

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5103675号  
(P5103675)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int.Cl.		F I
<b>B29C 43/34</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C 43/34
<b>B29C 43/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C 43/02
<b>B29C 33/38</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C 33/38
<b>C08F 14/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 F 14/18
<b>G02B 1/04</b>	<b>(2006.01)</b>	G O 2 B 1/04

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-532176 (P2009-532176)	(73) 特許権者	504151365 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 茨城県つくば市大穂1番地1
(86) (22) 出願日	平成20年9月8日(2008.9.8)	(73) 特許権者	505374783 独立行政法人日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/066189	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02009/034952	(74) 代理人	100098589 弁理士 西山 善章
(87) 国際公開日	平成21年3月19日(2009.3.19)	(72) 発明者	猪野 隆 茨城県つくば市大穂1番地1 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構内 最終頁に続く
審査請求日	平成22年11月26日(2010.11.26)		
(31) 優先権主張番号	特願2007-233890 (P2007-233890)		
(32) 優先日	平成19年9月10日(2007.9.10)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法及び光学素子の成形方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 溶媒に非晶質パーフルオロ樹脂を溶解させる工程と、  
(b) 前記非晶質パーフルオロ樹脂の溶液を第1の成形型に入れる工程と、  
(c) 前記溶液の入った容器を加熱することにより前記溶媒を揮発させ、非晶質パーフルオロ樹脂を板状に形成する工程と、  
(d) 前記板状に形成した非晶質パーフルオロ樹脂を第2の成形型に入れ、加熱しつつ当該第2の成形型の一方の面側から他方の面側に加圧する工程と、  
の各工程を有し、

前記非晶質パーフルオロ樹脂を所望の形状に成形することを特徴とする非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法。

【請求項2】

前記工程(a)における溶媒は、非プロトン性含フッ素溶媒である、請求項1に記載の非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法。

【請求項3】

前記工程(b)における前記第1の成形型は、前記溶液に接する面が平滑性に優れた素材からなる、請求項1又は2に記載の非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法。

【請求項4】

前記工程(b)における前記第1の成形型は、前記溶液に接する面が鏡面仕上げされたガラスである、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の非晶質パーフルオロ樹脂の成形方

法。

【請求項 5】

前記工程 ( d ) における前記第 2 の成形型は、所望形状の金型である、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法。

【請求項 6】

前記工程 ( d ) における前記第 2 の成形型は、その一方の面側が鏡面仕上げされたガラス、他方の面側が所望形状の金型からなる、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法。

【請求項 7】

前記工程 ( c ) における前記溶液の加熱温度は、50 乃至 300 である、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法。

10

【請求項 8】

前記工程 ( d ) における前記成形型の加熱温度は 50 乃至 300 であり、加圧力は、前記加熱温度に応じて調整する、請求項 5 又は 6 に記載の非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法を用い、所望の形状の光学素子を成形する光学素子の成形方法。

【請求項 10】

前記光学素子が、マイクロ・レンズ、フレネル・レンズ、回折レンズ、マイクロ・プリズム又はグレーティングである、請求項 9 に記載の光学素子の成形方法。

20

【請求項 11】

前記光学素子が、中性子を屈折あるいは反射させることによってその進行方向を制御する中性子光学素子である、請求項 10 に記載の光学素子の成形方法。

【請求項 12】

前記中性子光学素子が、中性子レンズ、中性子収束装置、中性子速度弁別装置、中性子ベンダー又は中性子チョッパーである、請求項 11 に記載の光学素子の成形方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、フッ素樹脂を成形する方法及び光学素子を成形する方法に関し、特に、非晶質パーフルオロ樹脂をサブ・ミクロン以下の精度で精密に成形する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、紫外線透過性を有する精密光学素子としては、合成石英やアクリル樹脂が用いられてきた。特に、中性子ビーム収束素子としては、これまでに石英やフッ化マグネシウムが材料とされてきた。

【0003】

しかし、石英は高価であり、また樹脂に比べて加工性が悪く、精密加工には適さない。アクリル樹脂は熱可塑性成形で複雑な形状を射出成形することが可能なために光学材料として汎用されているが、中性子散乱断面積の大きい水素を含んでいるため、中性子ビーム収束素子の材料には適さなかった。さらに、フッ化マグネシウムも微細加工が非常に困難であった。

40

【0004】

一方、紫外線透過性の優れた材料として注目を集めるものに、フッ素樹脂の一種である非晶質パーフルオロ樹脂がある。

【0005】

ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) に代表されるフッ素樹脂は、耐熱性、耐薬品性、撥水性、耐候性、電気絶縁性等に優れ、その特性から半導体、電池、高耐候性塗料等

50

、様々な分野で使用されている。その中でも非晶質パーフルオロ樹脂は、上記のフッ素樹脂特有の物性を備えつつ、非晶質であるために紫外、可視、近赤外の幅広い波長領域において透明であるという特徴を有している。また、アクリル樹脂と比べても、紫外域から赤外域に渡る広い波長領域での光透過性や耐食性、撥水性、撥油性等の点で優れている。

