であることがより好ましく、60～80質量%であることがさらに好ましい。ここで、メタノール疎水化度が大きいほど疎水性が高く、小さいほど親水性が高いことを示す。

イオン交換水50ml、試料となる無機化合物粒子0.2gをビーカーに入れ25とし、マグネティックスターラーで攪拌しているところへ、ピュレットからメタノールを滴下し、試料全量が沈むまでに滴下したメタノール量（Xg）を測定する。下記式より、メタノール疎水化度を算出する。

20

【0099】

メタノール疎水化度（質量%）＝ $\{X / (50 + X)\} \times 100$

【0100】

メタノール疎水化度が上記好ましい範囲内にあることで、音響レンズ用樹脂材料の粘度上昇を抑えることができ、また、音響レンズの音響波感度の低下を抑制することができる。

【0101】

無機化合物粒子の一次粒子におけるワーデルの球形度は、0.7～1が好ましく、0.8～1がより好ましく、0.9～1がさらに好ましい。

30

ここで、「ワーデルの球形度」（化学工学便覧、丸善株式会社発行参照）とは、粒子の球形度を、（粒子の投影面積に等しい円の直径）／（粒子の投影像に外接する最小円の直径）で測る指数であり、この指数が1.0に近いほど真球体に近い粒子であることを意味する。

ワーデルの球形度（以下、単に球形度とも称す。）の測定には、例えば、SEM（Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡）写真を用いることができる。具体的には、SEM写真により、例えば100個程度の一次粒子を観察し、それらの球形度を算出する。算出した球形度の合計を観察した一次粒子の数で除した平均値を、球形度とする。

40

【0102】

ワーデルの球形度が上記好ましい範囲内にあると、音響レンズに音響波を照射した際に無機化合物粒子に当たる音響波の面積が小さくなるため、音響波感度が向上すると考えられる。特に、無機化合物粒子が有する特定の平均一次粒子径の範囲において、音響波感度がより効果的に向上する点から、無機化合物粒子の形状は球状であることが好ましく、真球状であることがより好ましい。

なお、本明細書において、「真球状」とはワーデルの球形度が0.9～1の範囲にある若干歪んだ球も含む。

【0103】

無機化合物粒子のなかでも、シリカ粒子は、その製法によって、シラン化合物を燃焼さ

50

せて得られる燃焼法シリカ（即ち、ヒュームドシリカ）、金属珪素粉を爆発的に燃焼させて得られる爆燃法シリカ、珪酸ナトリウムと鉱酸との中和反応によって得られる湿式シリカ（このうちアルカリ条件で合成したものを沈降法シリカ、酸性条件で合成したものをゲル法シリカという）およびヒドロカルビルオキシシランの加水分解によって得られるゾルゲル法シリカ（いわゆる S t o e b e r 法）に大別される。

真球状のシリカ粒子の製造方法としては、爆発法およびゾルゲル法が挙げられ、好ましい。

【 0 1 0 4 】

ゾルゲル法とは、ヒドロカルビルオキシシラン（好ましくはテトラヒドロカルビルオキシシラン）もしくはその部分加水分解縮合生成物またはそれらの組み合わせを加水分解および縮合することにより、本質的に SiO_2 単位からなる親水性の球状シリカ粒子を得る方法である。

また、シリカ粒子表面の疎水化処理は、親水性の球状シリカ粒子の表面に、 $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位（ R^3 は同一または異なり、置換または非置換の炭素原子数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基）を導入することにより施すことができる。

具体的には、例えば、特開 2007 - 99582 号公報および特開 2014 - 114175 号公報記載の方法により行うことができる。

【 0 1 0 5 】

- 触媒 -

触媒としては、例えば、白金または白金含有化合物（以下、単に白金化合物ともいう。）が挙げられる。白金または白金化合物としては、任意のものを使用することができる。

具体的には、白金黒または白金を無機化合物またはカーボンプラック等に担持させたもの、塩化白金酸または塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンの錯塩、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯塩等が挙げられる。触媒は 1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 1 0 6 】

触媒は、ハイドロシリコーンの $\text{Si}-\text{H}$ 基が、ビニルシリコーンのビニル基に対して付加するヒドロシリル化反応において必要である。ヒドロシリル化反応（付加硬化反応）が進行することで、ビニルシリコーンがハイドロシリコーンで架橋され、シリコーン樹脂が形成される。

