

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 9 月 13 日 (13.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/102424 A1

(51) 国際特許分類:
H04R 17/00 (2006.01)

黄地 謙三 (OHJI, Kenzo). 横川 弘 (YOKOGAWA, Hiroshi). 岸本 広次 (KISHIMOTO, Hirotosugu).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/054023

(74) 代理人: 田中 光雄, 外 (TANAKA, Mitsuo et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2007 年 3 月 2 日 (02.03.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-063808 2006 年 3 月 9 日 (09.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

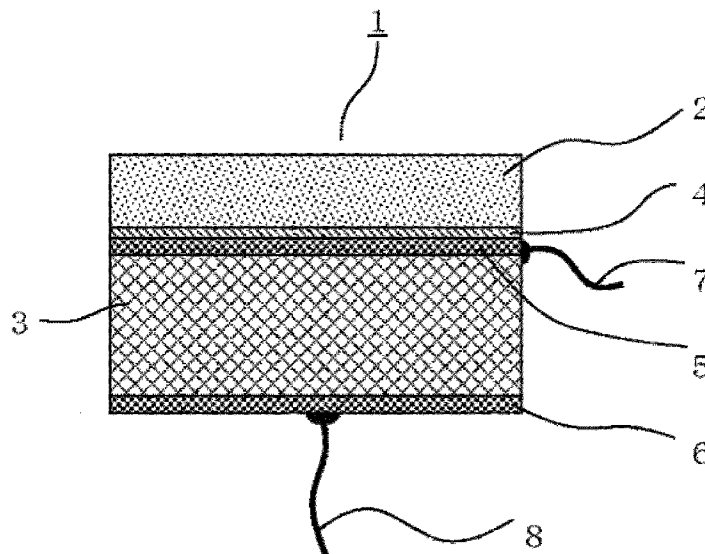
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, [続葉有]

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中野 慎 (NAKANO, Makoto). 別荘 大介 (BESSYO, Daisuke).

(54) Title: ACOUSTIC MATCHING MATERIAL, ULTRASONIC VIBRATOR, AND ULTRASONIC FLOWMETER

(54) 発明の名称: 音響整合体、超音波振動子、および超音波流量計



(57) Abstract: This invention provides an acoustic matching material comprising a dry gel produced by polymerizing a monomer comprising a polymerizable organosilicon compound, the polymerizable organosilicon compound comprising a nonhydrolyzable organic group being bonded directly to silicon. This acoustic matching material can be used as an acoustic matching layer (2) in an ultrasonic vibrator (1). Even when a piezoelectric material (3) or a case connected to the acoustic matching layer (2) is stretched, the acoustic matching layer follows the stretching of the piezoelectric material (3) or case and is stretched. Accordingly, the acoustic matching material can be stably operated over a wide temperature range and can be used over a long period of time.

[続葉有]

WO 2007/102424 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 本発明の音響整合体は、非加水分解性有機基がケイ素に直接結合している、重合性の有機ケイ素化合物を含むモノマーが重合されてなる、乾燥ゲルを含む。この音響整合体は、超音波振動子1の音響整合層2として用いることができ、音響整合層2と接合される圧電体3またはケースが伸縮しても、音響整合層がそれに追隨して、伸縮するので、広い温度範囲において安定して動作することができ、長期にわたって使用することができる。

明 細 書

音響整合体、超音波振動子、および超音波流量計

技術分野

[0001] 本発明は、流体(特に気体)中に超音波を送信、または、流体中を伝搬する超音波を受信するための、音響整合体、それを用いた超音波振動子、およびその超音波振動子を用いる超音波流量計に関する。

背景技術

[0002] 超音波振動子50は、一般に、図16に示すような構成である。図16において、圧電体51は、ケース53に、接合手段55を介して接合されている。ケースはステンレス等の金属材料を用いて形成される。ケース53には、さらに、音響整合層52が接合手段54を介して接合されている。

[0003] 圧電体51は、電気信号を機械振動に変換する。この機械振動は、音響整合層52を介して、気体中に超音波として伝達される。圧電体51で発生した振動が気体へ効率よく伝達されるには、音響インピーダンスを考慮する必要がある。

[0004] 物体の音響インピーダンス Z は、音速 C と、密度 ρ とで、式(10)のように定義される。

$$Z = \rho \times C \quad (10)$$

振動発生手段である圧電体51の音響インピーダンス Z_p は、 $30 \times 10^6 \text{ kg} / (\text{m}^2 \text{ s})$ である。一方、超音波の放射媒体である気体、例えば空気の音響インピーダンス Z_A は $400 \text{ kg} / (\text{m}^2 \text{ s})$ 程度である。このように、圧電体51と空気の音響インピーダンスは、相当異なる。

[0005] 圧電体と放射媒体の音響インピーダンスが異なると、その境界面において、超音波は反射しやすくなる。超音波が反射すると、空気中を透過する超音波の強さが弱くなるため、所定の対象に超音波が効率よく伝達されなくなるという問題がある。

[0006] この問題を解決するために用いるのが、音響整合層(音響整合部材とも呼ばれる)であり、圧電体と放射媒体との間に形成する。音響整合部材は、その音響インピーダンス Z_M が、次式(11)の関係を満たすように形成されて、超音波が放射媒体へ効率よく

く伝達されることを確保している。

[0007]
$$Z_M = (Z_P \times Z_A)^{(1/2)} \quad (11)$$

この最適な値は、 $11 \times 10^4 \text{ kg} / (\text{m}^2 \text{ s})$ 程度となる。式(11)からわかるように、音響整合層は、固体で、密度が小さく、かつ音速の遅いものであることが要求される。この要求を満たす材料として、従来、乾燥ゲルがしばしば用いられてきた。この乾燥ゲルの製造方法は、例えば、日本国公開特許公報特開2005-8424号公報に示されている。シリカ乾燥ゲルを用いた超音波振動子に関しては、例えば、日本国公開特許公報特開2002-262394号公報に示されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 図11に示す構成の超音波振動子において、ケース53はステンレスなどの金属材料で構成されている。ステンレスの熱膨張係数は、例えば、 $17.8 \text{ ppm} / ^\circ\text{C}$ 程度であり、比較的大きい。これに対し、音響整合層52として用いる乾燥ゲルの熱膨張係数は、数 $\text{ppm} / ^\circ\text{C}$ 以下である。よって、ケース53に乾燥ゲルを接合すると、使用環境の温度変化によって、ケース53が伸縮しても、乾燥ゲルは、伸縮しにくいため、ケース53と同じようには伸縮しない。その結果、乾燥ゲルに割れが生じることがある。このため、超音波振動子の動作が安定しないという課題があった。また、圧電体51の熱膨張係数は、例えば、 $7.5 \text{ ppm} / ^\circ\text{C}$ であるため、圧電体51に乾燥ゲルを接合した場合においても、同様の課題がある。

[0009] 本発明は、前記課題を解決して、使用環境の温度変化に対しても安定して動作する、乾燥ゲルからなる音響整合体、それを使用した超音波振動子、および超音波流量計を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 前記課題を解決するために、本発明は、非加水分解性有機基がケイ素に直接結合している、重合性の有機ケイ素化合物を含むモノマーが重合されてなる、乾燥ゲルを含む、音響整合体を提供する。この特定の有機ケイ素化合物を含むモノマーを重合してなる乾燥ゲルは、従来、音響整合体として提案されている乾燥ゲルよりも、より柔軟である。

[0011] ここで、「音響整合体」という用語は、音響整合層として超音波振動子等に組み込む前の独立した部材を指すために用いられ、これは超音波振動子等に組み込まれると「音響整合層」と呼ばれることがある。即ち、「音響整合体」と「音響整合層」はその機能等において変わるところはなく、超音波振動子等に組み込まれているか否かの違いを有するだけである。

[0012] 本発明の音響整合体は、上記乾燥ゲルのみから成る単層構造であつてよく、または、上記乾燥ゲルと他の多孔体とから成る積層構造であつてよい。積層構造の音響整合体は、上記乾燥ゲルとセラミックス多孔体とから成ることが好ましい。

[0013] 本発明はまた、圧電体および音響整合層を含み、上記本発明の音響整合体が音響整合層である超音波振動子を提供する。

[0014] 本発明はまた、圧電体および音響整合層を含み、音響整合層が上記本発明の音響整合体である超音波振動子を有する、超音波流量計を提供する。

発明の効果

[0015] 本発明の音響整合体は、特定のオルガノシラン化合物を含むモノマーを重合してなり、より柔軟性を有する乾燥ゲルで構成されていることを特徴とする。この特徴により、本発明の音響整合体は、超音波振動子において使用されたときに、使用環境の温度変化によってケースが伸縮しても、その伸縮に追随することができるので、自らの破損を防止する。よって、本発明の音響整合体を用いた超音波振動子およびこれを有する超音波流量計は、広い温度範囲において安定して動作をすることができ、超音波を良好かつ確実に送受信できるものとなる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の超音波振動子の一形態を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の音響整合体の第1の製造方法を示す工程図である。

[図3]本発明の音響整合体の製造で使用するオルガノシラン化合物の分子を示す模式図である。

[図4]本発明の音響整合体の製造で使用するシラン化合物の分子を示す模式図である。

[図5](a)および(b)は、本発明の音響整合体の第1の製造方法における、原料準備

工程およびゲル化工程のゲル原料をそれぞれ示す模式図である。

[図6] (a)、(b)および(c)は、本発明の音響整合体の第2の製造方法における、原料準備工程、ゲル化工程、および再構築工程のゲル原料をそれぞれ示す模式図である。

[図7] 本発明の音響整合体を構成する乾燥ゲルの抗折強度測定治具を模式的に示す断面図である。

[図8] 本発明の音響整合体を構成する乾燥ゲルの抗折強度の測定結果を示すグラフである。

[図9] 本発明の超音波振動子の別の形態を模式的に示す断面図である。

[図10] 図9に示す超音波振動子の製造方法を示す工程図である。

[図11] 本発明の音響整合体の一形態を示す断面図である。

[図12] 本発明の音響整合体を構成するセラミックス多孔体の製造方法を示す工程図である。

[図13] 本発明の音響整合体の第3の製造方法を示す模式図である。

[図14] 図13に示す方法に従って製造される本発明の音響整合体の一部を模式的に示す断面図である。

[図15] 本発明の超音波流量計の構造を示すブロック図である。

[図16] 従来の超音波振動子を模式的に示す断面図である。

符号の説明

- [0017] 1, 50...超音波振動子、2, 52...音響整合層、3, 51...圧電体、4, 4a, 4b, 54...接合部材、5, 6, 55...電極、14...オルガノシラン化合物、15...非加水分解性有機基、16...ケイ素、17...加水分解性有機基、18...テトラアルコキシシラン、19...ゲル原料溶液、20...湿潤ゲル、21...ゲル原料溶液、22...湿潤ゲル、23...再構築溶液、24...湿潤ゲル、25...抗折強度測定治具、26...サンプル、27...測定台、28...押圧棒、31...超音波振動子、32, 53...ケース、33, 34...電極、35...導電手段、36...端子板、37, 38...電極端子、39...端子板絶縁部、40...密閉空間、41...セラミックスマトリックス、42...第1多孔体、43...第2多孔体、44...音響整合体、45...孔部、61...成形型、62...容器、63...凹部、64...出発原料溶液、65...セラミックスマトリックス、66..

.孔部、81...流路、82...超音波振動子A、83...超音波振動子B、84...送信装置、85...受信装置、86...計時装置、87...切替装置、88...超音波流量計、89...演算装置。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態を、適宜図面を参照して説明する。本発明の実施の形態によって、本発明が限定されるものではないことに留意されたい。

[0019] 本発明の音響整合体を使用して構成する、超音波振動子の一例を図1に示す。図1において、音響整合体は、符号2で示され、被接合部材3である圧電体に、接合体4である接着剤で接合されて、超音波振動子1を形成する。圧電体4には、対向する電極5、6が形成されている。電極は、銀または金などの導電性ペーストを加熱し、焼き付けて形成する。電極5、6と電極リード7、8とは、はんだ又は銀ろうなどによって電気的に接合されている。以下、音響整合体を構成する乾燥ゲルについて説明し、さらに、乾燥ゲルと他の多孔体から成る複合構造の音響整合体について説明する。

[0020] (乾燥ゲル)

本発明の音響整合体は、非加水分解性基がケイ素に直接結合している、重合性の有機ケイ素化合物(以下、この有機ケイ素化合物を、便宜的に「第1有機ケイ素化合物」と呼ぶ)を含むモノマーを重合してなる、乾燥ゲルを含む。重合性の有機ケイ素化合物とは、加水分解および／または脱水反応により、Si-O結合の繰返しを含む重合体を生成する化合物を指す。重合性の有機ケイ素化合物は、例えば、加水分解性有機基がケイ素に結合しているシラン化合物、シラノール、およびOH基を有するシロキサン化合物等である。

[0021] 本発明の音響整合体は、好ましくは、加水分解性有機基と、非加水分解性有機基とが同一のケイ素に直接結合している、オルガノシラン化合物を含むモノマーを重合してなる、乾燥ゲルを含む。乾燥ゲルは、オルガノシラン化合物同士および／またはオルガノシラン化合物と別の化合物を重合させ、乾燥させることにより得られる。この乾燥ゲルにおいては、非加水分解性有機基がゲルの骨格を形成するケイ素に結合しており、それにより、柔軟性が確保されるものと考えられる。

[0022] オルガノシラン化合物は、加水分解性有機基を、好ましくは2以上有する。オルガノ

シラン化合物を加水分解して重合させ、Si—O結合から成る骨格を形成するには、2以上の重合部分を要することによる。尤も、加水分解性有機基を1つ有する、オルガノシラン化合物は、加水分解性有機基を2以上有する別のオルガノシラン化合物および／または他の重合性化合物と使用してよい場合がある。

[0023] オルガノシラン化合物は、例えば、図3にて模式的に示すような構造を有する。図3に示す化合物14は、非加水分解性有機基15が1つ、ケイ素16に直接結合しており、加水分解性有機基17が3つ、ケイ素16に直接結合している。非加水分解性有機基は、他のオルガノシラン化合物とは加水分解により重合しない。加水分解性有機基は、加水分解によって他のオルガノシラン化合物と、加水分解およびその後の脱水反応により、重合する。同図に示す化合物の例は、後で、式(2)として説明する、オルガノトリアルコキシシランである。

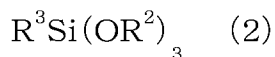
[0024] 加水分解性有機基として、炭素数1～4のアルコキシ基、アセトキシ基、 $-O-N=C-R(R')$ で表されるオキシム基、 $-O-C(R)=C(R')R''$ で表されるエノキシ基、アミノ基、 $-O-N(R)R'$ で表されるアミノキシ基、および $-N(R)-C(=O)R'$ で表されるアミド基(これらの式中、R、R'およびR''は、それぞれ独立に水素原子又は一価の炭素水素基等である)、ならびにハロゲン原子が挙げられる。