【0006】

図12に非晶質パーフルオロ樹脂〔旭硝子株式会社「サイトップ」(登録商標)〕の紫外・可視光透過率を示す。この図において、実線aは非晶質パーフルオロ樹脂、破線bは、アクリル樹脂(PMMA:ポリメチルメタクリレート)を示している。

【0007】

この図より、非晶質パーフルオロ樹脂の紫外線透過性がアクリル樹脂と比較して格段に優れていることが理解できる。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、一般的に、フッ素樹脂は成形が難しく、精密成形は不可能であった。特に、非晶質パーフルオロ樹脂は本来、反射防止、防湿、撥水等の薄膜コーティング用フッ素樹脂であり、特殊な含フッ素溶媒に溶解した状態で供給されている。通常はこの非晶質パーフルオロ樹脂溶液を基材に塗布し、加熱乾燥して薄膜を形成するが、基材として成形金型を用いた場合、形成された薄膜は金型から容易には剥離しないため、単体の成形品として製作することはできなかつた。

20

【0009】

この非晶質パーフルオロ樹脂の精密成形ができれば、紫外線透過性を有する高性能の光学素子、特に高効率の中性子ビーム収束素子の製造が可能となる。

【0010】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みて、非晶質パーフルオロ樹脂をサブ・ミクロン以下の精度で精密に成形する方法及びそれにより成形される光学素子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】

【0011】

このため、本発明は、(a)溶媒に非晶質パーフルオロ樹脂を溶解させる工程と、(b)前記非晶質パーフルオロ樹脂の溶液を第1の成形型に入れる工程と、(c)前記溶液の入った容器を加熱することにより前記溶媒を揮発させ、非晶質パーフルオロ樹脂を板状に形成する工程と、(d)前記板状に形成した非晶質パーフルオロ樹脂を第2の成形型に入れ、加熱しつつ当該第2の成形型の一方の面側から他方の面側に加圧する工程と、の各工程を有し、前記非晶質パーフルオロ樹脂を所望の形状に成形することを特徴とする非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法を提供するものである。

30

【0012】

ここで、前記工程(a)における溶媒は、非プロトン性含フッ素溶媒であって、前記工程(b)における前記第1の成形型は、前記溶液に接する面が平滑性に優れた素材からなる。そして、前記工程(b)における前記第1の成形型は、前記溶液に接する面が鏡面仕上げされたガラスである。

40

【0013】

また、前記工程(d)における前記第2の成形型は、所望形状の金型であり、前記工程(d)における前記第2の成形型は、その一方の面側が鏡面仕上げされたガラス、他方の面側が所望形状の金型からなる。そして、前記工程(c)における前記溶液の加熱温度は、50乃至300である。また、前記工程(d)における前記成形型の加熱温度は50乃至300であり、加圧力は、前記加熱温度に応じて調整するようにしている。

【0014】

ところで、前記光学素子は、マイクロ・レンズ、フレネル・レンズ、回折レンズ、マイクロ・プリズム又はグレーティングであって、本発明は、中性子を屈折あるいは反射させ

50

ることによってその進行方向を制御する中性子光学素子の成形方法を提供するものである。そして、本発明は、さらに、この中性子光学素子からなる、中性子レンズ、中性子収束装置、中性子速度弁別装置、中性子ベンダー又は中性子チョッパーの成形方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、これまで存在しなかった非晶質パーフルオロ樹脂による精密光学素子の製造が可能となる。特に、紫外線から赤外線まで透過し、耐食性、撥水性、撥油性等にも優れる精密光学素子（例えばマイクロ・レンズ、フレネル・レンズ、回折レンズ、マイクロ・プリズム、グレーティング等）が容易に製作できる。

10

これらの精密光学素子は、特に紫外域での光学機器用レンズやプリズム等としての応用例が考えられる。また、非晶質パーフルオロ樹脂は透過光の偏光が変わらないため、偏光光学系にも利用できる。

【0016】

さらに、本発明の方法により薄膜フレネル・レンズを製作すれば、これまでにない高効率の中性子ビーム収束素子が製造できる。

また、本発明を用いれば上記のような精密光学素子を容易に量産できるため、これらを安価に提供できるようになる。また、本発明の光学素子はフッ素樹脂よりなるため、従来品より軽量化を図ることができる。さらに、本発明によれば精密な成形が可能となるため、製品の小型化を図ることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法の各工程を示すフローチャートである。

【図2】本発明の第1の実施形態に係る非晶質パーフルオロ樹脂を板状に形成する工程の説明図である。

【図3】本発明の第1の実施形態に係る非晶質パーフルオロ樹脂を加圧成形する工程の説明図である。

【図4】本発明の第2の実施形態に係る非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法の各工程を示すフローチャートである。

30

【図5】本発明の第2の実施形態に係る非晶質パーフルオロ樹脂を加圧成形する工程の説明図である。

【図6】サイトップ（登録商標）の近赤外光透過率を示す図である。

【図7】サイトップ（登録商標）及び代表的な有機ポリマーの屈折率とアッペ数を示す図である。

【図8】サイトップ（登録商標）とその他試料の光弾性特性を示す図である。

【図9】サイトップ（登録商標）及びその他のフッ素樹脂、アクリル樹脂の電気的特性を示す図である。

【図10】サイトップ（登録商標）のマイクロ波誘電特性を示す図である。

【図11】サイトップ（登録商標）の絶縁破壊特性を示す図である。

40

【図12】非晶質パーフルオロ樹脂の紫外・可視光透過率を示す図である。

【符号の説明】

【0018】

- 1 非晶質パーフルオロ溶液
- 2 容器
- 3、13 板状の非晶質パーフルオロ樹脂
- 4、5、15 金型

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明において、非晶質パーフルオロ樹脂は、溶媒に可溶な非晶質パーフルオロ樹脂で