ここで、触媒は本発明の音響レンズ用樹脂材料中に含有させてもよく、また、音響レンズ用樹脂材料に含有させずに、音響レンズ用樹脂材料を用いて成形等する際に音響レンズ用樹脂材料と接触させてもよい。なお、後者の方が好ましい。

【 0 1 0 7 】

市販の白金触媒としては、例えば、白金化合物（商品名：PLATINUM CYCLOVINYL METHYLSILOXANE COMPLEX IN CYCLIC METHYL VINYL SILOXANES (SIP6832.2)、Pt 濃度 2 質量% および商品名：PLATINUM DIVINYLTETRAMETHYLDISILOXANE COMPLEX IN VINYL - TERMINATED POLYDIMETHYLSILOXANE (SIP6830.3)、Pt 濃度 3 質量%、いずれも Gel est 社製）が挙げられる。

【 0 1 0 8 】

触媒を本発明の音響レンズ用樹脂材料に含有させる場合には、触媒の含有量は特に制限するものではないが、反応性の観点から、ポリシロキサン混合物 100 質量部に対し、0.00001 ~ 0.05 質量部が好ましく、0.00001 ~ 0.01 質量部がより好ましく、0.00002 ~ 0.01 質量部がさらに好ましく、0.00005 ~ 0.005 質量部が特に好ましい。

【 0 1 0 9 】

また、適切な白金触媒を選択することにより硬化温度を調節することができる。例えば、白金 - ビニルジシロキサンは 50 以下での室温硬化（RTV）に、白金 - 環状ビニル

10

20

30

40

50

シロキサンは130 以上での高温硬化（HTV）に使用される。

【0110】

- 硬化遅延剤 -

本発明において、硬化反応に対する硬化遅延剤を適宜に用いることができる。硬化遅延剤は、上記付加硬化反応を遅らせる用途で使用され、例えば、低分子量のビニルメチルシロキサンホモポリマー（商品名：VMS-005、Gelest社製）が挙げられる。

硬化遅延剤の含有量により、硬化速度、すなわち作業時間を調整することができる。

【0111】

<音響レンズ用樹脂材料および音響レンズ用樹脂シートの製造方法>

本発明の音響レンズ用樹脂材料は、通常の方法で調製することが可能である。

例えば、樹脂（a）及び（b）と、含有してもよい上記その他の成分を、ラボプラストミル、ニーダー、加圧ニーダー、パンバリーミキサー（連続ニーダー）又は2本ロールの混練装置を用いて、70～300 で0.5～10時間混練することにより得ることができる。各成分の混合順序は特に限定されない。

【0112】

このようにして得られた本発明の音響レンズ用樹脂材料を、例えば、熱プレスすることにより、音響レンズ用樹脂シートを得ることができる。熱プレスの方法としては、特に制限はなく、常法により行うことができる。例えば、MINI TEST PRESS MPP-WNL（東洋精機社製、商品名）等の装置を用いて、70～300 で1～10分、5～30MPaの圧力で熱プレスする態様が挙げられる。

【0113】

上記の混練工程及び／又は熱プレス工程における加熱により、樹脂（a）が有する官能基同士が互いに反応して、樹脂（a）同士が結合してなる音響レンズ用樹脂材料及び音響レンズ用樹脂シートを得ることができる。特に、樹脂（a）が熱硬化性樹脂である場合には、上記の混練工程及び／又は熱プレス工程により、熱硬化された樹脂（a）を含有してなる音響レンズ用樹脂材料及び音響レンズ用樹脂シートを得ることができる。

また、樹脂（b）が、樹脂（a）の有するエポキシ基、炭素—炭素二重結合基、メチロール基及び／又はフェノール性水酸基と反応して結合可能な官能基を有する場合には、上記の混練工程及び／又は熱プレス工程により、熱硬化に加えて、官能基同士の反応により結合が形成され、樹脂（a）の少なくとも一部と樹脂（b）の少なくとも一部が結合してなる複合樹脂を含有してなる、音響レンズ用樹脂材料及び音響レンズ用樹脂シートを得ることができる。