[0025] 非加水分解性有機基として、炭素数1～8の置換または非置換の1価の炭化水素基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、およびオクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、およびシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；2-フェニルエチル基、および3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；フェニル基、およびトリル基等のアリール基；ビニル基、およびアリル基のようなアルケニル基；クロロメチル基、γ-クロロプロピル基、および3, 3, 3-トリフルオロプロピル基のようなハロゲン置換炭化水素基；γ-メタクリロキシプロピル基、γ-グリシドキシプロピル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、およびγ-メルカプトプロピル基等の置換炭化水素基等を例示することができる。

[0026] 非加水分解性有機基は、オルガノシラン化合物の合成の容易さ、および入手の容易さを考慮すると、炭素数1～4のアルキル基およびフェニル基が好ましい。そのよう

な非加水分解性有機基は、得られる乾燥ゲルの硬度が過度に低下することを防止するという観点からも好ましい。

- [0027] より具体的には、オルガノシラン化合物は、下記式(2)で表されるオルガノトリアルコキシシランおよび(3)で表されるオルガノジアルコキシシランから選ばれる、少なくとも1つの化合物であることが好ましい。



- [0028] 式(2)および(3)において、 R^2 および R^4 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基である。式(2)において、 R^2 は、通常、すべて同じであるが、互いに異なってもよい。式(3)における R^4 についても同様のことがいえる。

- [0029] R^3 および R^5 は、それぞれ炭素数1～8の置換または非置換の1価の炭化水素基である。具体的には、前述のとおり、非加水分解性有機基として、炭素数1～8の置換または非置換の1価の炭化水素基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、およびオクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、およびシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；2-フェニルエチル基、および3-フェニルプロピル基等のアリール基；フェニル基、およびトリル基等のアリール基；ビニル基、およびアリル基のようなアルケニル基；クロロメチル基、 γ -クロロプロピル基、および3, 3, 3-トリフルオロプロピル基のようなハロゲン置換炭化水素基； γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、および γ -メルカプトプロピル基等の置換炭化水素基等を例示することができる。好ましい R^3 および R^5 は、炭素数1～4のアルキル基およびフェニル基である。その理由は、先に説明したとおりである。式(3)において、2つの R^5 は、通常、同じであるが、互いに異なってもよい。

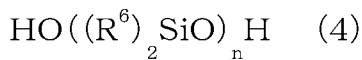
- [0030] 式(2)のトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、および3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシランなどが例示できる。

- [0031] また、式(3)のジアルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニ

ルジメトキシシランなどが例示できる。

[0032] 式(2)または(3)で表される化合物を重合させる場合、重合後の分子量は200以上とすることが好ましい。分子量が200以上であると、得られるゲルを、より確実に且つ効果的に柔軟にし得る。分子量は、一般に、10000以下であり、より好ましくは、200～5000である。分子量が200未満であると、ゲルの形状を維持することが困難となることがあり、5000を超えると、生成した乾燥ゲルの強度が低下することがある。

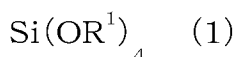
[0033] あるいは、本発明の音響整合体は、第1有機ケイ素化合物として、下記の式(4)で示されるポリシロキサンジオール化合物を含むモノマーを重合してなる、乾燥ゲルを含むものであってよい。この化合物も、これを重合してなる乾燥ゲルに柔軟性を付与する効果が大きい。よって、この化合物を含むモノマーを重合してなる乾燥ゲルもまた、柔軟性を有し、音響整合体として使用されると、上記オルガノシラン化合物を重合して成る乾燥ゲルと同様の効果を発揮する。



[0034] 式(4)は、 $-(\text{R}^6)_2\text{SiO}-$ の繰り返しを含む、両末端にOH基を有するシロキサン化合物である。この化合物は、OH基において脱水縮合反応が生じて重合し得る。式(4)において、 R^6 は、炭素数1～4のアルキル基である。式(4)において、 R^6 は、通常、すべて同じであるが、互いに異なってもよい。 R^6 がメチルであると、式(4)で表される化合物は、ポリジメチルシロキサンジオールとなる。

[0035] n は、2以上の整数であり、好ましくは、5～100である。 n が100を越えると、他の乾燥ゲル形成材料との相溶性が悪くなる傾向にあり、ゲルにムラが生じる等の不都合が生じる可能性がある。 n の数が2未満であると、得られるゲルを十分に柔軟化させられないことがある。また、式(4)で示される化合物は、下記式(1)で示される化合物と同時に使用すると、これと共重合(架橋)しやすいために、反応速度の制御が容易となる。

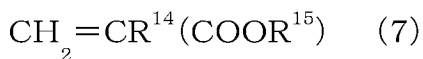
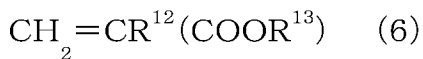
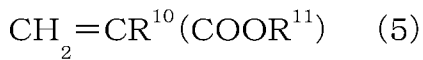
[0036] 本発明の音響整合体に含まれる乾燥ゲルは、第1有機ケイ素化合物に加えて、下記式(1)で表される化合物または式(1)で表される化合物の部分加水分解重合物を含むモノマーを、重合してなる乾燥ゲルを含むものであってよい。



- [0037] 式(1)で示される化合物は、テトラアルコキシシランである。 R^1 は、それぞれ炭素数1～8の置換または非置換の1価の炭化水素基である。 R^1 の具体例として、先に R^3 および R^5 として例示した基を挙げることができる。よって、ここでは、 R^1 の具体例は省略する。好ましい R^1 は、好ましい R^3 および R^5 と同様、炭素数1～4のアルキル基およびフェニル基である。式(1)において、4つの R^1 は、通常、同じであるが、互いに異なっていてよい。
- [0038] 式(1)で示される化合物は、図4に模式的に示すような構造を有する。図4に示すように、テトラアルコキシシラン18は、ケイ素15に、加水分解性有機基17のみが直接結合している。より具体的には、式(1)で示される化合物の例としては、テトラメトキシシラン、およびテトラエトキシシランなどが挙げられる。
- [0039] 第1有機ケイ素化合物に加えて、式(1)で表されるテトラアルコキシシランを含むモノマーが与える乾燥ゲルは、強度と柔軟性を合わせ持つ。よって、この乾燥ゲルを用いた音響整合体は、使用環境の温度変化に起因する被接合部材(例えばケース)の伸縮に追従できるとともに、強度それ自体が大きいために、耐久性を示し、より破損しにくくなる。
- [0040] この場合、乾燥ゲルは、第1有機ケイ素化合物と、テトラアルコキシシランまたはその加水分解重合物が、同時に重合処理に付さることにより、得られるものであってよい。あるいは、乾燥ゲルは、テトラアルコキシシランまたはテトラアルコキシシランの部分加水分解重合物を、重合させてなる湿潤ゲルの存在下、第1有機ケイ素化合物を重合させることにより、生成した乾燥ゲルであってよい。そのように生成される乾燥ゲルもまた、テトラアルコキシシランに由来する強度を有し、第1有機ケイ素化合物に由来する柔軟性を有し、広い温度範囲において安定して動作をする超音波振動子および超音波送受信装置を与える。
- [0041] また、本発明の音響整合体に含まれる乾燥ゲルは、第1有機ケイ素化合物の量が、テトラアルコキシシランおよびその部分加水分解重合物を合わせた量の0.1重量%～10重量%であるモノマーが重合されてなるものであることが好ましい。このようなモノマーは、第1有機ケイ素化合物およびテトラアルコキシシランにそれぞれ由来する特性を、良好に示す乾燥ゲルを与える。第1有機ケイ素化合物のこの割合は、先に

テトラアルコキシシランを重合させてから、第1有機ケイ素化合物を重合させる場合にも、好ましく採用される。

- [0042] 本発明の音響整合体に含まれる乾燥ゲルは、第1有機ケイ素化合物に加えて、下記式(5)および(6)で表される化合物のうち少なくとも一方と、下記式(7)で表される化合物との共重合体を含むモノマーを、重合してなる乾燥ゲルを含むものであってよい。



- [0043] 式(5)～(7)において、 R^{10} 、 R^{12} 、および R^{14} は、いずれも、水素原子またはメチル基である。式(5)において、 R^{11} は、置換もしくは非置換の炭素数1～9の1価の炭化水素基である。式(6)において、 R^{13} はエポキシ基、グリシジル基、及びこれらのうち少なくとも一方を含む炭化水素基(例えば、 γ -グリシドキシプロピル基等)からなる群から選ばれる基である。
- [0044] 式(7)において、 R^{15} はアルコキシシリル基またはハロゲン化シリル基を含む炭化水素基である。 R^{15} は、より具体的には、トリメトキシシリルプロピル基、ジメトキシメチルシリルプロピル基、モノメトキシジメチルシリルプロピル基、トリエトキシシリルプロピル基、ジエトキシメチルシリルプロピル基、エトキシジメチルシリルプロピル基、トリクロロシリルプロピル基、ジクロロメチルシリルプロピル基、クロロジメチルシリルプロピル基、クロロジメトキシシリルプロピル基、およびジクロロメトキシシリルプロピル基等から選択される。
- [0045] 式(5)および(6)で表される化合物と、式(7)で表される化合物とは、 $\text{CH}_2=\text{C}$ が重合して、シリル基を含む共重合体を形成する。当該共重合体は、シリル基において、共重合体同士で又は第1有機ケイ素化合物と重合して、 $\text{Si}-\text{O}-$ の繰り返しを含む重合体を生成する。
- [0046] 式(5)～(7)で表される化合物は、それぞれ2種類以上用いられてよい。即ち、式(5)で表される2種類の化合物と、式(7)で表される2種類の化合物との共重合体(4種類)を用いてよい。

- [0047] 式(5)および(6)で表される化合物のうち少なくとも一方と、式(7)で表される化合物との共重合体を含むモノマーを重合させると、より柔軟性の大きい乾燥ゲルを得ることができる。よって、使用環境の温度変化による被接合部材の伸縮に、より追従しやすくなる。特に、式(5)で表される化合物は、ゲルの柔軟化により効果を発揮する。また、これらの共重合体を含むモノマーを重合させた乾燥ゲルは、別の基材との密着性がより高く、これを用いた音響整合体は、被接合部材から剥離しにくく、安定した動作をすることができる。特に式(6)で表される化合物は、基材との密着性向上に、より効果を発揮する。
- [0048] 第1有機ケイ素化合物を含むモノマーを重合させてなる乾燥ゲルは、例えば、密度 $0.15 \sim 1.00 \text{ g/cm}^3$ 、窒素吸着法によりBJH法を用いて測定される平均細孔径が $2 \sim 40 \text{ nm}$ であることが好ましい。また、本発明の音響整合体の寸法および形状は、用途に応じて適宜選択され、例えば、超音波振動子の音響整合層として使用する場合には、直径が $5 \sim 20 \text{ mm}$ 程度、厚さが $0.4 \text{ mm} \sim 1.5 \text{ mm}$ 程度の円盤形状としてよい。
- [0049] 上記において説明した乾燥ゲルは、それ単独で音響整合体を構成してよく、または他の多孔質物質とともに複合体を構成し、当該複合体が音響整合体を構成してよい。乾燥ゲルは、その端部に欠け等が生じやすいため、これを保護するように、他の多孔質物質と複合させる構造とすることが好ましい。この乾燥ゲルと複合体を構成する多孔質物質は、好ましくは、セラミックス多孔体である。また、複合体は、セラミックス多孔体に凹部を形成し、この凹部内に乾燥ゲルを配置して、乾燥ゲルの縁部を保護する構成であることが好ましい。
- [0050] 例えば、本発明は、第1多孔体および第2多孔体を含む音響整合体であって、当該第1多孔体が、セラミックスマトリックスを構成するセラミックス粒子を含み、当該セラミックマトリックスが複数の孔部を規定し、当該セラミックスマトリックスにおいて、セラミックス粒子間空隙が形成されている、セラミックス多孔体であり、第2多孔体が、第1有機ケイ素化合物を含むモノマーを重合してなる乾燥ゲルであ

る、

音響整合体を提供する。

[0051] この音響整合体は、第2多孔体が、気体との音響インピーダンスの整合をより良好なものとし、第1多孔体が、第2多孔体を保護する役割をする。また、第1多孔体は、セラミックスマトリックスが規定する孔部に加えて、セラミックスマトリックスにおいて形成されるセラミックス粒子間空隙を有する。即ち、このセラミックス多孔体は、全体として高い強度を有した状態にて、多くの空隙を有する構造となり、その密度は低い。また、孔部とセラミックス粒子間空隙が存在することにより、セラミックスマトリックスの骨格は直線的に延びることはなく、超音波に対して曲がりくねった経路を与える。このことは超音波の伝搬速度を低減させる。したがって、この第1多孔体は、低密度および低音速の特性を有するものとなり、これを音響整合層として使用する超音波振動子は、超音波の伝播特性が有意に向上したものとなる。

[0052] ここで、「孔部」とは、複数のセラミックス粒子から成るセラミックマトリックスを巨視的に（例えば倍率20倍程度の顕微鏡で）観察したときに、空孔として認識される部分をいう。「セラミックス粒子間空隙」とは、セラミックスマトリックスを構成する粒子と粒子との間に形成される微小な空間をいい、具体的には直径10 μm 以下の小孔である。あるいは、「孔部」は、後述する方法に従ってセラミックススラリーを発泡させることにより形成される空孔ともいえ、「セラミックス粒子間空隙」は、発泡の有無にかかわらず、セラミックス中に形成される空孔であるともいえる。

[0053] この複合構造の音響整合体は、第1多孔体において、孔部が、その孔径分布の中心値が10 μm から500 μm の範囲内にある寸法を有することが好ましい。第1多孔体がそのような寸法の孔部を有すると、後述するように、第2多孔体の出発原料溶液を含浸させる方法で、第2多孔体を第1多孔体に複合一体化するときに、第2多孔体の原料溶液が含浸されやすい。

[0054] このセラミックスマトリックスは、好ましくは難焼結性セラミックスを含むが、難焼結性セラミックスを含まなくてよい。難焼結性セラミックスは、好ましくはセラミックスマトリックスの80vol%を占め、より好ましくは90vol%を占め、さらに好ましくは100vol%を占める。

[0055] あるいは、セラミックス多孔体は、セラミックスマトリックスを形成する材料（例えば、アルミナ）に空孔形成材を混合し、空孔形成材をセラミックスマトリックスを形成する材料に混合した状態で加圧し、さらに焼成処理を行って、当該材料同士を結合し、空孔形成材を除去する方法で製造されたものであってよい。空孔形成材は、焼成の際に溶融する材料、または特定の溶剤に溶解する材料で形成され、例えば、アクリル球（焼成の際に溶融する）または鉄球（硫酸に溶解する）である。セラミックスマトリックスを形成する材料は、骨格を形成する主材料と、主材料と異なる大きさでかつ主材料を固める補助材料から成ってよい。補助材料は、例えばガラスである。