50

あり、その好適な例として、含フッ素溶媒に可溶性主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体（以下、含フッ素環状重合体という。）が挙げられる。

【0020】

本明細書において、前記主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体とは、含フッ素脂肪族環を構成する炭素原子の1個以上が該含フッ素環状重合体の主鎖を構成する炭素原子であるものをいう。含フッ素脂肪族環構造を構成する炭素原子のうち、主鎖を構成する炭素原子は、該含フッ素環状重合体を構成する単量体が有する重合性二重結合に由来する。

たとえば含フッ素環状重合体が、後述するような環状単量体を重合させて得た含フッ素重合体の場合は、該二重結合を構成する2個の炭素原子が主鎖を構成する炭素原子となる

10

また、2個の重合性二重結合を有する単量体を環化重合させて得た含フッ素環状重合体の場合は、2個の重合性二重結合を構成する4個の炭素原子のうちの少なくとも2個が主鎖を構成する炭素原子となる。

【0021】

含フッ素脂肪族環構造としては、環骨格が炭素原子のみから構成されるものであってもよく、炭素原子以外に、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子を含む複素環構造であってもよい。含フッ素脂肪族環としては、環骨格に1~2個のエーテル性の酸素原子を有する含フッ素脂肪族環が好ましい。

含フッ素脂肪族環構造の環骨格を構成する原子の数は、4~7個が好ましい。すなわち、含フッ素脂肪族環構造は4~7員環であることが好ましい。

20

【0022】

含フッ素環状重合体としては、下記含フッ素環状重合体（I'）、含フッ素環状重合体（II'）が好ましい。

含フッ素環状重合体（I'）：環状含フッ素単量体に基づく単位を有する重合体。

含フッ素環状重合体（II'）：ジエン系含フッ素単量体の環化重合により形成される単位を有する重合体。

【0023】

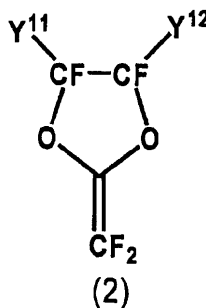
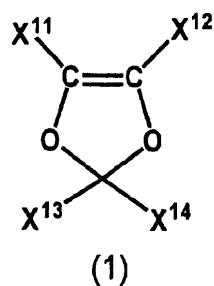
「環状含フッ素単量体」とは、含フッ素脂肪族環を構成する炭素原子間に重合性二重結合を有する単量体、または、含フッ素脂肪族環を構成する炭素原子と含フッ素脂肪族環外の炭素原子との間に重合性二重結合を有する単量体である。

30

環状含フッ素単量体としては、化合物（1）または化合物（2）が好ましい。

【0024】

【化1】



40

【0025】

式中、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $Y^{11}$  および  $Y^{12}$  は、それぞれ独立に、フッ素原子、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルコキシ基である。

$X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $Y^{11}$  および  $Y^{12}$  におけるパーフルオロアルキル基としては、炭素数が1~7であることが好ましく、炭素数1~4であることがより好ましい。該パーフルオロアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状が好ましく、直鎖状がより好ましい。具体的には、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられ、特にトリフルオロメチル基が好ましい。

50

$X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $Y^{11}$  および  $Y^{12}$  におけるパーフルオロアルコキシ基としては、前記パーフルオロアルキル基に酸素原子(-O-)が結合したものが挙げられる。

$X^{11}$  としては、フッ素原子が好ましい。

【0026】

$X^{12}$  としては、フッ素原子、トリフルオロメチル基、または炭素数1~4のパーフルオロアルコキシ基が好ましく、フッ素原子またはトリフルオロメトキシ基がより好ましい。

$X^{13}$  および  $X^{14}$  としては、それぞれ独立に、フッ素原子または炭素数1~4のパーフルオロアルキル基が好ましく、フッ素原子またはトリフルオロメチル基がより好ましい。

10

$Y^{11}$  および  $Y^{12}$  としては、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数1~4のパーフルオロアルキル基または炭素数1~4のパーフルオロアルコキシ基が好ましく、フッ素原子またはトリフルオロメチル基がより好ましい。

【0027】

化合物(1)においては、 $X^{13}$  および  $X^{14}$  が相互に結合して、 $X^{13}$  および  $X^{14}$  が結合した炭素原子とともに、含フッ素脂肪族環を形成していてもよい。

該含フッ素脂肪族環としては、4~6員環が好ましい。

該含フッ素脂肪族環は、飽和脂肪族環であることが好ましい。

該含フッ素脂肪族環は、その環骨格中に、エーテル性酸素原子(-O-)を有していてもよい。この場合、含フッ素脂肪族環中のエーテル性酸素原子の数は、1または2が好ましい。