【0114】

<音響レンズ用樹脂シートの引裂強度および音響波特性>

音響レンズ用樹脂シートは、本発明の音響レンズ用樹脂材料を熱プレス等により成形したものである。

以下に、音響レンズ用樹脂シートの引裂強度および音響波特性について詳細に記載する。

ここで、音響波特性は、超音波特性について記載する。ただし、音響波特性は超音波特性に限定されるものではなく、被検対象および測定条件等に応じて選択される、適切な周波数の音響波特性に関するものである。

【0115】

[引裂強度]

引裂強度は1N/cm以上が好ましく、5N/cm以上がより好ましく、10N/cm以上がさらに好ましい。引裂強度は実施例の項に記載の方法により測定することができる。

【0116】

[音響インピーダンス]

音響インピーダンスは、生体の音響インピーダンスに近いことが好ましく、具体的には、 $1.10 \sim 1.75 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ が好ましく、 $1.20 \sim 1.70 \times 1$

10

20

30

40

50

$0.6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ がより好ましく、 $1.25 \sim 1.65 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ がさらに好ましく、 $1.30 \sim 1.60 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ が特に好ましい。

音響インピーダンスは実施例の項に記載の方法により求めることができる。

【0117】

[音響波(超音波)減衰量、感度]

実施例の項に記載の方法により求めることができる。

本発明における評価系においては、音響波(超音波)感度は -70 dB 以上が好ましく、 -68 dB 以上がより好ましい。

【0118】

本発明の音響レンズ用樹脂材料を含んでなる本発明の音響レンズは、例えば、音響波プローブに用いることができる。また、この音響波プローブは、音響波測定装置に好ましく用いることができる。なお、本発明の音響波測定装置とは、超音波診断装置または光音響波測定装置に限らず、対象物で反射または発生した音響波を受信し、画像または信号強度として表示する装置を称する。

特に、本発明の音響レンズ用樹脂材料は、超音波診断装置の音響レンズ、光音響波測定装置または超音波内視鏡における音響レンズの材料ならびに超音波トランスデューサレイとして容量性マイクロマシン超音波振動子(cMUT: Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers)を備える超音波プローブにおける音響レンズの材料等に好適に用いることができる。

本発明の音響レンズ用樹脂材料は、具体的には、例えば、特開2005-253751号公報、特開2003-169802号公報などに記載の超音波診断装置、および、特開2013-202050号公報、特開2013-188465号公報、特開2013-180330号公報、特開2013-158435号公報、特開2013-154139号公報などに記載の光音響波測定装置などの音響波測定装置の音響レンズに好ましく適用される。

【0119】

<<音響波探触子(プローブ)>>

本発明の音響波プローブの構成を、図1に記載する、超音波診断装置における超音波プローブの構成に基づき、以下により詳細に説明する。なお、超音波プローブとは、音響波プローブにおける音響波として、特に超音波を使用するプローブである。そのため、超音波プローブの基本的な構造は音響波プローブにそのまま適用することができる。

【0120】

- 超音波プローブ -

超音波プローブ10は、超音波診断装置の主要構成部品であって、超音波を発生するとともに、超音波ビームを送受信する機能を有するものである。超音波プローブ10の構成は、図1に示すように、先端(被検対象である生体に接する面)部分から音響レンズ1、音響整合層2、圧電素子層3、バッキング材4の順に設けられている。なお、近年、高次高調波を受信することを目的に、送信用超音波振動子(圧電素子)と、受信用超音波振動子(圧電素子)を異なる材料で構成し、積層構造としたものも提案されている。

【0121】

<圧電素子層>

圧電素子層3は、超音波を発生する部分であって、圧電素子の両側に電極が貼り付けられており、電圧を加えると圧電素子が伸縮と膨張を繰り返し振動することにより、超音波が発生する。

【0122】

圧電素子を構成する材料としては、水晶、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 および KNbO_3 などの単結晶、 ZnO および AlN などの薄膜ならびに $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 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。一般的には、変換効率のよいPZT:チタン酸ジルコン酸鉛等の圧電セラミックスが使用されている。