[0056] この複合構造の音響整合体において、第2多孔体は、第1多孔体によってその外周部が取り囲まれていることが好ましい。即ち、第2多孔体はその表面方向の輪郭（即ち、第2多孔体の表面積を決定する輪郭）が、第1多孔体と接していることが好ましい。それにより、第2多孔体の外縁が欠けることが防止され、例えばこの複合構造の音響整合体の厚さを第2多孔体が位置する表面を研磨することにより制御することが可能となる。

[0057] この複合構造の音響整合体において、第2多孔体は、第1多孔体の孔部およびセラミックス粒子間空隙の一部または全部を充填していることが好ましい。それにより、第2多孔体がアンカー効果によって第1多孔体により強固に結合する。

[0058] 2つの異なる材料から成る音響整合体において、両者の熱膨張係数が異なると、使用環境の温度変化によって、一方に割れが生じることがある。本発明の複合音響整合体においては、乾燥ゲルが柔軟性を有するので、周囲の部材（多孔質体）が伸縮してもそれに追従しやすいので、割れ等が生じにくく、広い温度範囲において都合良く使用できる。

[0059] 次に、本発明の音響整合体の製造方法を、図面を参照して説明する。

[0060] （第1の製造方法）

本発明の音響整合体を構成する乾燥ゲルの製造方法の一形態を説明する。図2は、乾燥ゲルの製造工程フローを示す。図2において、乾燥ゲルの製造工程は、原料準備工程（ステップa）、ゲル化工程（ステップb）、再構築工程（ステップc）、疎水化工程（ステップd）、および乾燥工程（ステップe）を含む。各工程で具体的に実施され

る工程を、図中真中にフローチャートとして記載している。また、各工程で使用される材料を図中右の列に記載している。以下各工程a～eに関して詳細に説明する。

[0061] 原料準備工程(ステップa)

この工程では、乾燥ゲルの骨格を形成する原料(ゲル原料)である第1有機ケイ素化合物と、これを加水分解するための水、反応溶媒、および触媒を加えて、出発原材料である混合溶液を調製する工程である。図2では、第1有機ケイ素化合物として、オルガノシラン化合物を使用する例を示す。オルガノシラン化合物は、先に、例示したとおりである。また、オルガノシラン化合物とともに、先に例示した、テトラアルコキシシランをゲル原料として用いてよい。さらにまた、オルガノシラン化合物とともに、上記式(5)および(6)で表される化合物のうち、少なくとも一方と、式(7)で表される化合物との共重合体を、ゲル原料(モノマー成分)として加えてよい。あるいは、オルガノシラン化合物に代えて、式(4)で示されるポリシロキサンジオール化合物を使用してもよい。

[0062] 第1有機ケイ素化合物、ならびに必要なに応じて含まれる、式(5)、式(6)、および式(7)の化合物に由来する重合体および共重合体、ならびにそれらの未反応物を合わせた量が、全体に占める割合は、特に限定されないが、重合前において(即ち、これらの化合物と式(1)の化合物に由来するモノマーとを合わせた仕込み量に対する、これらの化合物に対する割合が)、0.01重量%～20重量%であることが好ましい。これらの化合物に由来する成分の濃度が低すぎると、乾燥ゲルの割れを防止できないことがあり、また、基材上に乾燥ゲルを生成する場合に、乾燥ゲルが基材から剥がれることがある。逆に、これらの化合物に由来する成分の濃度が高すぎると、強度が低下して湿潤ゲルの乾燥の際に収縮を生じる。これらの理由から、この化合物に由来する成分の濃度は、重合前において0.1重量%～10重量%であることがさらに好ましい。よって、原料準備工程(ステップa)では、最終的に得られる乾燥ゲルにおいて、これらのモノマーに由来する成分が、重合前に、この濃度となるように、適宜、テトラアルコキシシランを使用することが好ましい。

[0063] 触媒として、一般的な有機酸、無機酸、有機塩基、または無機塩基が用いられる。有機酸として、酢酸およびクエン酸などが、無機酸として、硫酸、塩酸および硝酸な

どが、有機塩基として、ピペリジンなどが、無機塩基として、アンモニアなどが挙げられる。また、ピペリジン等のイミン系の触媒は、乾燥ゲルの細孔径を大きくする。よって、そのような触媒は、得られる乾燥ゲルの毛管力低減の観点からより好ましい。

[0064] 溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、およびジエチレングリコール等の低級アルコール、エチレングリコールおよびジエチレングリコールのモノまたはジエーテル、アセトン等の低級ケトン、ならびにテトラヒドロフランおよび1, 3-ジオキソラン等の低級エーテルのような水溶性有機溶媒が用いられる。また、ゲル原料の加水分解および縮重合でゲルが形成される場合には、加水分解に必要な水が、原料準備工程にて添加される。

[0065] 溶液は、例えば、加水分解性有機基を有する有機ケイ素化合物(オルガノシラン化合物またはポリシロキサンジオール化合物)を、10~40重量%、非加水分解性有機基のみを有するシラン化合物(テトラアルコキシシラン)を含む場合には、それを0. 01~4. 0重量%、溶剤を、60~90重量%含むように調製することが好ましい。

[0066] 以上に示した成分を、攪拌混合して、原料準備を行う。図5(a)および(b)は、第1有機ケイ素化合物として、オルガノシラン化合物を使用したときの、重合前および重合後の状態を示す概念図である。図5において、三角(△)は、図3で示す非加水分解性有機基15を備えるオルガノシラン化合物14、四角(□)は、図4で示す加水分解性有機基17のみを備えるシラン化合物18を示している。図5(a)は、これらのシラン化合物と、触媒(図示せず)、および溶剤が分散したゲル原料溶液19を示している。これらのシラン化合物が触媒によって加水分解され、重合される。図5(b)は、重合されたシラン化合物の概念図を示している。この図のように、ゲル原料溶液19は、重合が進行して湿潤ゲル20を形成し、それから乾燥されて、乾燥ゲルを形成する。

[0067] ゲル化工程(ステップb)

この工程では、準備された混合溶液に触媒を加えて加水分解重合を促進させることによって、ゲルの固体骨格を形成させ、ゲルが溶剤を含んだ湿潤ゲルを生成する工程である。ゲル化を促進するため、必要に応じて触媒を添加し、溶液温度を上昇させる。触媒の例は、原料準備工程に関連して、説明したとおりであるから、省略する。触媒は、原料準備工程(ステップa)およびゲル化工程(ステップb)の両方において、

添加してよい。あるいは、原料準備工程(ステップa)とゲル化工程(ステップb)とを1度に行ってもよい。ゲル化工程は、例えば、20℃～70℃で実施してよい。

[0068] 再構築工程(ステップc)

この工程では、ゲル化工程(ステップb)で形成された湿潤ゲルの固体骨格の一部を分解しながら、新たな固体骨格を形成する。具体的には、まず再構築工程のための再構築原料、再構築触媒および水、ならびに必要に応じて溶媒を、添加混合することによって再構築原料溶液を調製する。この溶液に、ゲル化工程で得られた湿潤ゲルを浸漬させる。この工程の処理時間および処理温度によって、乾燥ゲルの密度を調整することができる。処理時間は、例えば、2時間～50時間であり、処理温度は、例えば、40℃～80℃である。

[0069] 再構築工程で用いる再構築原料および再構築触媒として、ゲル化工程(ステップb)に関連して説明した、ゲル原料および触媒を使用することができる。尤も、再構築原料および再構築触媒は、ゲル化工程に使用するゲル原料および触媒と同じである必要は必ずしもない。再構築溶液は、例えば、加水分解性有機基を有する有機ケイ素化合物(オルガノシラン化合物またはポリシロキサンジオール化合物)を、35～80重量%、非加水分解性有機基のみを有するシラン化合物(テトラアルコキシシラン)を含む場合には、それを0.04～8.0重量%、溶剤を、20～60重量%含むように、調製することが好ましい。ゲル骨格増強後、反応停止を行う目的で、再構築原料溶液を、例えばイソプロピルアルコールで置換することによって、反応を停止させる。

[0070] 疎水化工程(ステップd)

この工程では、再構築工程(ステップc)までに得られた湿潤ゲルの表面に、溶媒中に疎水化剤を溶解した疎水化溶液を反応させることで、疎水基を導入する。

[0071] 疎水化剤としては、反応性が高い点からシリル化剤が好ましく用いられる。シリル化剤として、例えば、シラザン化合物、クロロシラン化合物、アルキルシラノール化合物およびアルキルアルコキシシラン化合物等が挙げられる。

[0072] これらのシリル化剤のうち、シラザン化合物、クロロシラン化合物、およびアルキルアルコキシシラン化合物は、直接的にあるいは加水分解により、対応するアルキルシラノールに変化してから、ゲル表面のシラノール基と反応する。また、アルキルシラノール

ルをシリル化剤として用いれば、そのまま表面のシラノール基と反応する。

[0073] これらの中でも、疎水化工程において反応性が高いこと、および入手が容易であることを考慮すると、クロロシラン化合物およびシラザン化合物が特に好ましい。入手が容易であること、及び疎水化時に塩化水素およびアンモニア等のガスを発生しないことを考慮すると、アルキルアルコキシシランが特に好適に用いられる。

[0074] より具体的には、シリル化剤の代表例として、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシランおよびジメチルジクロロシランなどのクロロシラン化合物、ヘキサメチルジシラザンなどのシラザン化合物、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシランおよびジエトキシジメチルシランなどのアルキルアルコキシシラン化合物、ならびにトリメチルシラノールおよびトリエチルシラノールなどのシラノール化合物等が挙げられる。これらを用いれば、湿潤ゲル表面にトリメチルシリル基などのアルキルシリル基が導入されて、ゲルを疎水化させることができる。

[0075] あるいは、疎水化剤として、フッ素化されたシリル化剤を使用できる。これを用いれば、ゲルの疎水性が強くなり、疎水化を非常に効果的に実施できる。

[0076] あるいは、疎水化剤として、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、エチレングリコールおよびグリセロールなどのアルコール類、ならびに蟻酸、酢酸、プロピオン酸およびコハク酸などのカルボン酸などを使用できる。これらは、ゲル表面の水酸基と反応してエーテルまたはエステルを形成し、それによりゲルを疎水化する。これらの疎水化剤による反応は、比較的遅い。そのため、これらの疎水化剤による処理は、高温下（例えば、60℃～80℃）で実施する必要がある。

[0077] 疎水化工程は最終的に得られる乾燥ゲルが、吸湿しないようにするための処理である。疎水化は、具体的には、ゲルをシランカップリング処理液に投入することにより、実施する。疎水化処理（シラン処理反応）は、溶液を、例えばイソプロピルアルコールで置換することにより、停止させる。

[0078] 乾燥工程（ステップe）

この工程では、疎水化工程まで実施して得た湿潤ゲルから溶媒を除き、乾燥ゲル

を得る。乾燥方法としては、(1)自然乾燥法、(2)特殊乾燥法がある。

[0079] (1)自然乾燥法は、最も一般的で簡便な乾燥法であり、溶媒を含む湿潤ゲルを放置することで、液体状態の溶媒を気化させて除去する方法である。この乾燥法は、コストの観点から最も好ましい。生産性の観点から湿潤ゲルを加熱する加熱乾燥、あるいは湿潤ゲルを大気圧以下に減圧する減圧乾燥も、ここでいう自然乾燥法に含むものとする。加熱乾燥における、加熱温度は、溶媒が蒸発する温度である限りにおいて、特に限定されない。

[0080] ゲルの密度が低い場合には、ゲル中の溶媒の表面張力に比例する毛管力のために、乾燥中のゲルが一時的に収縮し、割れを生じることがある。このため、乾燥工程で除去する溶媒は、沸点での表面張力が小さい炭化水素系の溶媒であることが好ましく、安価なヘキサン、ペンタンまたはその混合物が特に好ましい。一方、安全性の観点からは、イソプロパノール、エタノール、およびブタノール等のアルコール類、または、水と有機溶媒との混合溶媒を、ゲル中から除去することが好ましい。そのため、重視すべき事項に応じて、湿潤ゲル形成時に使用した溶剤を、上に例示した溶剤で置換してから、乾燥処理に付すことが好ましい。それにより、乾燥時の応力を低減することができ、湿潤ゲルが乾燥時に割れにくくなる。

[0081] (2)特殊乾燥法として、超臨界乾燥法および凍結乾燥法の2つの方法がある。

超臨界乾燥法は、溶媒を超臨界状態として、液体状態を経ずに取り除くことができるので、気液界面が形成される毛管力は発生しない。このため、湿潤ゲルが乾燥時に割れにくくなる。乾燥に用いられる超臨界流体として、水、アルコールおよび二酸化炭素等がある。最も低温で超臨界状態が得られ、しかも無害である二酸化炭素が多くの場合、用いられる。

[0082] 具体的には、まず耐圧容器中に液化二酸化炭素を導入し、耐圧容器中の湿潤ゲル溶媒を液化二酸化炭素に置換する。次に、圧力と温度を臨界点以上に上げ、超臨界状態とし、温度を保ったまま、徐々に二酸化炭素を放出して乾燥を完了させる。

[0083] 凍結乾燥法は、湿潤ゲル中の溶媒を凍結させた後に、昇華により溶媒を除く乾燥方法である。これらの方法においても、溶媒が液体状態を経ず、ゲル中に気液界面を生じないので、毛管力が働かない。このため、乾燥時のゲルの収縮を抑制すること

ができる

- [0084] 凍結乾燥法に用いられる溶媒は、凝固点での蒸気圧が高いものが好ましい。溶媒の例として、第3ブタノール、グリセリン、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、パラキシレン、ベンゼン、およびフェノールなどが挙げられる。これらのなかでも、融点における蒸気圧が高いことから、第3ブタノールおよびシクロヘキサンが特に好ましい。
- [0085] 凍結乾燥法は、湿潤ゲル中の溶媒を、凝固点での蒸気圧が高い溶媒に置換しておくことにより、効果的に実施される。また、ゲル化時に用いる溶媒それ自体が、凝固点での蒸気圧が高い溶媒であることがより好ましい。溶媒置換を省略して、効率的な製造が可能となることによる。
- [0086] 乾燥は、疎水化工程の後に行ってもよいし、疎水化工程の前に行ってもよい。乾燥工程の後に疎水化工程を実施する場合は、乾燥ゲルを溶液中ではなく、疎水化剤の蒸気にさらすことにより、乾燥ゲル表面に疎水基を導入する。従って、そのような方法によれば、使用する溶媒量を削減することができる。
- [0087] 乾燥工程後に実施する疎水化工程で使用する、疎水化剤としては、上述の疎水化剤を用いることができる。反応性の高さから、トリメチルクロロシラン、およびジメチルジクロロシラン等のクロロシラン化合物が最も好ましい。また、クロロシラン化合物以外の疎水化剤を用いる場合は、アンモニアおよび塩化水素等の気体状態で導入可能な触媒を用いることも有効である。
- [0088] また、気相で疎水化を行う場合は、溶媒および疎水化剤の沸点による制限を受けずに、疎水化時の温度を高めることができる。従って、気相での疎水化は、反応を早めるのに有効である。また、湿潤ゲルが薄膜または粉体であれば、疎水化剤の蒸気の浸入が容易である。湿潤ゲルが薄膜であれば、溶媒量を削減でき、好都合である。
- [0089] 以上のようにして形成した乾燥ゲルを含む音響整合体は柔軟性が付与される。そのため、温度変化により被接合部材である圧電体が伸縮したとしても、柔軟性のある音響整合体が、この伸縮に追随して伸縮することで、自らの破壊を防止することが可能となる。これによって、図1に示すような、本発明の超音波振動子は、広い温度範囲にわたって、安定して動作することができる。