20

【0028】

化合物(2)においては、 $Y^{11}$  および  $Y^{12}$  が相互に結合して、 $Y^{11}$  および  $Y^{12}$  が結合した炭素原子とともに、含フッ素脂肪族環を形成していてもよい。

該含フッ素脂肪族環としては、4~6員環が好ましい。

該含フッ素脂肪族環は、飽和脂肪族環であることが好ましい。

該含フッ素脂肪族環は、その環骨格中に、エーテル性酸素原子(-O-)を有していてもよい。この場合、含フッ素脂肪族環中のエーテル性酸素原子の数は、1または2が好ましい。

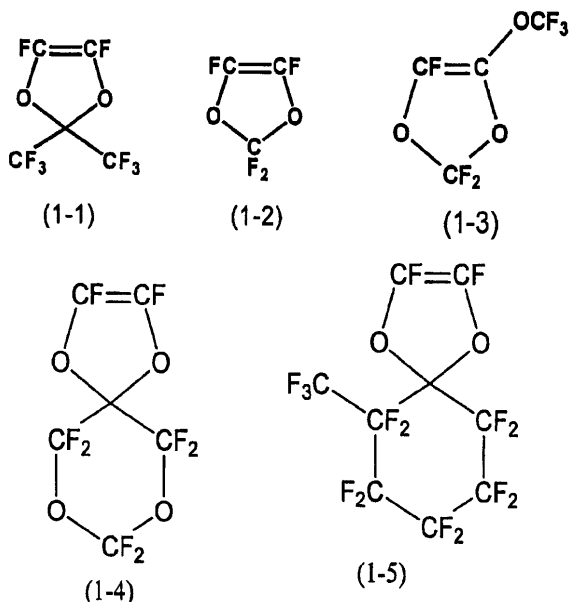
30

化合物(1)の好ましい具体例としては、化合物(1-1)~(1-5)が挙げられる。

化合物(2)の好ましい具体例としては、化合物(2-1)~(2-2)が挙げられる。

【0029】

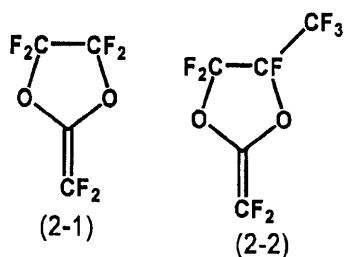
## 【化2】



10

## 【0030】

## 【化3】



20

## 【0031】

含フッ素環状重合体（I'）は、上記環状含フッ素単量体の単独重合体であってもよく、該環状含フッ素単量体と、それ以外の他の単量体との共重合体であってもよい。

ただし、該含フッ素環状重合体（I'）中、環状含フッ素単量体に基づく単位の割合は、該含フッ素環状重合体（I'）を構成する全繰り返し単位の合計に対し、20モル%以上が好ましく、40モル%以上がより好ましく、100モル%であってもよい。

30

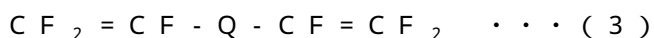
該他の単量体としては、上記環状含フッ素単量体と共重合可能なものであればよく、特に限定されない。具体的には、後述するジエン系含フッ素単量体、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）等が挙げられる。

## 【0032】

「ジエン系含フッ素単量体」とは、2個の重合性二重結合およびフッ素原子を有する単量体である。該重合性二重結合としては、特に限定されないが、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

40

ジエン系含フッ素単量体としては、化合物（3）が好ましい。



式中、Qは、エーテル性酸素原子を有していてもよく、フッ素原子の一部がフッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基である。該フッ素以外のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

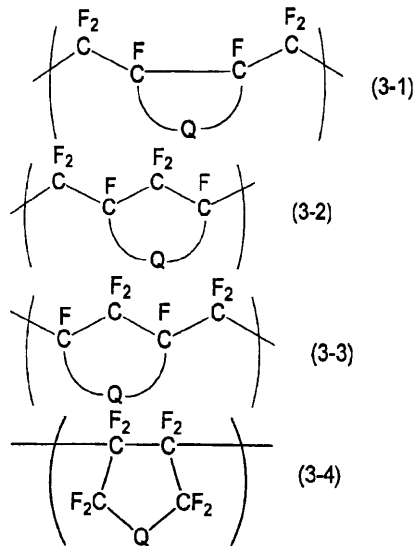
Qがエーテル性酸素原子を有するパーフルオロアルキレン基である場合、該パーフルオロアルキレン基におけるエーテル性酸素原子は、該基の一方の末端に存在していてもよく、該基の両末端に存在していてもよく、該基の炭素原子間に存在していてもよい。環化重合性の点から、該基の一方の末端に存在していることが好ましい。