また、高周波側の受信波を検知する圧電素子には、より広い帯域幅の感度が必要である。このため、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（P V D F）などの有機系高分子物質を利用した有機圧電体が使用されている。

さらに、特開 2 0 1 1 - 0 7 1 8 4 2 号公報等には、優れた短パルス特性および広帯域特性を示し、量産性に優れ、特性ばらつきの少ないアレイ構造が得られる、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）技術を利用した c M U T が記載されている。

本発明においては、いずれの圧電素子材料も好ましく用いることができる。

【 0 1 2 3 】

< バックリング材 >

バックリング材 4 は、圧電素子層 3 の背面に設けられており、余分な振動を抑制することにより超音波のパルス幅を短くし、超音波診断画像における距離分解能の向上に寄与する。

【 0 1 2 4 】

< 音響整合層 >

音響整合層 2 は、圧電素子層 3 と被検対象間での音響インピーダンスの差を小さくし、超音波を効率よく送受信するために設けられる。

【 0 1 2 5 】

< 音響レンズ >

音響レンズ 1 は、屈折を利用して超音波をスライス方向に集束し、分解能を向上させるために設けられる。また、被検対象である生体と密着し、超音波を生体の音響インピーダンス（人体では、 $1.4 \sim 1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ ）と整合させること、および、音響レンズ 1 自体の超音波減衰量が小さいことが求められている。

すなわち、音響レンズ 1 の材料としては、音速が人体の音速よりも十分小さく、超音波の減衰が少なく、また、音響インピーダンスが人体の皮膚の値に近い材料を使用することで、超音波の送受信感度がよくなる。

本発明の音響レンズ用樹脂材料は、音響インピーダンスが $1.7 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ 以下である音響レンズに好ましく用いることができる。なお、下限は、 $1.2 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{sec}$ 以上であることが好ましい。

音響レンズの音響インピーダンスの詳細は、上記音響レンズ用樹脂シートの項に記載する態様を好ましく適用することができる。

【 0 1 2 6 】

このような構成の超音波プローブ 10 の動作を説明する。圧電素子の両側に設けられた電極に電圧を印加して圧電素子層 3 を共振させ、超音波信号を音響レンズから被検対象に送信する。受信時には、被検対象からの反射信号（エコー信号）によって圧電素子層 3 を振動させ、この振動を電気的に変換して信号とし、画像を得る。

【 0 1 2 7 】

特に、本発明の音響レンズ用樹脂材料から得られる音響レンズは、一般的な医療用超音波トランスデューサとしては、およそ 5 MHz 以上の超音波の送信周波数で、顕著な感度改善効果を確認できる。特に 10 MHz 以上の超音波の送信周波数で、特に顕著な感度改善効果が期待できる。

以下、本発明の音響レンズ用樹脂材料から得られる音響レンズが、従来の課題に対し特に機能を発揮する装置について、詳細に記載する。

なお、下記に記載する以外の装置に対しても、本発明の音響レンズ用樹脂材料は優れた効果を示す。

【 0 1 2 8 】

- c M U T（容量性マイクロマシン超音波振動子）を備える超音波プローブ -

特開 2 0 0 6 - 1 5 7 3 2 0 号公報、特開 2 0 1 1 - 7 1 8 4 2 号公報などに記載の c M U T デバイスを超音波診断用トランスデューサアレイに用いる場合、一般的な圧電セラミックス（P Z T）を用いたトランスデューサと比較して、一般的には、その感度が低く

10

20

30

40

50

なる。

しかし、本発明の音響レンズ用樹脂材料から得られる音響レンズを用いることで、c M U Tの感度不足を補うことが可能である。これにより、c M U Tの感度を、従来のトランスデューサの性能に近づけることができる。

なお、c M U TデバイスはM E M S技術により作製されるため、圧電セラミックスプローブよりも量産性が高く、低コストな超音波プローブを市場に提供することができる。

【0129】

- 光超音波イメージングを用いる光音響波測定装置 -

特開2013-158435号公報などに記載の光超音波イメージング(P A I : P h o t o A c o u s t i c I m a g i n g)は、人体内部へ光(電磁波)を照射し、照射した光によって人体組織が断熱膨張する際に発生する超音波を画像化したもの、または超音波の信号強度を表示する。