[0090] (第2の製造方法)

本発明の音響整合体を構成する乾燥ゲルの製造方法の別の形態を説明する。図6(a)～(c)は、この形態において、第1有機ケイ素化合物として、オルガノシラン化合物を使用したときの、原料準備工程、ゲル化工程、および再構築工程を示す概念図である。△および□、ならびに各符号の意味は、先に図5に関連して説明したとおりである。図6(a)は、原料調整工程(ステップa)において、加水分解性有機基17のみがケイ素に結合したシラン化合物18を分散させた、ゲル原料溶液21を示す。この溶液をゲル化工程(ステップb)に付して、ゲル化を行う。

[0091] 次に、図6(b)に示すように、ゲル化工程(ステップb)により形成された湿潤ゲル22に、非加水分解性有機基15を備えたオルガノシラン化合物14と、加水分解性有機基17のみを備えたオルガノシラン化合物18とを混合して分散させた再構築溶液23を加え、加水分解を行う。その結果、図6(c)に示すように、加水分解され、重合(架橋)されて、湿潤ゲル24が得られる。原料準備工程(ステップa)、および、再構築工程(ステップc)で用いるオルガノシラン化合物、触媒、溶媒は、第1の製造方法に関連して説明したとおりであるから、省略する。また、疎水化工程および乾燥工程も、第1の製造方法で説明したように実施される。

[0092] この製造方法によって形成した乾燥ゲルを含む音響整合体も柔軟性が付与される。また、再構築工程でオルガノシラン化合物を使用する、この製造方法は、第1の製造方法と比較して、乾燥ゲルを安定して短時間で製造することを可能にし、また、得られる乾燥ゲルを、弾性係数が比較的高く、かつ柔軟性がある構造とすることができる。

[0093] (第3の製造方法)

上記特定の乾燥ゲルと、セラミックス多孔体とから成る、複合構造の音響整合体を製造する方法の一形態を説明する。

図11に、この形態により製造される複合構造の音響整合体を示す。図11に示す音響整合体44は、例えば、直径10.8mm、厚さ1.8mmの円盤型であり、セラミックス多孔体を第1多孔体42として有し、第1多孔体42に形成された凹部に第2多孔体43として、乾燥ゲルが充填されている、複合構造を有する。

- [0094] 図11において、第1多孔体42は、骨格となるセラミックスマトリックス41を有し、セラミックスマトリックス41により孔部45が規定された構造体である。セラミックスマトリックス41においてセラミックス粒子間空隙が形成されていることは先に説明したとおりである。このセラミックスマトリックスの製造方法の一形態を説明する。図12は、セラミックスマトリックスの製造工程フローを示す。
- [0095] セラミックスマトリックスの製造工程は、混合スラリーの調製(ステップA)、含気泡スラリーの調製(ステップB)、成形工程(ステップC)、乾燥工程(ステップD)、脱脂・焼成工程(ステップE)、および切断工程(ステップF)に大別される。各工程で具体的に実施される工程を、図中右側にフローチャートとして記載している。また、各工程で 사용되는材料を図中真中の列に記載している。
- [0096] ステップAは、投入材料であるセラミックス粉(例えば炭化ケイ素とガラス)、および水(必要に応じて有機溶剤が混合される)を、例えばボールミルで混合および粉砕して混合スラリーを作製する混合・粉砕工程と、得られた混合スラリーを脱泡する脱泡工程とを含む。セラミックス粉は、好ましくは少なくとも1種類の難焼結性のセラミックス粉を有する。難焼結性のセラミックス粉は例えば炭化ケイ素である。脱泡は窒素が充填されたグローブボックスなどの中で行なう。そのため、脱泡工程の前に、脱気・窒素置換工程が実施される。
- [0097] ステップBは、窒素雰囲気中で混合スラリーに界面活性剤(起泡剤)およびゲル化剤を添加して攪拌機で混ぜ合わせる泡立て工程である。この工程において、界面活性剤の種類、セラミックス粉の種類、攪拌機スピード、攪拌時間および温度は、含気泡(即ち、セラミックス多孔体においてセラミックスマトリックスにより規定される孔部)の大きさ及び分布を決定するパラメータとなる。したがって、所望の孔部が得られるようにこれらのパラメータを適切に選択する必要がある。この工程は、多孔構造を決定する重要な工程である。
- [0098] ステップCは、得られた含気泡セラミックススラリーを、任意形状の成形型に移し、ゲル化させて、ゲル状多孔質成形体を形成する工程である。ゲル化は、密閉された成形型でスラリーを数十分間放置することにより進行する。
- [0099] ステップDは、ゲル状多孔質成形体を型から取り出して、水分および一部の有機分

を除去するために実施する工程である。ゲル状多孔質成形体は手で持てるほどしっかりしている(固化されている)ので、取り扱いが容易である。あるいは、ステップDは、成形型の型壁の一部をスライドさせて、ゲル状多孔質成形体の上面、下面および側面のうち少なくとも1つの面を露出させることにより実施してよい。それにより、成形型からゲル状多孔質成形体を取り出す必要が無くなるため、ゲル状多孔質成形体が損傷する可能性を小さくし得る。

[0100] 乾燥はゲル状多孔質成形体に含有されている気泡が分解、移動および集合等しないように実施することが好ましい。例えば、20℃以上30℃以下の温度にて、48時間以上の時間をかけてゆっくりとゲル状多孔質成形体を乾燥させることが好ましい。

[0101] ステップEは、乾燥した多孔質成型体に含まれている余分な有機分を除去するために必要な温度に加熱する脱脂工程と、セラミックス粉を結合させてマトリックスを形成するために、高温で焼成を実施する焼成工程とを含む。具体的には、脱脂の温度および時間は、使用した有機分の種類および量に応じて決定され、例えば、ゲル化剤を焼失させるために、400～700℃にて、24～48時間処理を実施してよい。焼成温度は使用するセラミックス粉(即ち、ガラスまたは難焼結性セラミックス粉)に応じて決定される。

[0102] 例えば、セラミックス粉として、炭化ケイ素およびそれよりも融点の低いガラスを用いる場合には、焼成は例えば800℃程度で行なわれる。焼成時間は、例えば、12～48時間としてよい。炭化ケイ素とガラスを含むセラミックス粉を使用する場合、この焼成工程において、一部の炭化ケイ素粒子がガラスを介して互いに結合されることとなり、大部分の炭化ケイ素粒子は酸素を介して互いに結合されることになると考えられる。また、セラミックス粉として、炭化ケイ素のみを使用してよく、その場合には、焼成温度を900℃～1350℃とし、焼成時間は、例えば、12～48時間としてよい。

[0103] ステップFは、得られた焼成体(セラミックス多孔体)を、それが音響整合体として機能するのに必要な寸法に切削する工程である。

[0104] このようにして製造されるセラミックス多孔体は、その孔径分布の中心値が10 μm から500 μm の範囲内にあるような孔部を有し、空孔率が約60vol%以上であり、嵩密度が約0.4g/cm³～0.8g/cm³である構造体となる。また、セラミックス多孔体

においては、孔部が複数個連結して、連通孔を形成している。

[0105] 図11に示すように、第2多孔体43(乾燥ゲル)が、第1多孔体42(セラミックマトリックス)に形成された凹部内に配置された複合体は、図13に示す方法によって製造できる。図13は、第2多孔体をその内部に配置するための凹部63を形成した第1多孔体42を、凹部63を下にして成形型61に載せて、容器62に収納した状態を示す。容器62には、第1の製造方法に関連して説明した、図2に示されるステップaで用意される出発原料溶液64が満たされている。この溶液64に、成形型61を浸漬すると、溶液64はセラミックス多孔体である第1多孔体42の連通孔を浸透し、その結果、凹部63が溶液64で満たされる。次いで、この状態のまま、図2に示すステップbを行う。ここで、第1多孔体42の連通孔は、セラミックマトリックスにより規定される孔部同士の連結、孔部と粒子間空隙の連結、粒子間空隙同士の連結により生成される、連続気泡である。

[0106] 図14は図13に示される成形型61に載せられた第1多孔体42の一部分を拡大した断面図である。第1多孔体42に形成された凹部63は、第1多孔体42の連通孔を浸透した溶液で満たされるので、第1多孔体の連通孔内にもゲル(このゲルは最終的に第2多孔体(乾燥ゲル)43を形成することとなる)が形成される。凹部63に形成されるゲルはまた、成形型61に接触している。図14においては、セラミックマトリックス65により規定される孔部66のみを示し、これらが形成する連通孔を示しているが、孔部66とセラミックス粒子間空隙、セラミックス粒子間空隙間にも連通孔が形成されていることに留意すべきである。

[0107] この配置のままステップcとして再構築工程を実施するので、新たに加えられたオルガノシラン化合物、水、アンモニア、およびエタノールの混合溶液もまた、第1多孔体42の孔部66に形成されたゲルを通過して凹部63に生成されたゲルに到達し、凹部63および孔部66内のゲルの骨格を増強する。その後、ステップdまでこの配置のまま実施する。

[0108] 各工程において使用される溶液および溶剤は、第1多孔体42の孔部66に形成されたゲルを通過して凹部63まで到達する。即ち、孔部66に形成されたゲルを通過した溶液等が、凹部63内に形成されたゲルの骨格を増強し、あるいはゲルにおいて進

行している反応を停止させる。したがって、第1多孔体42の孔部66が小さすぎると、溶液の浸透が不十分になり、凹部63内に形成されたゲル43に到達しにくくなる不都合が生じる。また、第1多孔体42の孔部66が大きすぎると、超音波の伝播に支障をきたす。そのため、第1多孔体42は、セラミックスマトリックスにより規定される孔部66の孔径分布の中心値が $100\mu\text{m}$ から $500\mu\text{m}$ の間にあるように形成することが好ましい。この第1多孔体42の孔部66の寸法の調整は、図12のステップCである、含気泡スラリーの調製工程において実施される。

[0109] このように、第2多孔体である乾燥ゲルを、第1多孔体であるセラミックス多孔体のマトリックスにより規定される孔部等により形成される連通孔を通過するように必要な材料を含浸させて形成する方法によれば、第1多孔体に形成された凹部と成形型の表面とが密閉された空間を形成した状態にて、第2多孔体を得るための乾燥工程まで実施できる。その結果、第2多孔体の形成中、ゲルにおいて亀裂が生じにくくなる。即ち、図2の製造方法に従って乾燥ゲルを製造する場合には、ゲルの表面が露出した状態にあるので、ゲルにおいて亀裂が入りやすいという不都合が生じやすいものの、この製造方法によれば、第2多孔体となる部分が第1多孔体により保護されて、応力を受けにくいので、亀裂が入らないようにすることができる。また、第2多孔体は、図14に示すように、成形型に接触した状態にて形成されるので、その表面は成形型の表面が平滑である場合には極めて滑らかとなる。

[0110] このように、第2多孔体43を、その外縁が第1多孔体42と接するように配置することによって、第2多孔体43の縁が第1多孔体42により保護される。したがって、この複合構造を採用することによって、第2多孔体43の縁が欠けることを有効に防止できるので、例えば、第2多孔体43の表面を研磨して、その厚さDを容易に所望の厚さにすることができる。第2多孔体43(乾燥ゲル)は、例えば、直径が約8mm、厚さが0.15~0.4mmとなるような形状を有するように、直径約10.8mmの第1多孔体42に形成される。

[0111] (抗折強度の測定)

図7は、乾燥ゲルの抗折強度測定治具25の断面図を示している。第1の製造方法に従って、下記表1に示す原料、触媒および乾燥方法を使用して、乾燥ゲルを作製

した。また、比較のために、テトラアルコキシシラン化合物(即ち、テトラエトキシシラン)のみを使用して、乾燥ゲルを作製した。乾燥ゲルは、直径10mm、厚さ1.5mmの円筒形とした。いずれのサンプルについても、再構築工程の処理時間を調整することにより、密度の異なるものを複数作製した。

[0112] [表1]

	サンプル1	サンプル2
オルガノシラン化合物	ジメチルジメトキシシラン オリゴマー (Mw=600)	—
テトラアルコキシシラン化合物	テトラエトキシシラン	テトラエトキシシラン
溶剤	エタノール	エタノール
触媒	アンモニア水	アンモニア水
疎水化剤	ジメトキシジメチルシラン	ジメトキシジメチルシラン
乾燥方法	自然乾燥	自然乾燥

[0113] 得られた乾燥ゲル26を抗折強度測定治具25の測定台27に載置し、押圧棒28を一定の速度で垂直に移動させ、抗折強度の測定を行った。図8は、乾燥ゲルの抗折強度測定結果を示している。

[0114] 図8の横軸は、乾燥ゲルのサンプルの密度、縦軸は、乾燥ゲルのサンプルの抗折強度から算出した弾性係数を示している。図8において、点線29は、テトラアルコキシシラン化合物のみを用いて作製した乾燥ゲルサンプル(サンプル2)、実線30は、非加水分解性有機基が直接ケイ素に結合した有機ケイ素化合物を用いて柔軟性を付与した乾燥ゲルサンプル(サンプル1)を示している。サンプル2と比較して、サンプル1は、同じ密度にて、サンプル2よりも弾性係数が小さく、柔軟性が高い。この柔軟性は、温度変化などによって、被接合部材が伸縮しても、シリカ乾燥ゲルがその伸縮に追随することを可能にする。よって、サンプル1の乾燥ゲルを音響整合体とする超音波振動子は、自らの破損を防止する効果を有し、広い温度範囲において安定して動作をすることができる。

[0115] サンプル1に代表される、本発明の音響整合体に含まれる乾燥ゲルは、製造条件にもよるが、その弾性係数が下記の式(1)を満たすように形成することができる。

$$E=K \cdot e^{AD} \quad (1)$$

(式中、Eは弾性係数、Kは20～55の定数(または係数)、Aは4～5.5の定数(または係数)、Dは乾燥ゲルの密度を示す。)