50

化合物(3)の環化重合により形成される単位としては、下式(3-1)~(3-4)の繰り返し単位が挙げられる。

【0033】

【化4】

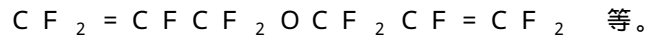
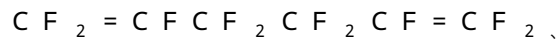
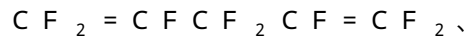
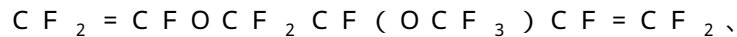
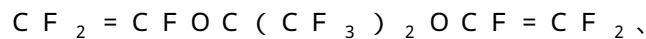
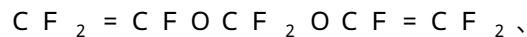
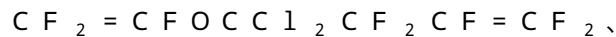
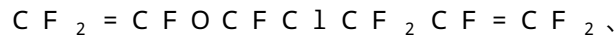
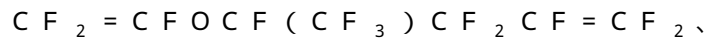
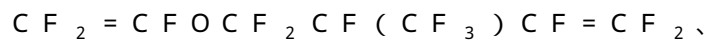
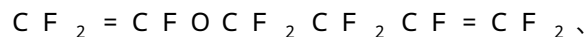
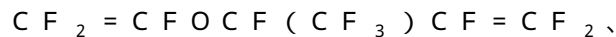


10

【0034】

20

化合物(3)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



30

【0035】

含フッ素環状重合体(II')は、上記ジエン系含フッ素単量体の環化重合により形成される単位のみから構成されてもよく、該単位と、それ以外の他の単位とを有する共重合体であってもよい。

ただし、該含フッ素環状重合体(II')中、ジエン系含フッ素単量体の環化重合により形成される単位の割合は、該含フッ素環状重合体(II')を構成する全繰り返し単位の合計に対し、50モル%以上が好ましく、80モル%以上がより好ましく、100モル%が最も好ましい。

40

該他の単量体としては、上記ジエン系含フッ素単量体と共重合可能なものであればよく、特に限定されない。具体的には、上述した化合物(1)、化合物(2)等の環状含フッ素単量体、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)等が挙げられる。

【0036】

含フッ素環状重合体の平均分子量は、3000~100万が好ましく、1万~30万がより好ましい。

50



なお、上記単量体の環化重合方法、単独重合方法及び共重合方法としては、例えば特開平4-189880号公報等に開示された従来公知の方法を適用できる。

含フッ素環状重合体の市販品としては、サイトップ（旭硝子社製）等が挙げられる。

【0037】

本発明において、上記非晶質パーフルオロ樹脂を溶解する溶媒としては、含フッ素溶媒が好ましく、非プロトン性含フッ素溶媒がより好ましい。

含フッ素溶媒の分子量は、大きすぎると含フッ素重合体溶液の粘度を上昇させるだけでなく、含フッ素重合体の溶解性も低下するため、1000以下が好ましい。また、含フッ素重合体の溶解性を高めるために含フッ素溶媒のフッ素含有量は60～80重量%が好ましい。好ましい含フッ素溶媒として、下記のもものが例示できる。

10

前記非プロトン性含フッ素溶媒としては、ポリフルオロ芳香族化合物、ポリフルオロトリアルキルアミン、ポリフルオロアルカン、ポリフルオロ環状エーテル、ハイドロフルオロエーテル（HFE）等が挙げられる。これらの非プロトン性含フッ素溶媒は1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0038】

ポリフルオロ芳香族化合物としては、パーフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

ポリフルオロトリアルキルアミンとしては、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン等が挙げられる。

20

ポリフルオロ環状エーテルとしては、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)が挙げられる。

【0039】

ポリフルオロアルカンとしては、パーフルオロヘキサン、パーフルオロオクタン、パーフルオロデカン、パーフルオロドデカン、パーフルオロ(2,7-ジメチルオクタン)、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,1,1-トリクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,3-テトラクロロ-2,2,3,3-テトラフルオロプロパン、1,1,3,4-テトラクロロ-1,2,2,3,4,4-ヘキサフルオロブタン、パーフルオロ(1,2-ジメチルヘキサン)、パーフルオロ(1,3-ジメチルヘキサン)、パーフルオロシクロヘキサン、パーフルオロ(1,3,5-トリメチルシクロヘキサン)、2H,3H-パーフルオロペンタン、1H-パーフルオロヘキサン、1H-パーフルオロオクタン、1H-パーフルオロデカン、1H,1H,1H,2H,2H-パーフルオロヘキサン、1H,1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクタン、1H,1H,1H,2H,2H-パーフルオロデカン、3H,4H-パーフルオロ-2-メチルペンタン、2H,3H-パーフルオロ-2-メチルペンタン、1H-1,1-ジクロロパーフルオロプロパン、1H-1,3-ジクロロパーフルオロプロパン等が挙げられる。

30

【0040】

ハイドロフルオロエーテル（HFE）としては、一般式 $R^1-O-R^2$ （ $R^1$ はエーテル結合を有してもよい炭素数5～12の直鎖状または分岐状のポリフルオロアルキル基であり、 $R^2$ は炭素数1～5の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）で表されるHFEが好ましい。

40

$R^1$ の炭素数が4以下であると含フッ素重合体を溶解し難く、 $R^1$ の炭素数が13以上の場合は工業的に入手困難であるため、 $R^1$ の炭素数は5～12の範囲から選定される。 $R^1$ の炭素数は、6～10が好ましく、6～7および9～10がより好ましい。