ここで、光照射によって発生する超音波の音圧は微量であるため、人体深部の観察が困難であるという課題がある。

しかし、本発明の音響レンズ用樹脂材料から得られる音響レンズを用いることで、この課題に対して有効な効果を発揮することができる。

【0130】

- 超音波内視鏡 -

特開2008-311700号公報などに記載の超音波内視鏡における超音波は、その構造上、信号線ケーブルが体表用トランスデューサと比較して長いため、ケーブル損失に伴い、トランスデューサの感度向上が課題である。また、この課題に対しては、下記の理由により、効果的な感度向上手段がないと言われている。

【0131】

第一に、体表用の超音波診断装置であれば、トランスデューサ先端にアンプ回路、A D変換I C等の設置が可能である。これに対して、超音波内視鏡は体内に挿入して使用するため、トランスデューサの設置スペースが狭く、トランスデューサ先端へのアンプ回路、A D変換I C等の設置は困難である。

第二に、体表用の超音波診断装置におけるトランスデューサで採用されている圧電単結晶は、その物理特性およびプロセス適性上、超音波の送信周波数7~8 M H z以上のトランスデューサへの適用は困難である。しかしながら、内視鏡用超音波は概して超音波の送信周波数7~8 M H z以上のプローブであるため、圧電単結晶材を用いた感度向上も困難である。

【0132】

しかし、本発明の音響レンズ用樹脂材料から得られる音響レンズを用いることで、内視鏡超音波トランスデューサの感度を向上させることが可能である。

また、同一の超音波の送信周波数(例えば10 M H z)を使用する場合でも、内視鏡用超音波トランスデューサにおいて本発明の音響レンズ用樹脂材料から得られる音響レンズを用いる場合には、特に有効性が発揮される。

【実施例】

【0133】

以下に本発明を、音響波として超音波を用いた実施例に基づいてさらに詳細に説明する。なお、本発明は超音波に限定されるものではなく、被検対象および測定条件等に応じて適切な周波数を選択してさえいれば、可聴周波数の音響波を用いてもよい。以下、室温とは25℃を意味する。

【0134】

[実施例]

<樹脂シートの作製>

(1) 樹脂シートNo. 101~112及びc13~c17の作製

樹脂(a)として、エポキシ樹脂 4004P(商品名、三菱化学社製)80質量部、樹脂(b)として、KF-96-50cs(商品名、信越シリコン社製)20質量部を

10

20

30

40

50

ラボプラストミル（東洋精機社製）で150、2時間混練した。その後、混練した樹脂材料に熱プレス処理を施し、縦60mm、横60mm、厚み2mmの樹脂シートNo. 101を作製した。

ここで、熱プレス処理は、樹脂材料を金型に詰め、東洋精機社製「MINI TEST PRESS MP-WNL」を用いて、プレス温度を200に設定して10MPaで5分プレスすることにより、製膜した。

樹脂（a）及び樹脂（b）を、下記表1に記載の種類及び配合比に変更した以外は樹脂シートNo. 101の作製と同様にして、樹脂シートNo. 102～112及びc13～c17を作製した。

【0135】

10

（2）樹脂シートNo. c11の作製

ビニル末端ポリジメチルシロキサン DMS-V41（商品名、Gelest社製）96質量部、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー HMS-301（商品名、Gelest社製）4質量部、白金触媒SIP6830.3（商品名、Gelest社製）0.03質量部を混合して樹脂材料とし、この樹脂材料に上記熱プレス処理の装置を用い、150、10MPaで5分熱硬化することにより、縦60mm、横60mm、厚み2mmの樹脂シートNo. c11を作製した。

【0136】

（3）樹脂シートNo. c12の作製

ビニル末端ポリジメチルシロキサン DMS-V41（商品名、Gelest社製）77質量部、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー HMS-301（商品名、Gelest社製）3質量部、フュームドシリカ アエロジルR974（商品名、日本アエロジル社製、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン表面処理）20質量部、白金触媒SIP6830.3（Gelest社製）0.05質量部を混合して樹脂材料とし、この樹脂材料に上記熱プレス処理の装置を用い、150、10MPaで5分熱硬化し、縦60mm、横60mm、厚み2mmの樹脂シートNo. c12を作製した。