[0116] これに対し、サンプル2に代表される、加水分解性有機基のみが直接ケイ素に結合した有機ケイ素化合物をモノマーとして重合させた乾燥ゲルは、一般に、その弾性係数が下記の式(2)を満たす。よって、そのような乾燥ゲルの弾性係数は、いずれの密度においても、本発明の音響整合体に含まれる乾燥ゲルよりも大きいものとなり、柔軟性が小さい。

$$E=K' \cdot e^{A'D} \quad (2)$$

(式中、Eは弾性係数、K'は60～100の定数(または係数)、A'は5.5～7の定数(または係数)、Dは乾燥ゲルの密度を示す。)

[0117] (超音波振動子)

図9は、ケースを有する本発明の超音波振動子31の一形態の断面図を示し、図10は超音波振動子31の製造工程図である。以下超音波振動子31の製造工程に関して説明する。工程(i)は音響整合層2を形成する工程であり、先に第1～第3の製造方法として説明したとおりであるから、省略する。工程(ii)は、圧電体32に焼き付け銀で形成した電極33の表面、および被接合部材である有天筒状金属ケース32の天部外壁面に、接合部材4a、4bとして接着剤を印刷する工程である。印刷は、接着剤を所定の厚さに印刷できる方法であれば限定されず、スクリーン印刷、グラビア印刷、または転写などであってよい。前記有天筒状金属ケースは、例えば、鉄、真鍮、銅、アルミ、ステンレス、もしくはこれらの合金、またはこれらの金属の表面にめっきを施した金属で形成してよい。

[0118] 圧電体3は、頂部の内壁面に取り付け、音響整合部材2は、有天筒状金属ケース頂部の外壁面に取り付ける。音響整合部材2と圧電体3は、対向するように配置する。このような状態で、加圧しながら、接着剤を硬化させる。接着剤は、特に限定されず、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、またはシアノアクリレート樹脂であってよい。

[0119] 工程(iii)は、接着剤によって、圧電体3と音響整合部材2とを接合した有天筒状金属ケースと、導電手段35を挿入した端子板36とを、溶接によって接合する。端子板3

6は、電極端子37と電極端子38とを備える。これらの端子は、端子板絶縁部39によって電氣的に互いに絶縁されている。導電手段35は、シリコンゴム、ブタジエンゴム、またはエラストマーのような弾性体と、導電体とで構成され、電極34と電極端子38とを電氣的に接続する。電極33と、被接合部材である有天筒状ケース32と、電極端子37とは、電氣的に接続されている。

[0120] 有天筒状金属ケースと端子板36との溶接時に、有天筒状金属ケースと端子板36とで形成した密閉空間40内部に不活性ガスを注入し、超音波振動子31を完成させる。不活性ガスは、ヘリウムガスおよび窒素ガスなど、銀電極と反応しない気体であれば限定されない。溶接時に有天筒状ケース内に不活性ガスを注入することによって、銀電極を備えた圧電体3は外部環境から隔離され、長期にわたって電氣的接続は安定化し、長期信頼性が確保される。

[0121] 以上のように構成した超音波振動子31においては、音響整合層が、特定の有機ケイ素化合物(特に、オルガノシラン化合物またはポリシロキサジオール化合物)を重合させて成る乾燥ゲルを含み、柔軟性を有する。そのため、温度変化によって、ケース32が伸縮したとしても、音響整合層が、この伸縮に追従して伸縮し得るので、自らの破壊を防止する。そのような音響整合層を有する本発明の超音波振動子31は広い温度範囲において安定して動作することができるため、長期にわたって使用することができる。

[0122] (超音波送受信装置)

本発明の音響整合体を音響整合層として有する超音波振動子を含む超音波送受信装置を、図14を参照して説明する。図15は、本発明の超音波送受信装置を、流体の流量を測定する流量測定装置88に組み込んだ状態を示す、回路ブロック図である。流体が流れる流路81に超音波振動子A82と、超音波振動子B83とが配置される。超音波振動子A、Bは、超音波の伝播路が流体の流路と角度 ϕ をなすように配置されている。超音波振動子A81および超音波振動子B83には、送信装置84から送信信号が送られる。また、超音波振動子の受信信号は受信装置85に伝えられる。送信と受信は切替装置87で選択される。切替装置87より超音波振動子A82を送信装置84に接続することを選択すると、超音波振動子B83は受信装置85に接続され

る。

[0123] 図14に示されるように、流体が図において左から右に向かう方向に流れると、超音波振動子A82が送信した超音波は、伝播時間T1後に超音波振動子B83に到達する。反対に超音波振動子B83が送信した超音波は、伝播時間T2後に超音波振動子A82に到達する。このとき、流体の流れの方向が左から右であるために、 $T1 < T2$ となる。これらの時間T1、T2は計時装置86によって計測される。この時間は流体の流速と関連する。また、流体の流量は、流速と流路断面積から算出できるので、時間T1、T2から流速を知ること、流量が求められる。演算装置89は、計時装置86からのデータに基づいて流量を求める。

[0124] 以上において、説明したように、本発明は、下記の音響整合体、超音波振動子および超音波流量計を与える。

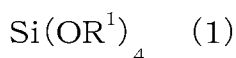
[0125] 本発明は、第1の態様として、第1の非加水分解性有機基がケイ素に直接結合している、重合性の有機ケイ素化合物を含むモノマーが重合されてなる、乾燥ゲルを含む、音響整合体を提供する。

[0126] 本発明は、第2の態様として、前記乾燥ゲルと、他の多孔体とから成る、第1の態様の音響整合体を提供する。

[0127] 本発明は、第3の態様として、前記他の多孔体が、セラミックス多孔体である、第1または第2の態様の音響整合体を提供する。

[0128] 本発明は、第4の態様として、前記重合性の有機ケイ素化合物が、加水分解性有機基と、非加水分解性有機基とが同一のケイ素に直接結合している、オルガノシラン化合物である、第1～第3のいずれかの態様の音響整合体を提供する。

[0129] 本発明は、第5の態様として、モノマーが、式(1)で表される化合物または式(1)で表される化合物の部分加水分解重合物をさらに含む、第1～第4のいずれかの態様の音響整合体を提供する。



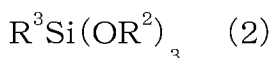
(式中、 R^1 は、それぞれ炭素数1～8の置換または非置換の1価の炭化水素基である。)

[0130] 本発明は、第6の態様として、乾燥ゲルが、上記式(1)で表される化合物または上

記式(1)で表される化合物の部分加水分解重合物を重合させて湿潤ゲルを形成した後、当該湿潤ゲルの存在下で、前記重合性の有機ケイ素化合物を重合させてなるものである、第5の態様の音響整合体を提供する。

[0131] 本発明は、第7の態様として、乾燥ゲルが、前記重合性の有機ケイ素化合物の量が、上記式(1)で表される化合物および上記式(1)で表される化合物の部分加水分解重合物を合わせた量の0.1重量%～10重量%であるモノマーが重合されてなるものである、第5または第6の態様の音響整合体を提供する。

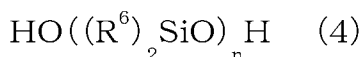
[0132] 本発明は、第8の態様として、前記重合性の有機ケイ素化合物が、式(2)および(3)で表される少なくとも1つの化合物である、第1～第7のいずれかの態様の音響整合体を提供する。



(式中、 R^2 および R^4 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基であり、 R^3 および R^5 は、それぞれ炭素数1～8の置換または非置換の1価の炭化水素基である。)

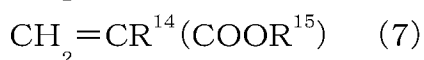
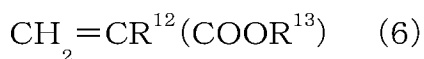
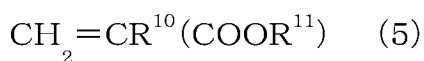
[0133] 本発明は、第9の態様として、乾燥ゲルが、前記式(2)および(3)で表される少なくとも1つの化合物を、分子量が200以上となるように重合させてなるものである、第8の態様の音響整合体を提供する。

[0134] 本発明は、第10の態様として、乾燥ゲルが、前記重合性の有機ケイ素化合物として、式(4)で示される化合物を含むモノマーを重合させてなるものである、第1～第8の態様のいずれかの態様の音響整合体を提供する。



(式中、 R^6 は、炭素数1～4のアルキル基であり、 n は2以上の整数である。)

[0135] 本発明は、第11の態様として、前記モノマーが、式(5)および(6)で表される化合物のうち少なくとも一方と、式(7)で表される化合物との共重合体をさらに含む、第1～第10のいずれかの態様の音響整合体を提供する。



(式中、 R^{10} 、 R^{12} 、および R^{14} は、それぞれ水素原子またはメチル基であり、 R^{11} は、置換もしくは非置換の炭素数1～9の1価の炭化水素基であり、 R^{13} はエポキシ基、グリシジル基、及びこれらのうち少なくとも一方を含む炭化水素基(例えば、 γ -グリシドキシプロピル基等)からなる群から選ばれる基であり、 R^{15} はアルコキシシリル基またはハロゲン化シリル基を含む炭化水素基である。)

[0136] 本発明は、第12の態様として、乾燥ゲルが、下記の式(1)を満たす弾性係数を有する、第1～第11のいずれかの態様の音響整合体を提供する。

$$E = K \cdot e^{AD} \quad (1)$$

(式中、Eは弾性係数、Kは20～55の定数(または係数)、Aは4～5.5の定数(または係数)、Dは乾燥ゲルの密度を示す。)

[0137] 本発明は、第13の態様として、圧電体および音響整合層を含み、音響整合層が第1～第12のいずれかの態様の音響整合体から成る、超音波振動子を提供する。

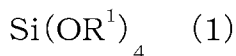
[0138] 本発明は、第14の態様として、
被測定流体が流れる流路、
1対の、第13の態様の超音波振動子、および
超音波振動子間の超音波伝播時間を測定する計時装置
を含む、超音波流量計を提供する。

産業上の利用可能性

[0139] 以上のように、本発明の音響整合体は、柔軟性を有する乾燥ゲルを含み、これを音響整合層として有する超音波振動子は、使用環境の温度変化によってケースが伸縮しても、乾燥ゲルがその伸縮に追随するので、破損しにくい。したがって、本発明の音響整合体を備える超音波振動子は、広い温度範囲において安定して動作をすることができ、天然ガスおよび液化石油ガスの流量を測定する業務用および家庭用の超音波式ガス流量測定装置(例えば、ガスメータ)および水道の流量計等に使用するのに適している。

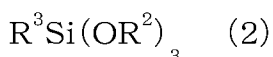
請求の範囲

- [1] 非加水分解性有機基がケイ素に直接結合している、重合性の有機ケイ素化合物を含むモノマーが重合されてなる、乾燥ゲルを含む、音響整合体。
- [2] 前記乾燥ゲルと、他の多孔体とから成る、請求項1に記載の音響整合体。
- [3] 前記他の多孔体が、セラミックス多孔体である、請求項2に記載の音響整合体。
- [4] 前記重合性の有機ケイ素化合物が、加水分解性有機基と、非加水分解性有機基とが同一のケイ素に直接結合している、オルガノシラン化合物である、請求項1に記載の音響整合体。
- [5] モノマーが、式(1)で表される化合物または式(1)で表される化合物の部分加水分解重合物をさらに含む、請求項1に記載の音響整合体。



(式中、 R^1 は、それぞれ炭素数1～8の置換または非置換の1価の炭化水素基である。)

- [6] 乾燥ゲルが、上記式(1)で表される化合物または上記式(1)で表される化合物の部分加水分解重合物を重合させて湿潤ゲルを形成した後、当該湿潤ゲルの存在下で、前記重合性の有機ケイ素化合物を重合させてなるものである、請求項5に記載の音響整合体。
- [7] 乾燥ゲルが、前記重合性の有機ケイ素化合物の量が、上記式(1)で表される化合物および上記式(1)で表される化合物の部分加水分解重合物を合わせた量の0.1重量%～10重量%であるモノマーが重合されてなるものである、請求項5に記載の音響整合体。
- [8] 前記オルガノシラン化合物が、式(2)および(3)で表される少なくとも1つの化合物である、請求項4に記載の音響整合体。

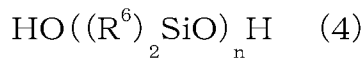


(式中、 R^2 および R^4 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基であり、 R^3 および R^5 は、それぞれ炭素数1～8の置換または非置換の1価の炭化水素基である。)

- [9] 乾燥ゲルが、前記式(2)および(3)で表される少なくとも1つの化合物を、分子量が

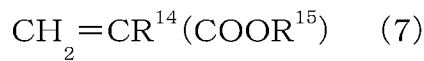
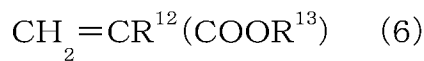
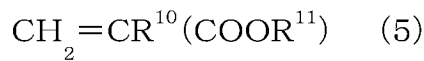
200以上となるように重合させてなるものである、請求項8に記載の音響整合体。

- [10] 乾燥ゲルが、前記重合性の有機ケイ素化合物として、式(4)で示される化合物を含むモノマーを重合させてなるものである、請求項1に記載の音響整合体。



(式中、 R^6 は、炭素数1～4のアルキル基であり、 n は2以上の整数である。)

- [11] 前記モノマーが、式(5)および(6)で表される化合物のうち少なくとも一方と、式(7)で表される化合物との共重合体をさらに含む、請求項1に記載の音響整合体。



(式中、 R^{10} 、 R^{12} 、および R^{14} は、それぞれ水素原子またはメチル基であり、 R^{11} は、置換もしくは非置換の炭素数1～9の1価の炭化水素基であり、 R^{13} はエポキシ基、グリシジル基、及びこれらのうち少なくとも一方を含む炭化水素基(例えば、 γ -グリシドキシプロピル基等)からなる群から選ばれる基であり、 R^{15} はアルコキシシリル基またはハロゲン化シリル基を含む炭化水素基である。)

- [12] 乾燥ゲルの弾性係数が、下記の式(1)：

$$E=K \cdot e^{\text{AD}} \quad (1)$$

(式中、 E は弾性係数、 K は20～55の定数、 A は4～5.5の定数、 D は乾燥ゲルの密度を示す。)

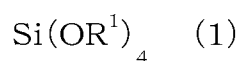
を満たす、請求項1に記載の音響整合体

- [13] 非加水分解性有機基がケイ素に直接結合している、重合性の有機ケイ素化合物を含むモノマーを重合させて湿潤ゲルを形成すること、および

湿潤ゲルを乾燥させること

を含む方法により、乾燥ゲルを形成することを含む、音響整合体の製造方法。

- [14] 式(1)で表される化合物または式(1)で表される化合物の部分加水分解重合物



(式中、 R^1 は、それぞれ炭素数1～8の置換または非置換の1価の炭化水素基である。)