ポリフルオロアルキル基とは、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基であり、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換されたパーフルオロアルキル基、およびアルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換されかつアルキル基の水素原子の1個以上がフッ素原子以外のハロゲン原子に置換された基を含む。フッ素原子以外のハロゲン原子としては塩素原子が好ましい。

50

## 【0041】

ポリフルオロアルキル基としては、対応するアルキル基の水素原子の数にして60%以上がフッ素原子に置換された基が好ましく、より好ましくは80%以上である。さらに好ましいポリフルオロアルキル基はパーフルオロアルキル基である。

R<sup>1</sup>がエーテル結合を有する場合、エーテル結合の数が多すぎると溶解性を阻害するため、R<sup>1</sup>中のエーテル結合は1~3個が好ましく、1~2個がより好ましい。R<sup>2</sup>の炭素数が6以上であると含フッ素環構造含有重合体の溶解性を著しく阻害する。R<sup>2</sup>の好ましい例はメチル基またはエチル基である。

## 【0042】

HFEとしては、F(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OCH<sub>3</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>OCH<sub>3</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>OCH<sub>3</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OCH<sub>3</sub>、H(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OCH<sub>3</sub>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(OCH<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、F(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>が挙げられる。

HFEとしては、特に(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(OCH<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>が好適である。

上記以外の含フッ素溶媒としては、フッ素含有低分子量ポリエーテルなどが挙げられる。

## 【0043】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

## (第1の実施形態)

以下、第1の実施形態として、非晶質パーフルオロ樹脂を精密成形するための具体的工程について説明する。

## 【0044】

図1は本発明の第1の実施形態に係る非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法の各工程を示すフローチャート、図2は本発明の第1の実施形態に係る非晶質パーフルオロ樹脂を板状に形成する工程の説明図、図3は非晶質パーフルオロ樹脂を加圧成形する工程の説明図である。

## 【0045】

まず、非晶質パーフルオロ樹脂をパーフルオロ溶媒に溶解させる(ステップS1)。

次に、図2(a)に示すように、非晶質パーフルオロ樹脂に対して剥離性の良い、ガラス等の素材からなる容器2を用意し、ここにステップS1で作製した非晶質パーフルオロ溶液1を注ぎ入れる(ステップS2)。

次いで、非晶質パーフルオロ溶液1を入れた容器2を50~300に加熱することにより、パーフルオロ溶媒を揮発させると、図2(b)に示すように板状の非晶質パーフルオロ樹脂3が得られる(ステップS3)。

次いで、図3に示すように、板状の非晶質パーフルオロ樹脂3を両面から金型4、5で挟み加熱、加圧すると、目的とする精密光学素子等が成形される(ステップS4)。このときの加熱温度は50~300であり、加圧力は、前記加熱温度に応じて調整する。

## 【0046】

このように、非晶質パーフルオロ樹脂を薄膜状あるいは板状に形成した後、加熱、加圧成形することにより、従来の問題点であった成形型からの離型性の悪さを克服し、容易にマイクロ・レンズ等の精密な成形品を製造することができる。そして本発明の成形方法により製造した光学素子は、紫外線透過性、耐食性、撥水性、撥油性等に優れ、安価で軽量、小型な光学素子とすることができる。

## 【0047】

## (第2の実施形態)

次に、第2の実施形態として、非晶質パーフルオロ樹脂を精密成形するための別の具体的工程について説明する。

## 【0048】

10

20

30

40

50

図4は本発明の第2の実施形態に係る非晶質パーフルオロ樹脂の成形方法の各工程を示すフローチャート、図5は非晶質パーフルオロ樹脂を加圧成形する工程の説明図である。

【0049】

まず、非晶質パーフルオロ樹脂をパーフルオロ溶媒に溶解させる(ステップS11)。次に、非晶質パーフルオロ樹脂に対して剥離性の良い、ガラス等の素材からなる容器を用意し、ここにステップS12で作製した非晶質パーフルオロ溶液を注ぎ入れる(ステップS12)。(図2参照)

次いで、非晶質パーフルオロ溶液を入れた容器を50~300 に加熱することにより、パーフルオロ溶媒を揮発させると、板状の非晶質パーフルオロ樹脂が得られる(ステップS13)。(図2参照)

次いで、図5に示すように、板状の非晶質パーフルオロ樹脂13を、鏡面状のガラス板14及び金型15で挟み加熱、加圧すると、目的とする精密光学素子等が成形される(ステップS14)。このときの加熱温度は50~300 であり、加圧力は前記加熱温度に応じて調整する。

【0050】

以上の方法により、本発明ではこれまで存在しなかったフッ素樹脂による精密光学素子の製造が可能となる。特に、紫外線から赤外線まで透過し、耐食性、撥水性、撥油性等にも優れる精密光学素子(例えばマイクロ・レンズ、フレネル・レンズ、回折レンズ、マイクロ・プリズム、グレーティング等)が容易に製作できる。

【0051】

これらの精密光学素子は、特に紫外域での光学機器用レンズやプリズム等としての応用例が考えられる。また、本発明で用いる非晶質パーフルオロ樹脂は非晶質であって透過光の偏光が変わらないため、偏光光学系にも利用できる。