20

【0137】

<物性、超音波特性及び機械特性の評価>

上記で作製した樹脂シートNo. 101～112及びc11～c17について、以下の評価を行った。

30

【0138】

1. ゲル分率

上記で作製した樹脂シートから100mg切り出して得たサンプルを、テトラヒドロフラン10gに室温で24時間浸漬した後に取り出し、100で2時間乾燥した。浸漬前のサンプル質量 m_0 と、浸漬、乾燥後のサンプル質量 m_{24} から下記式によりゲル分率を測定した。

$$\text{ゲル分率（質量％）} = (m_{24} / m_0) \times 100$$

【0139】

2. 密度

40

得られた厚み2mmの樹脂シートについて、25における密度をJIS K7112（1999）に記載のA法（水中置換法）の密度測定方法に準じて、電子比重計（アルファミラージュ社製、商品名「SD-200L」）を用いて測定した。

ここで、樹脂シート中に樹脂（a）及び樹脂（b）以外の成分を含有しない場合、上記方法により測定した密度が樹脂（a）及び樹脂（b）の密度に相当する。

【0140】

3. 音響波（超音波）感度

超音波発振器（岩通計測株式会社製、ファンクション・ジェネレータ、商品名「FG-350」）から出力された10MHzの正弦波信号（1波）を超音波プローブ（ジャパンプローブ株式会社製）に入力し、超音波プローブから中心周波数が10MHzの超音波パ

50

ルス波を水中に発生させた。発生させた超音波が、得られた厚み 2 mm の樹脂シートを通過する前と後の振幅の大きさを超音波受信機（松下電器産業株式会社製、オシロスコープ、商品名「VP-5204A」）により、水温 25 の環境で測定し、音響波（超音波）感度を比較することで、各素材の音響波（超音波）減衰量を比較した。

なお、音響波（超音波）感度とは、下記計算式で与えられる数値とする。

下記計算式において、 V_{in} は、超音波発振器が発生させる、半値幅 50 ns 以下の入力波の電圧ピーク値を表す。 V_s は、発生させた音響波（超音波）がシートを通過し、シートの対面から反射してきた音響波（超音波）を超音波発振器が受信したときに得られる電圧値を表す。音響波（超音波）感度が高い程、音響波（超音波）減衰量が小さいことを意味する。

$$\text{音響波（超音波）感度} = 20 \times \log(V_s / V_{in})$$

【0141】

下記評価基準により音響波（超音波）感度を評価した。本試験においては、評価「C」以上が合格レベルである。

（評価基準）

AA：-66 dB 以上

A：-68 dB 以上 - 66 dB 未満

B：-70 dB 以上 - 68 dB 未満

C：-72 dB 以上 - 70 dB 未満

D：-72 dB 未満

【0142】

4．音響インピーダンス

得られた厚み 2 mm の樹脂シートについて、25 における密度を JIS K 7112 (1999) に記載の A 法（水中置換法）の密度測定方法に準じて、電子比重計（アルファミラージュ社製、商品名「SD-200L」）を用いて測定した。超音波音速は、JIS Z 2353 (2003) に従い、シングア라운드式音速測定装置（超音波工業株式会社製、商品名「UVM-2 型」）を用いて 25 において測定し、測定した密度と音速の積から音響インピーダンスを求めた。下記評価基準により音響インピーダンスを評価した。本試験においては、評価「C」以上が合格レベルである。

（評価基準）

AA： $1.30 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上 $1.60 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満

A： $1.25 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上 $1.30 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満又は $1.60 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上 $1.65 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満

B： $1.20 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上 $1.25 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満又は $1.65 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上 $1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満

C： $1.10 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上 $1.20 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満又は $1.70 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上 $1.75 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満

D： $1.10 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 未満又は $1.75 \times 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ 以上

【0143】

5．引裂強度

得られた厚み 2 mm の樹脂シートについて、JIS K 6252 (2007) に従い、トラウザー型試験片を作製し、引裂強度を測定し、下記評価基準により評価した。本試験においては、評価「C」以上が合格レベルである。