を含むモノマーを重合させて第1湿潤ゲルを形成すること、

当該湿潤ゲルに、非加水分解性有機基がケイ素に直接結合している、重合性の有機ケイ素化合物を含むモノマーを重合させて、第2湿潤ゲルを形成すること、ならびに

第2湿潤ゲルを乾燥させること

を含む方法により、乾燥ゲルを形成することを含む、音響整合体の製造方法。

- [15] (1) セラミックス粉末を少なくとも1種類有する含気泡セラミックススラリーを成形型内でゲル化して1または複数の凹部を有するゲル状多孔質成形体を得ること、

ゲル状多孔質成形体を乾燥および脱脂すること、および

ゲル状多孔質成形体を焼成すること

を含む方法により、第1多孔体を形成すること、ならびに

- (2) 第1多孔体を、別の成形型内に配置すること、

当該別の成形型内に、非加水分解性有機基がケイ素に直接結合している、重合性の有機ケイ素化合物を含むモノマーを含む出発原料溶液を入れて、第1多孔体に当該出発原料溶液を含浸させること、ならびに

当該モノマーを重合させて、湿潤ゲルを形成すること、ならびに

湿潤ゲルを乾燥させること

を含む方法により、当該凹部に第2多孔体を形成すること

を含む、音響整合体の製造方法。

- [16] 圧電体および音響整合層を含み、音響整合層が請求項1～12のいずれか1項に記載の音響整合体から成る、超音波振動子。

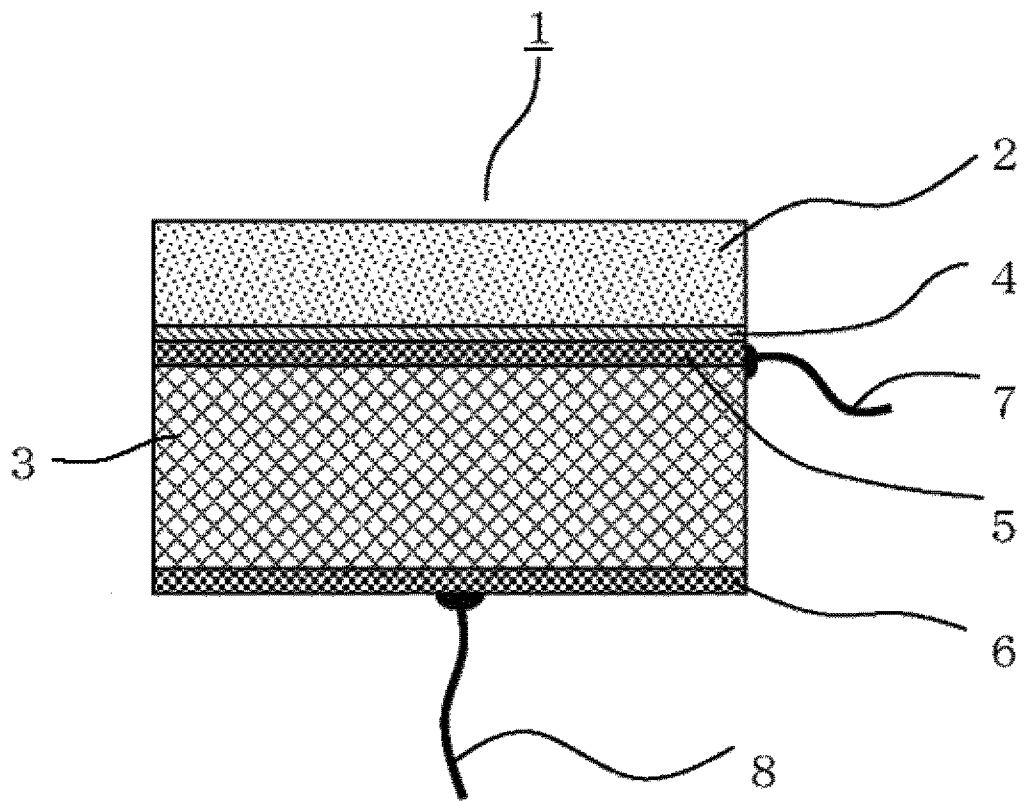
- [17] 被測定流体が流れる流路、

1対の、請求項16に記載の超音波振動子、および

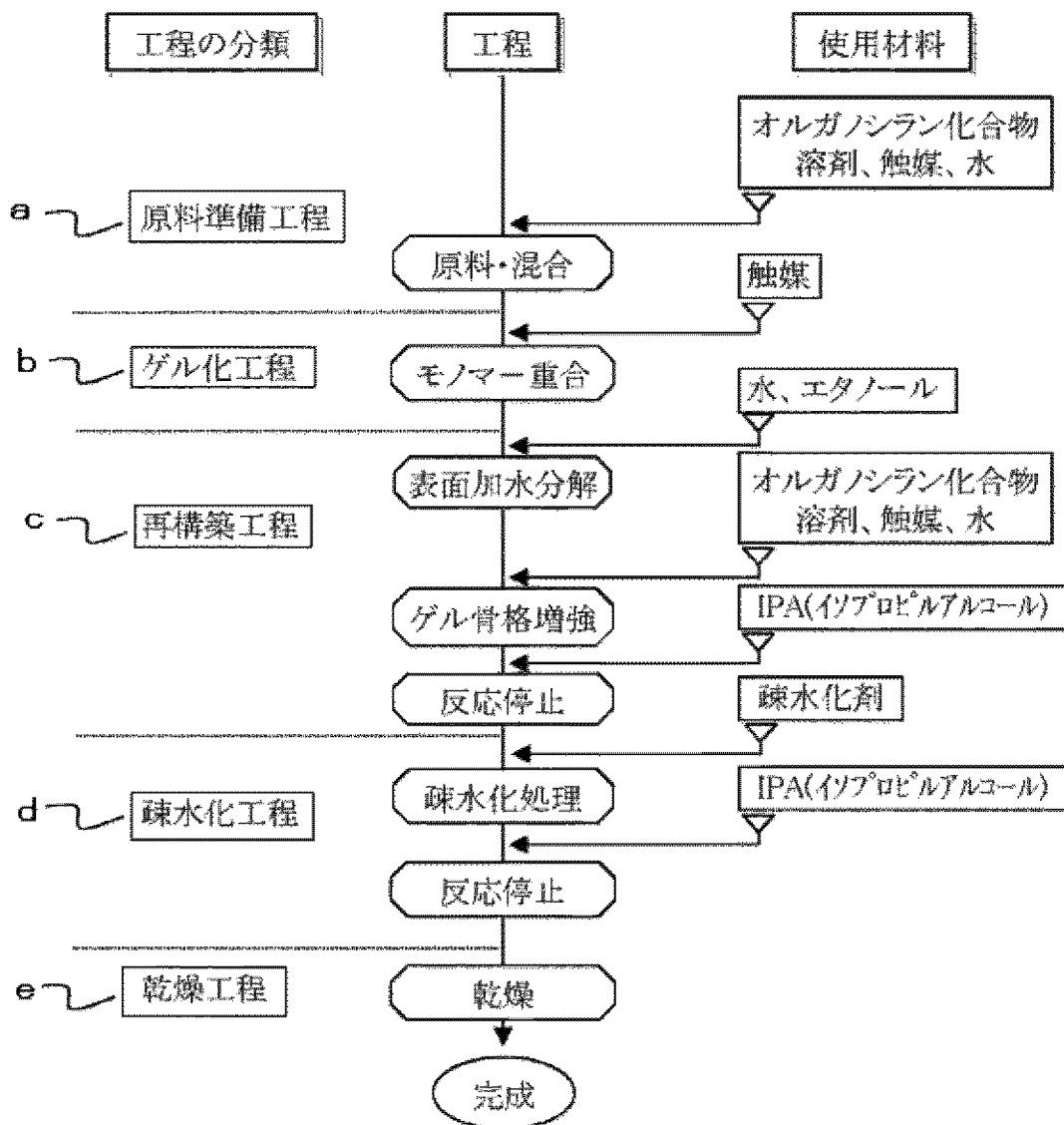
超音波振動子間の超音波伝播時間を測定する計時装置

を含む、超音波流量計。

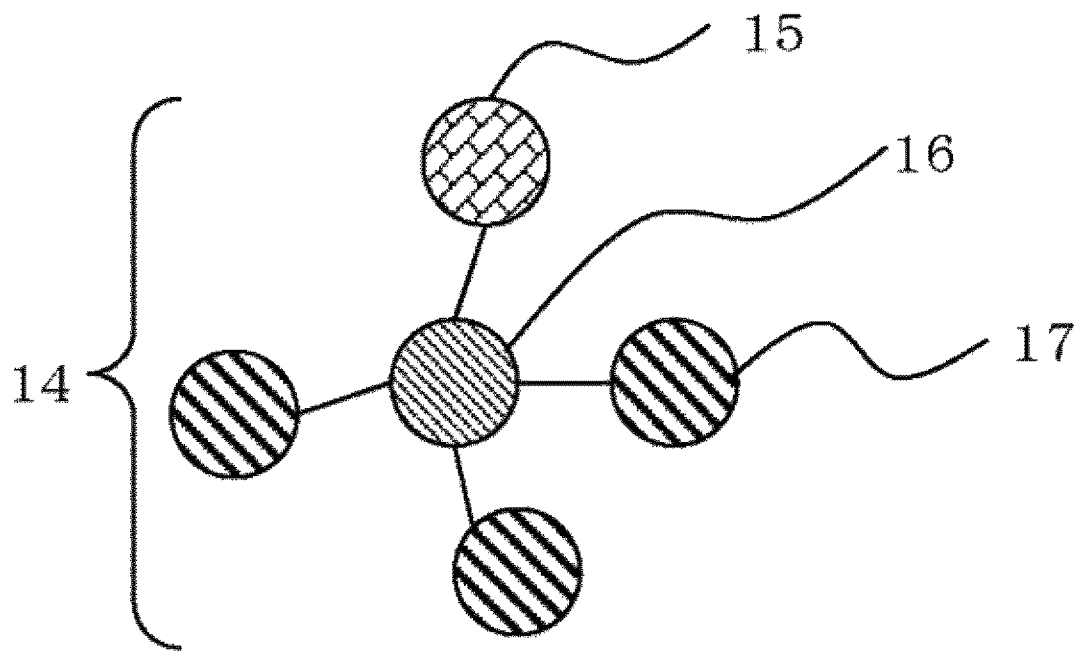
[図1]



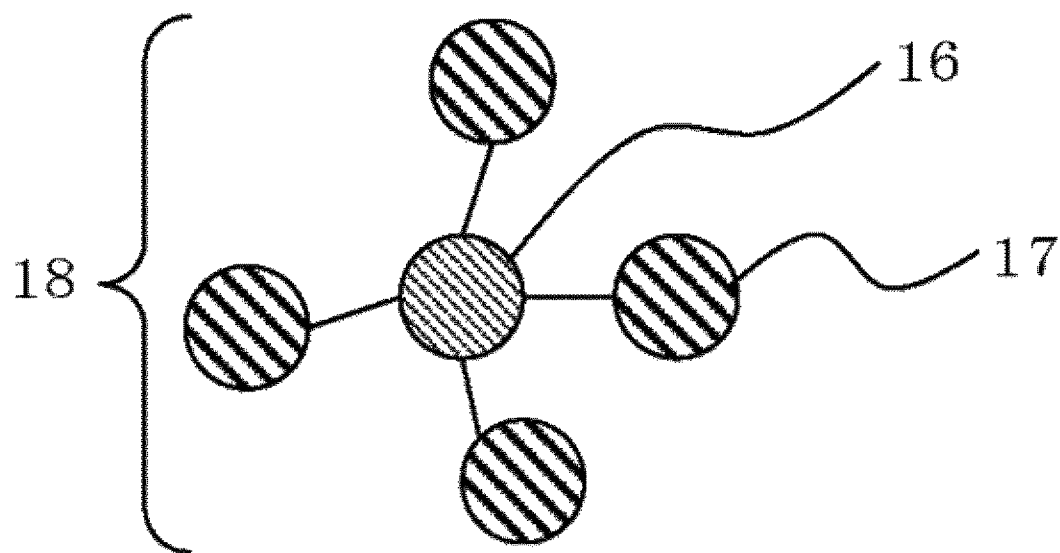
[図2]



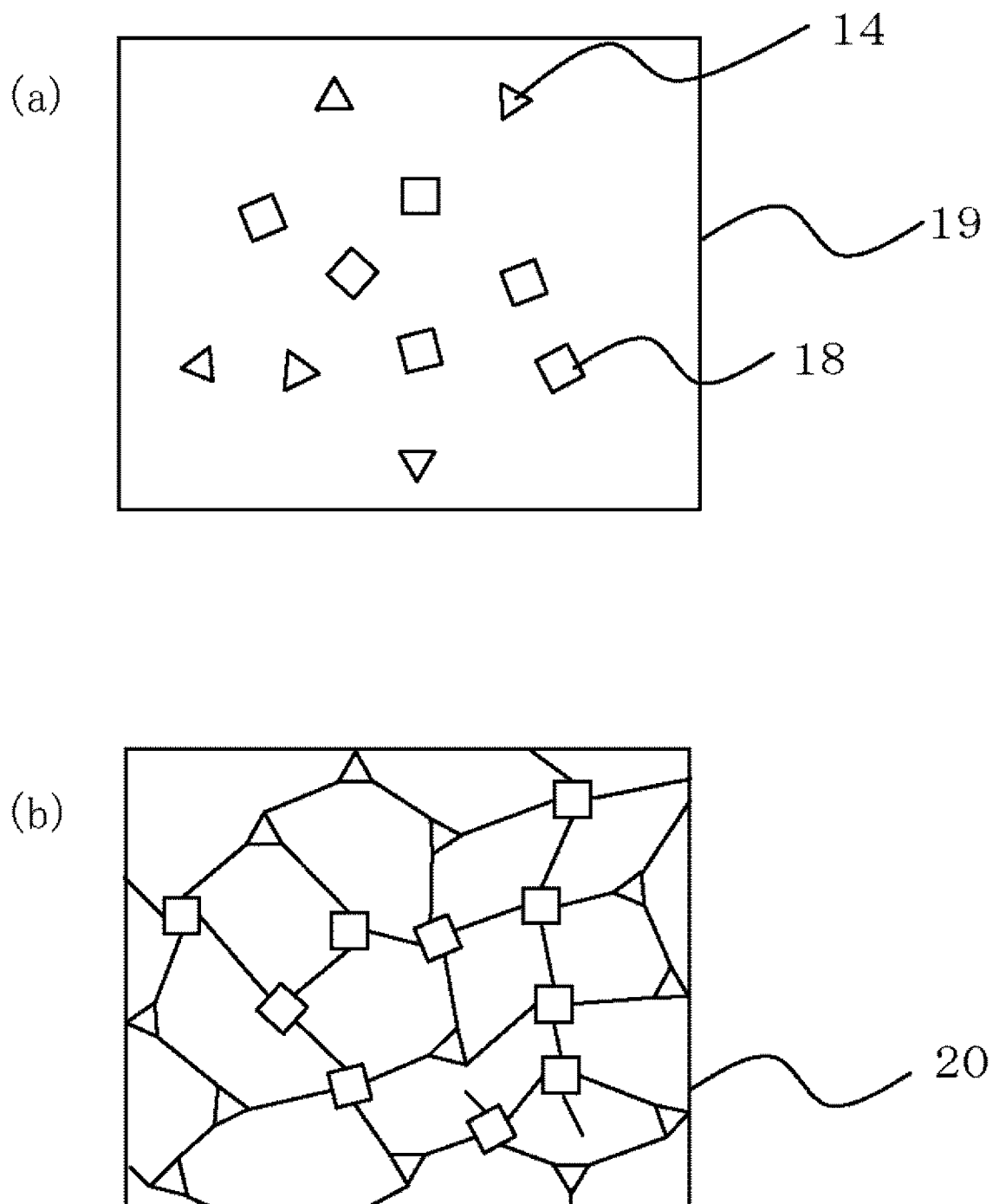
[図3]