【0052】

また、本発明の方法により薄膜フレネル・レンズを製作すれば、これまでにない高効率の中性子ビーム収束素子が製造できる。

【0053】

本発明で用いる非晶質パーフルオロ樹脂の光学的特性及び電気的特性は、以下の通りである。なおここでは、非晶質パーフルオロ樹脂としてサイトップ(登録商標)を例に挙げる。

【0054】

図6はサイトップ(登録商標)の近赤外光透過率を示す図、図7はサイトップ(登録商標)及び代表的な有機ポリマーの屈折率とアッペ数を示す図、図8はサイトップ(登録商標)とその他試料の光弾性特性を示す図である。

【0055】

また、図9はサイトップ(登録商標)及びその他のフッ素樹脂、アクリル樹脂の電気的特性を示す図、図10はサイトップ(登録商標)のマイクロ波誘電特性を示す図、図11はサイトップ(登録商標)の絶縁破壊特性を示す図である。

【0056】

本発明ではこれらの特性を生かした光学素子を成形することができる。具体的には、本発明は以下のような光学機器に適用可能である。

【0057】

(1) 紫外線光ディスク

現在実用化されている高記録密度の光ディスク(ブルーレイ・ディスク、HDD DVD)は、波長405nmの光(青色光)を用いているが、本発明により製造した紫外線用微細レンズを用いれば波長200nm程度の光(紫外光)を利用することができるようになるため、その記録密度を約4倍に向上させることができる。

(2) 紫外線カメラ

本発明により赤外域から紫外域に至る広い波長領域での写真撮影が可能となる。

(3) 紫外線望遠鏡

10

20

30

40

50

本発明により可視光域では観測することができない天体現象等を観測できるようになる。

(4) 紫外線顕微鏡

本発明により可視光域では観測することができない微小な物体や現象等を観測することができるようになる。

(5) 広帯域分光器

本発明により紫外域から赤外域にまで渡る広い波長領域での分光が可能となる。

(6) 小型紫外線投影機

本発明を紫外線光源の投影光学系に利用すれば、紫外線照明や紫外線ビームの生成等が実現できる。

10

【0058】

さらに、本発明を用いれば上記のような精密光学素子を容易に量産できるため、これらを安価に提供できるようになる。また、本発明の光学素子はフッ素樹脂よりなるため、従来品より軽量化を図ることができる。さらに、本発明によれば精密な成形が可能となるため、製品の小型化を図ることができる。

【0059】

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づき種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

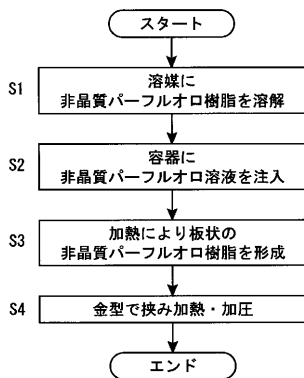
【産業上の利用可能性】

20

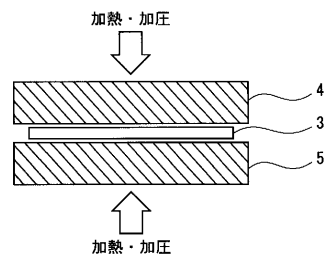
【0060】

本発明は、フッ素樹脂を成形する方法及び光学素子に関し、特に、非晶質パーフルオロ樹脂をサブ・ミクロン以下の精度で精密に成形する方法及びそれにより成形される光学素子に関するものであり、産業上の利用可能性を有する。