（評価基準）

AA：15 N/cm 以上

A：10 N/cm 以上 15 N/cm 未満

B：5 N/cm 以上 10 N/cm 未満

C：1 N/cm 以上 5 N/cm 未満

D：1 N/cm 未満

【0144】

樹脂シートの構成、物性及び評価結果を下記表 1 にまとめて示す。

【 0 1 4 5 】

【表 1】

表 1

No.	樹脂(a)		樹脂(b)		ゲル分率 [質量%]	密度 [g/cm ³]	評価			備考
	種類	配合比	種類	配合比			音響波感度	音響 インピーダンス	引裂強度	
101	4004P	80	KF-96-50cs	20	80	1.14	B	B	AA	本発明
102	4004P	80	KF-8012	20	96	1.14	A	B	AA	本発明
103	4004P	60	KF-8012	40	94	1.09	A	A	AA	本発明
104	4004P	40	KF-8012	60	92	1.05	A	AA	AA	本発明
105	EPICLON HM-101	40	KF-8012	60	93	1.13	A	AA	AA	本発明
106	7レアミン M	40	KF-6003	60	93	1.15	A	AA	AA	本発明
107	7レアミン Z	40	KF-6003	60	95	1.15	A	AA	AA	本発明
108	エポカ 4015	40	KF-2012	60	92	1.13	AA	AA	AA	本発明
109	エポカ 4015	40	DMS-V41	60	93	1.13	AA	AA	AA	本発明
110	エポカ 4015	40	HMS-301	60	93	1.13	AA	AA	AA	本発明
111	アロニックス M-400	40	DMS-V41	60	93	1.13	A	AA	AA	本発明
112	TD-2131	40	X-22-163A	60	92	1.13	A	AA	AA	本発明
c11	-	0	DMS-V41/HMS-301	96/4	99	0.98	A	D	D	比較例
c12	-	0	DMS-V41/HMS-301)/シリカ	77/3/20	99	1.08	D	C	B	比較例
c13	4004P	100	-	0	99	1.19	C	D	AA	比較例
c14	EPICLON HM-101	100	-	0	99	1.40	C	D	AA	比較例
c15	7レアミン M	100	-	0	99	1.44	C	D	AA	比較例
c16	7レアミン Z	100	-	0	99	1.45	C	D	AA	比較例
c17	エポカ 4015	100	-	0	99	1.80	B	D	AA	比較例

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

50

< 表 1 の注 >

(樹脂 (a))

4004P : 商品名、エポキシ樹脂、三菱化学社製

EPICLON HM-101 : 商品名、エポキシ樹脂、DIC社製

フレアミンM : 商品名、ユリア樹脂、台和社製

フレアミンZ : 商品名、メラミン樹脂、台和社製

ユピカ4015 : 商品名、不飽和ポリエステル、日本ユピカ社製

アロニックスM-400 : 商品名、アクリレート化合物、東亜合成社製

TD-2131 : 商品名、フェノール樹脂、DIC社製

(樹脂 (b))

KF-96-50cs : 商品名、シリコン、信越シリコン社製

KF-8012 : 商品名、アミノ基含有シリコン、信越シリコン社製

KF-6003 : 商品名、ヒドロキシ基含有シリコン、信越シリコン社製

KF-2012 : 商品名、メタクリル基含有シリコン、信越シリコン社製

DMS-V41 : 商品名、ビニル末端ポリジメチルシロキサン、Glest社製

HMS-301 : 商品名、メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、Glest社製

X-22-163A : 商品名、エポキシ基含有シリコン、信越シリコン社製

(シリカ)

商品名「アエロジルR974」、日本アエロジル社製、平均一次粒子径12nm、ジメチルジクロロシラン表面処理

なお、配合比は質量比で示す。

「-」：その成分を含有しないことを示す。

【0147】

表1から、本発明の音響波プローブ用樹脂材料を用いた樹脂シートは、音響インピーダンスが生体の値に近く、高周波数においても音響波減衰量が低減され、かつ、優れた引裂強度を有することが分かる。

【0148】

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

【0149】

本願は、2017年3月9日に日本国で特許出願された特願2017-44807に基づく優先権を主張するものであり、これはいずれもここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