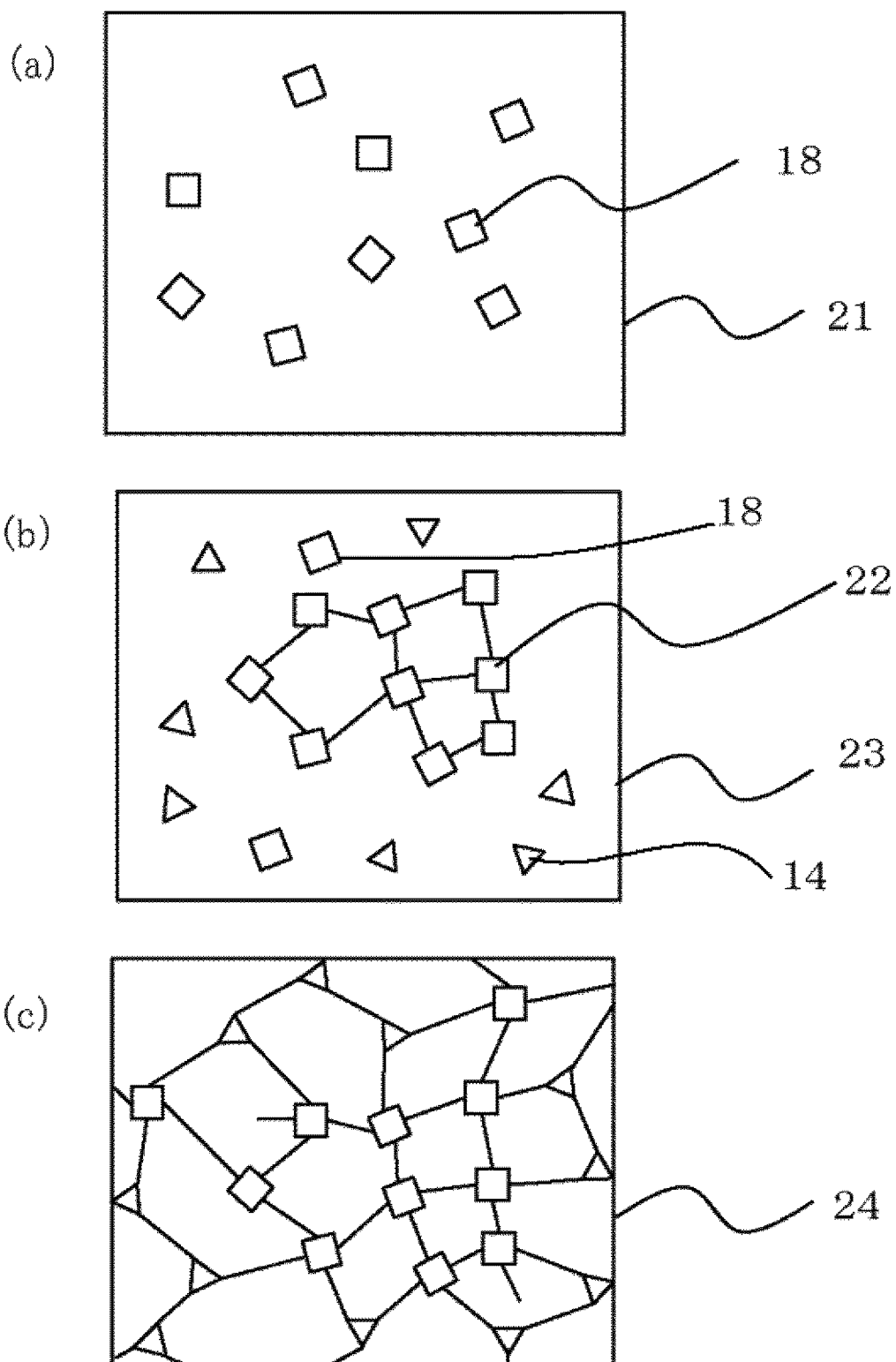
[図4]



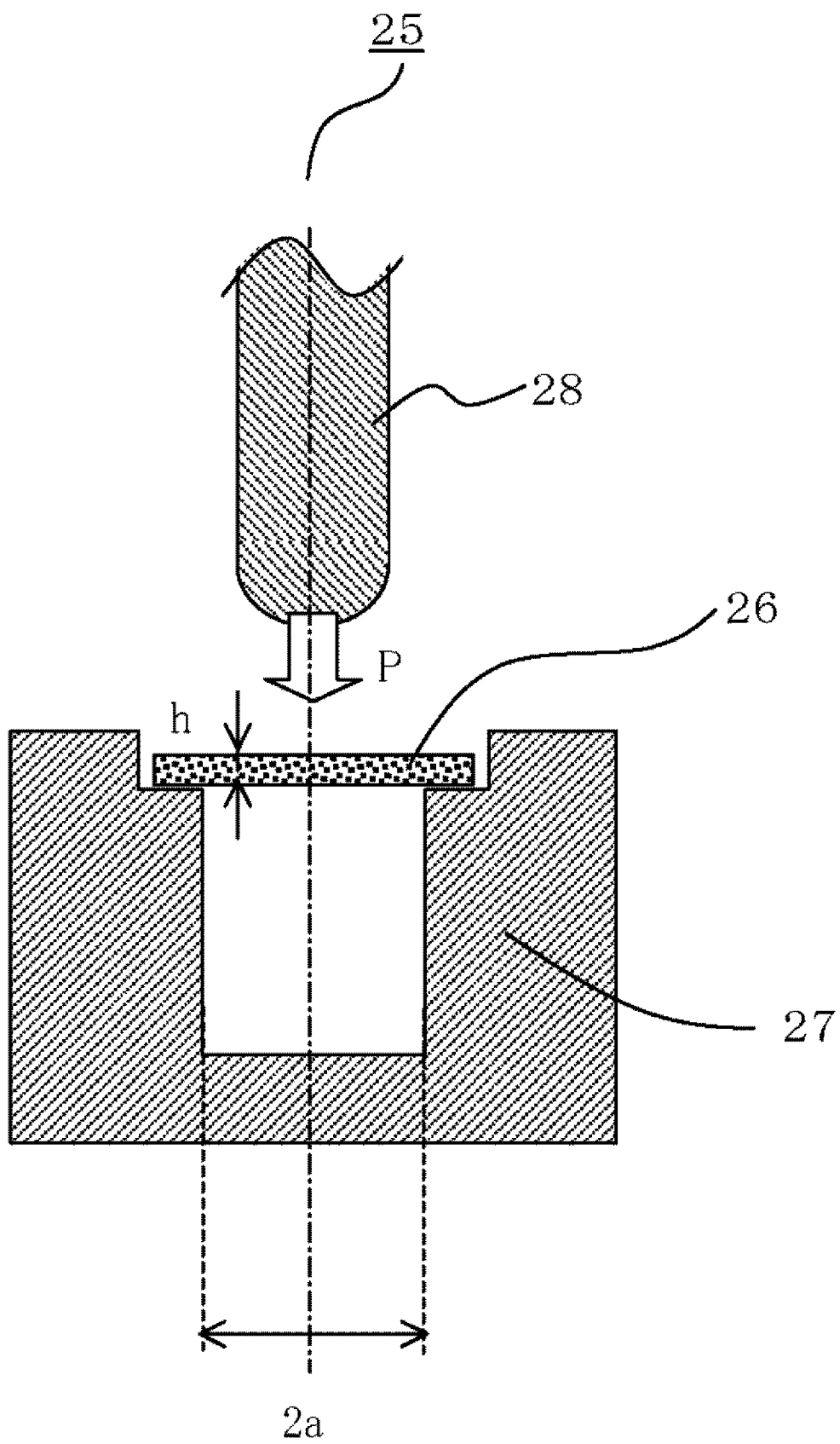
[図5]



[図6]

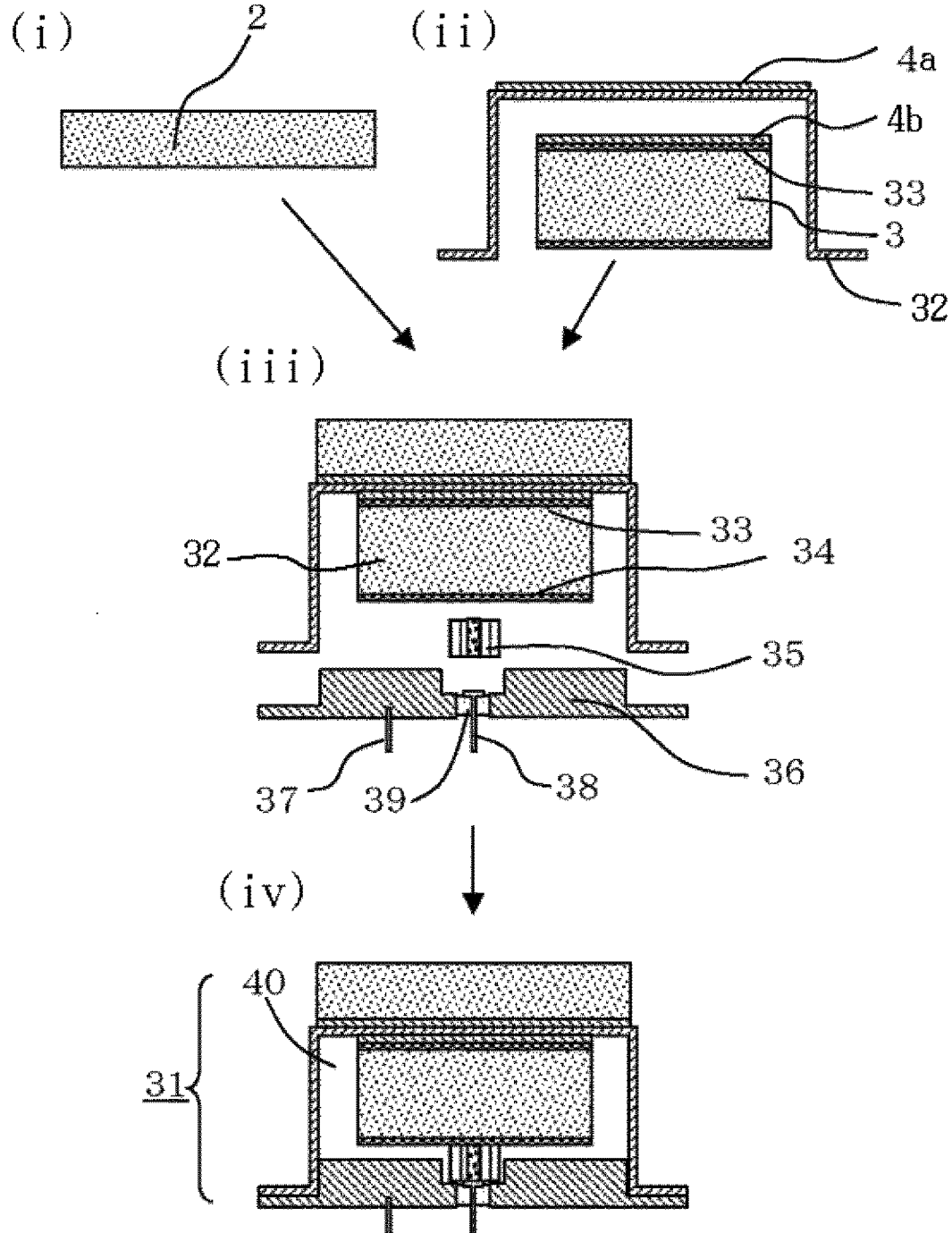


[図7]

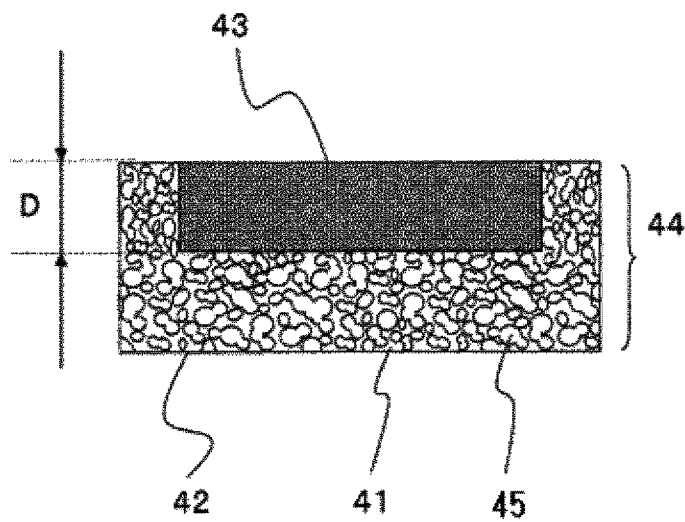


乾燥ゲル密度 [g/cm^3]	弾性係数 [kg/cm^2] (Curve 29)	弾性係数 [kg/cm^2] (Curve 30)
0.38	750	250
0.52	-	850
0.62	2200	-