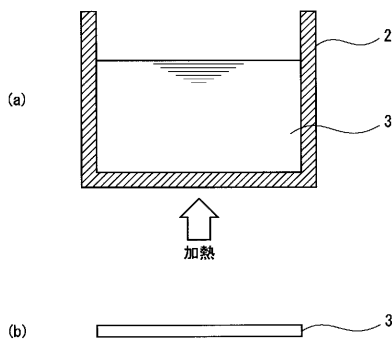
【図1】



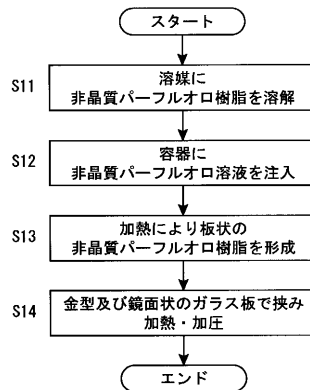
【図3】



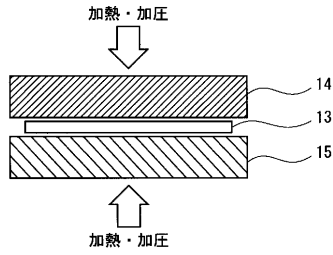
【図2】



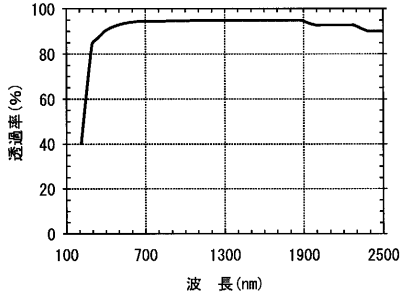
【図4】



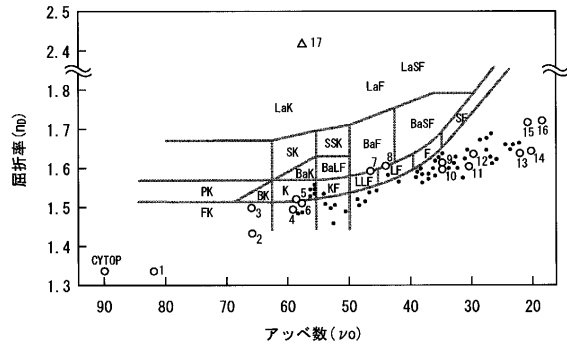
【図5】



【図6】



【図7】



(1)FEP (2)ポリメタクリル酸トリフルオロエチル (3)ポリメタクリル酸イソブチル (4)ポリアクリル酸メチル (5)ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート(CR-39)ポリマー (6)ポリメタクリル酸メチル (7)ポリ $\alpha$ -ブチルアクリル酸メチル (8)ポリメタクリル酸2,3-ジブチルプロピル (9)アクリル酸ジアルキルポリマー (10)ポリメタクリル酸フェニル (11)ポリ安息香酸ビニル (12)ポリスチレン (13)ポリメタクリル酸ペンタケロルフェニル (14)ポリ $\alpha$ -クロルスチレン (15)ポリビニルナフタレン (16)ポリビニルカルバゾール (17)ダイヤモンド (-)その他のポリマー-FK,PKなど、光学ガラス

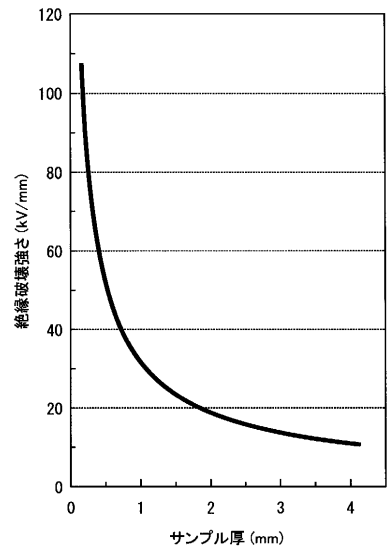
【図8】

試料	光弾性定数 [BREWSTER]	光弾性感度 [mm/kg]
サイトップ	6.4	0.106
PC	74	1.00
PSt	8.3~10.1	0.16
PMMA	-2.7~-3.8	0.05
CR-39	40	0.67
光学ガラス	0.5~2.8	-

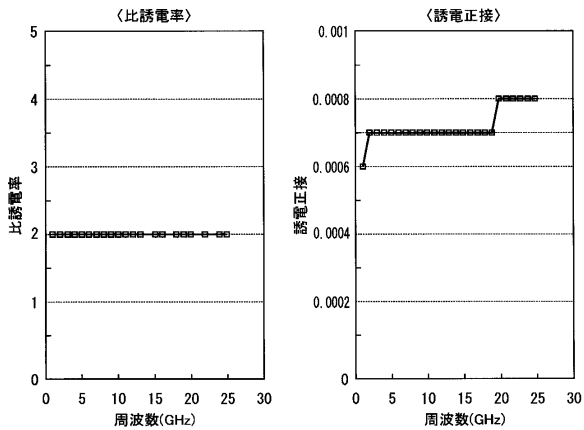
【図9】

	CYTOP	PTFE	PFA	PMMA	REMARKS
誘電率	2.1~2.2	<2.1	2.1	4	室温 60Hz~1MHz
誘電正接	0.0007	<0.0002	0.0002	0.04	室温 60Hz
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	>10 <sup>17</sup>	>10 <sup>18</sup>	>10 <sup>18</sup>	>10 <sup>18</sup>	室温、大気中
絶縁破壊電圧 (kV/0.1mm)	11	13	12	2	室温、大気中
アーク耐性 (s)	180	>200	>180	トラックなし	

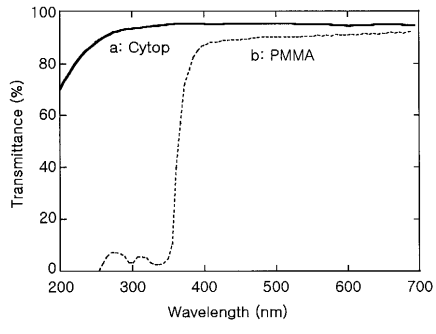
【図11】



【図10】



【 図 1 2 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**G 0 2 B 3/00 (2006.01)** G 0 2 B 3/00 Z  
B 2 9 K 27/12 (2006.01) B 2 9 K 27:12  
B 2 9 L 11/00 (2006.01) B 2 9 L 11:00

(72)発明者 篠原 武尚  
茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発セン  
ター 原子力科学研究所内

(72)発明者 坂根 好彦  
東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内

審査官 大村 博一

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 0 0 1 5 1 1 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 0 0 9 2 2 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 5 0 0 9 0 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 2 0 1 6 1 ( J P , A )  
特開平 0 1 - 1 3 1 2 1 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B29C 43/00-43/58  
B29C 33/00-33/76  
C08F 14/18  
G02B 1/00- 1/08  
G02B 3/00- 3/14