【符号の説明】

【0150】

- 1 音響レンズ
- 2 音響整合層
- 3 圧電素子層
- 4 バッキング材
- 7 筐体
- 9 コード
- 10 超音波探触子（プローブ）

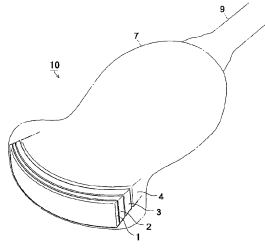
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 4 R 17/00 (2006.01) H 0 4 R 17/00 3 3 0 J

(72)発明者 中井 義博
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 芳谷 俊英
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 上平 茂生
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 森口 正治

(56)参考文献 特開2016 - 213666 (J P , A)
特開2017 - 12435 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
A 6 1 B 8 / 0 0 - 8 / 1 5
G 0 1 N 2 9 / 2 4
G 0 1 N 2 9 / 2 8
H 0 4 R 1 7 / 0 0

专利名称(译)	用于声透镜的树脂材料，声透镜，声波探头，声波测量装置，超声诊断装置，光声波测量装置和超声内窥镜		
公开(公告)号	JP6697631B2	公开(公告)日	2020-05-20
申请号	JP2019504526	申请日	2018-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	永田裕三 中井義博 芳谷俊英 上平茂生		
发明人	永田 裕三 中井 義博 芳谷 俊英 上平 茂生		
IPC分类号	A61B8/00 A61B8/12 A61B8/13 G01N29/24 G01N29/28 H04R17/00		
CPC分类号	A61B8/4272 G10K11/30 A61B8/12 A61B8/445		
FI分类号	A61B8/00 A61B8/12 A61B8/13 G01N29/24 G01N29/28 H04R17/00.330.J		
代理人(译)	Toshizo饭 赤羽秀		
优先权	2017044807 2017-03-09 JP		
其他公开文献	JPWO2018163971A1 JPWO2018163971A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种用于声透镜的树脂材料，其包括含有环氧基，碳-碳双键基团，羟甲基或酚羟基中的至少一个的树脂（a）；和树脂（b），其包含具有聚硅氧烷键的结构单元，以及声透镜，声波探头，声波测定装置，超声波诊断装置，光声波测定装置以及超声波内窥镜，其中，使用材料。

(19) 日本国特許庁 (JP)		(12) 特 許 公 報 (B2)		(11) 特許番号 特許第6697631号 (P6697631)	
(45) 発行日 令和2年5月20日 (2020. 5. 20)		(24) 登録日 令和2年4月28日 (2020. 4. 28)			
(51) Int. Cl.		F I			
A 6 1 B 8/00 (2006. 01)		A 6 1 B 8/00			
A 6 1 B 8/12 (2006. 01)		A 6 1 B 8/12			
A 6 1 B 8/13 (2006. 01)		A 6 1 B 8/13			
G O 1 N 29/24 (2006. 01)		G O 1 N 29/24			
G O 1 N 29/28 (2006. 01)		G O 1 N 29/28			
請求項の数 17 (全 28 頁) 最終頁に続く					
(21) 出願番号 特願2019-504526 (P2019-504526)		(73) 特許権者 306037311			
(86) (22) 出願日 平成30年3月1日 (2018. 3. 1)		富士フイルム株式会社			
(86) 国際出願番号 PCT / JP2018 / 007869		東京都港区西麻布2丁目2番30号			
(87) 国際公開番号 W02018 / 163971		(74) 代理人 110002631			
(87) 国際公開日 平成30年9月13日 (2018. 9. 13)		特許業務法人イイダアンドパートナーズ			
審査請求日 令和1年7月25日 (2019. 7. 25)		(74) 代理人 100076439			
(31) 優先権主張番号 特願2017-44807 (P2017-44807)		(74) 代理人 弁理士 飯田 数三			
(32) 優先日 平成29年3月9日 (2017. 3. 9)		(74) 代理人 100161469			
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)		(74) 代理人 弁理士 赤羽 修一			
		(74) 代理人 100202898			
		弁理士 植松 拓己			
		(72) 発明者 永田 裕三			
		神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地			
		富士フイルム株式会社内			
最終頁に続く					
(54) 【発明の名称】 音響レンズ用樹脂材料、音響レンズ、音響波プローブ、音響波測定装置、超音波診断装置、光音響波測定装置および超音波内視鏡					