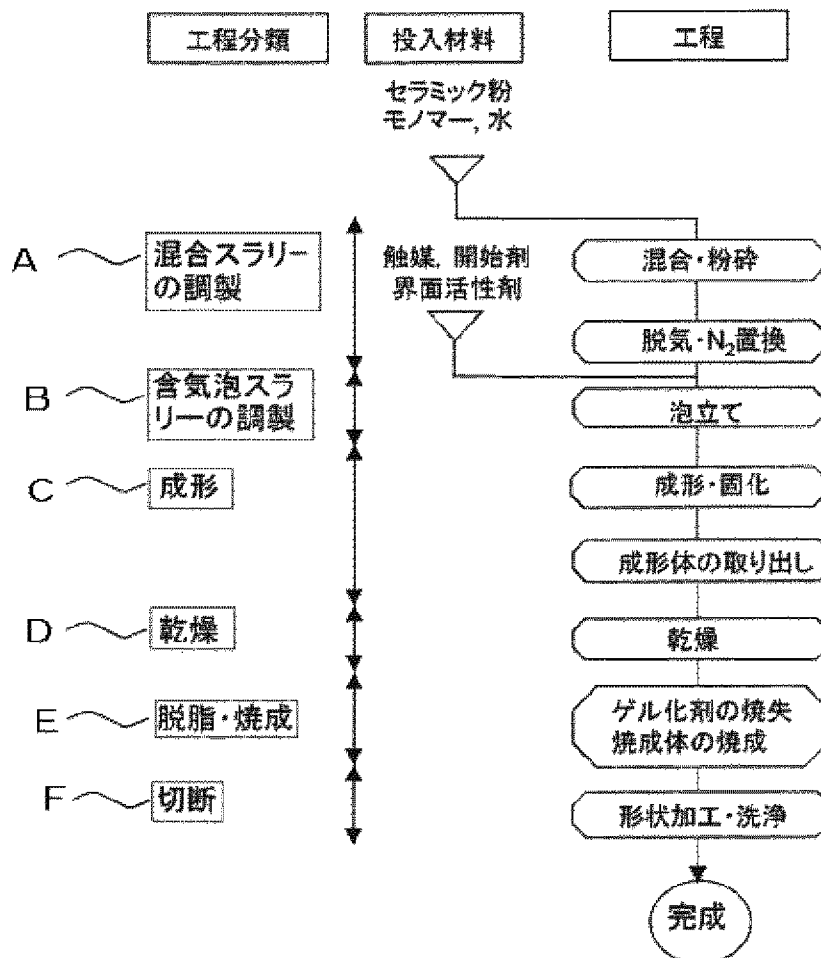
[図10]



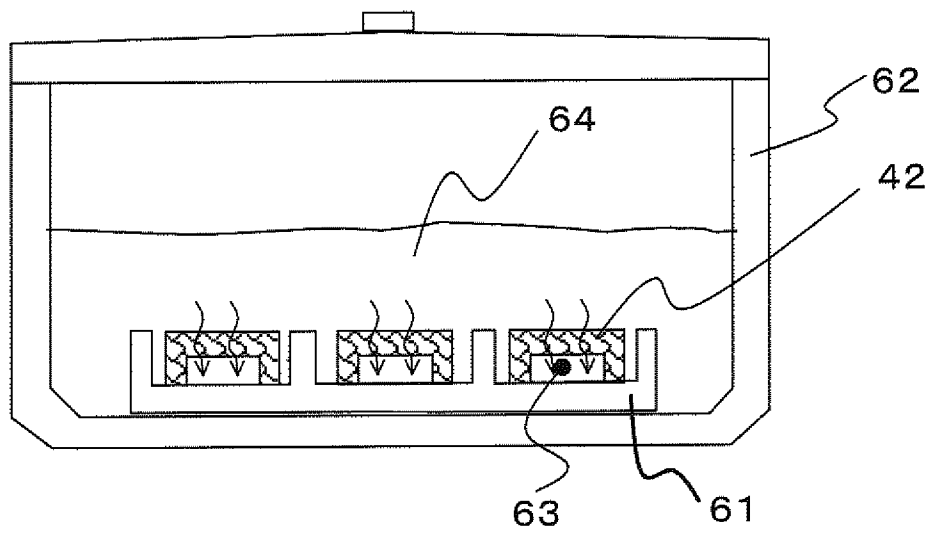
[図11]



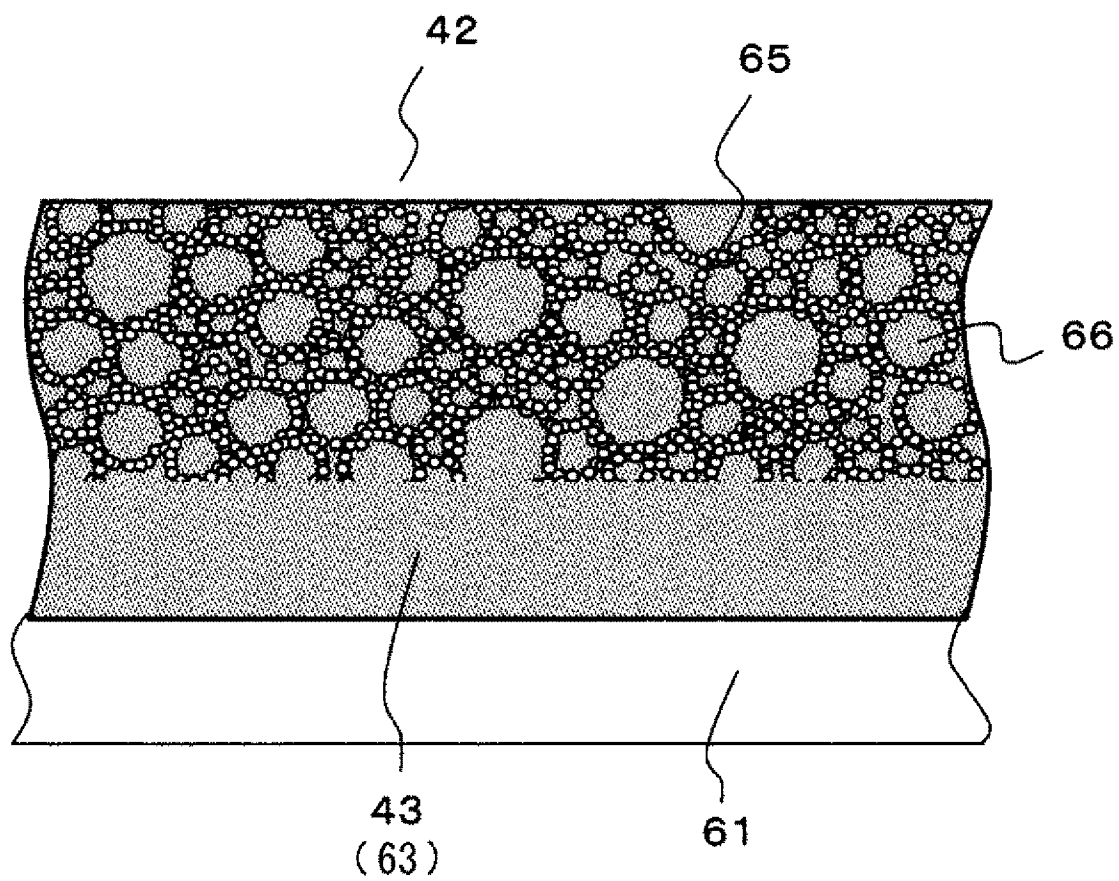
[図12]



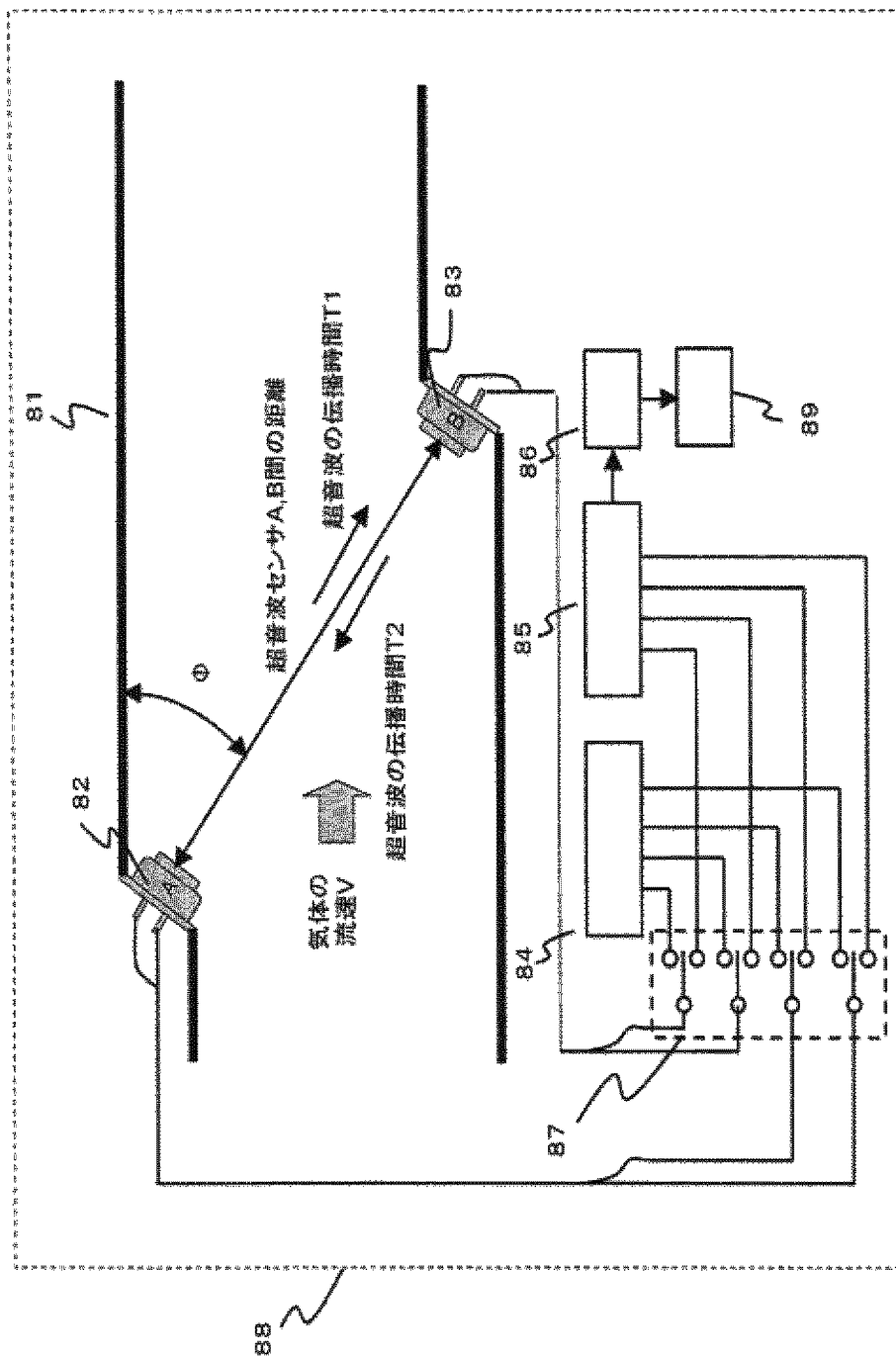
[図13]



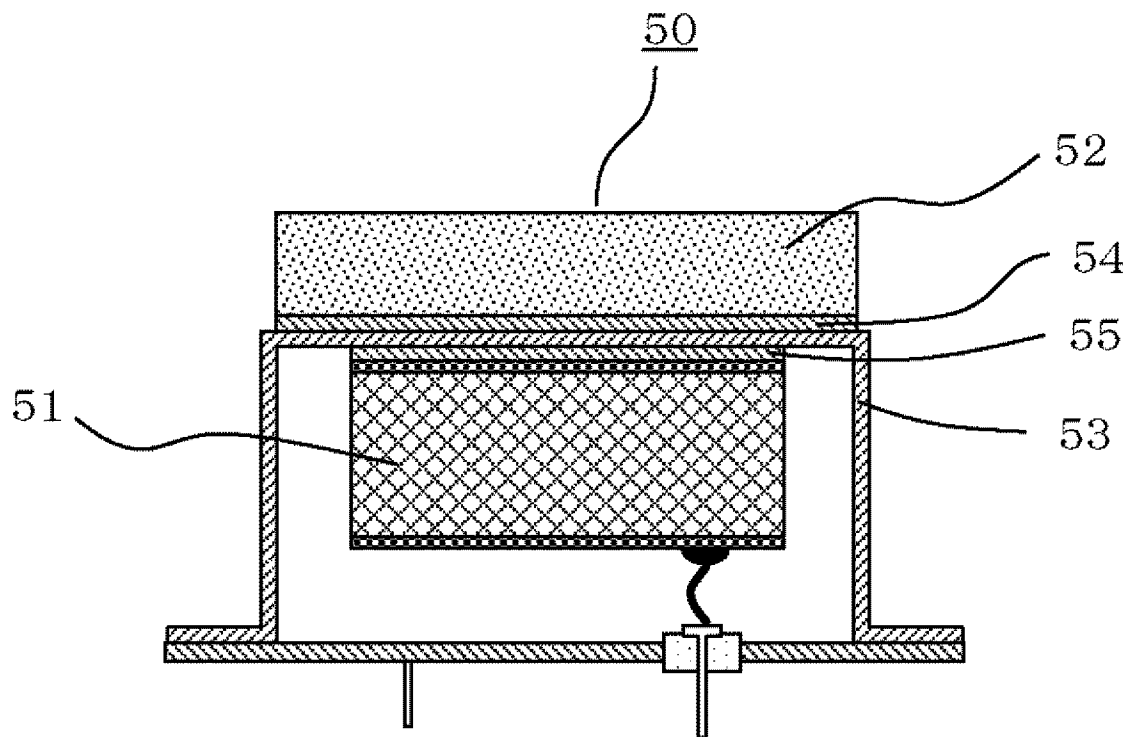
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H04R17/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H04R17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-323752 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 November, 2004 (18.11.04), All pages; all drawings (Family: none)	1-17
Y	JP 2005-350519 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 December, 2005 (22.12.05), All pages; all drawings (Family: none)	1-17
Y	JP 2006-23099 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 January, 2006 (26.01.06), All pages; all drawings (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2007 (07.06.07)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2007 (19.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054023

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-284191 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 October, 2003 (03.10.03), All pages; all drawings (Family: none)	1-17
Y	JP 2005-159811 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 June, 2005 (16.06.05), All pages; all drawings (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H04R17/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H04R17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-323752 A（松下電器産業株式会社）2004.11.18,全頁全図（ファミリーなし）	1-17
Y	JP 2005-350519 A（松下電器産業株式会社）2005.12.22,全頁全図（ファミリーなし）	1-17
Y	JP 2006-23099 A（松下電器産業株式会社）2006.01.26,全頁全図（ファミリーなし）	1-17
Y	JP 2003-284191 A（松下電器産業株式会社）2003.10.03,全頁全図（ファミリーなし）	1-17
Y	JP 2005-159811 A（松下電器産業株式会社）2005.06.16,全頁全図（ファミリーなし）	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.2007

国際調査報告の発送日

19.06.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

志摩 兆一郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3541

5Z

8733

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ーなし)	