(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3855415号
(P3855415)
(45)発行日　平成18年12月13日(2006.12.13)　(24)登録日　平成18年9月22日(2006.9.22)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 26/00	(2006.01)	C23C	26/00	A
C08F 2/00	(2006.01)	C08F	2/00	C

請求項の数 6　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平9-341620
(22)出願日　平成9年12月11日(1997.12.11)
(65)公開番号　特開平11-172460
(43)公開日　平成11年6月29日(1999.6.29)
審査請求日　平成14年12月25日(2002.12.25)

(73)特許権者　000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目４番１号
(74)代理人　100095728
弁理士　上柳　雅誉
(74)代理人　100107261
弁理士　須澤　修
(72)発明者　宮川　拓也
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内

審査官　市枝　信之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】被膜形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基材の表面に不飽和炭化水素を付着させてオゾンと接触させ、前記基材を予め定めた温度以上に加熱し、前記不飽和炭化水素を重合して前記基材の表面に第１の被膜を形成する工程と、

前記第１の被膜を形成した前記基材を予め定めた温度より低い温度に冷却する工程と、

前記第１の被膜の上に不飽和炭化水素を付着させてフッ素ガスと接触させ、前記基材を前記予め定めた温度以上に加熱し、前記不飽和炭化水素を重合して前記第１の被膜の上に第２の被膜を形成する工程と、

を有することを特徴とする被膜形成方法。

【請求項２】

請求項１に記載の被膜形成方法において、前記基材表面への前記不飽和炭化水素の付着は、液状の前記不飽和炭化水素を通過させたキャリアガスを前記基材の表面に供給して凝結させることを特徴とする被膜形成方法。

【請求項３】

請求項１または２に記載の被膜形成方法において、前記オゾンまたは前記フッ素ガスは、液状の前記不飽和炭化水素を通過させたキャリアガスとともに前記基材に供給することを特徴とする被膜形成方法。

【請求項４】

基材を予め定めた温度以上に保持し、前記基材の表面に不飽和炭化水素とオゾンとを供

給し、前記不飽和炭化水素を重合して前記基材の表面に第１の被膜を形成する工程と、
前記第１の被膜の表面に不飽和炭化水素とフッ素ガスとを供給し、前記不飽和炭化水素を重合して前記第１の被膜の上に第２の被膜を形成する工程と、
を有することを特徴とする被膜形成方法。
【請求項５】
請求項４に記載の被膜形成方法において、前記基材表面への前記不飽和炭化水素の供給は、液状の前記不飽和炭化水素を通過させたキャリアガスを前記基材の表面に供給して行なうことを特徴とする被膜形成方法。
【請求項６】
請求項１ないし５のいずれかに記載の被膜形成方法において、前記第２の被膜を形成する前記不飽和炭化水素は、前記第１の被膜を形成する前記不飽和炭化水素と異なっていることを特徴とする被膜形成方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、電子部品や機械部品などの基材表面に絶縁性の被膜や潤滑性の被膜を形成する被膜方法および装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
図６は、電子式時計の駆動機構の分解組立図の一例を示したものである。この電子式時計１０は、回路ブロック１２が回路受け１４を介して回路受けねじ１６により地板１８に固定されるようになっている。回路受けねじ１６は、地板１８の上部に配置されるステータ２０を貫通する。また、回路ブロック１２の下部に位置するコイルブロック２２は、＋側の電池端子２４とともにステータ２０を貫通するコイルねじ２６によって地板１８に取り付けられる。そして、コイルブロック２２の下方には、輪列受けねじ２７によって地板１８に取り付けられる輪列受け２８が配設される。
【０００３】
輪列受け２８は、３番歯車３０や５番歯車３２、４番歯車３４、さらには日ノ裏歯車３６の軸上端を回転自在に支持する。そして、これらの歯車３０、３２、３４、３６の軸下端は、地板１８に回転自在に支持される。また、４番歯車３４の軸下部は、軸下端が地板１８に回転自在に支持される２番歯車３８の軸を貫通するようになっている。さらに、地板１８は、正規レバー４０、おしどり４２、かんぬき４４などが揺動自在に支持する。そして、ステータ２０には、ロータ孔が設けてあって、このロータ孔にロータ４６が挿入される。また、地板１８の上部には、地板１８の面と平行にリューズ・巻真４８が配設される。このリューズ・巻真４８の先端は、かんぬき４４を作動するつづみ車５０に挿入される。なお、図６に示した符号５２は日ノ裏歯車３６の小径歯車部と噛み合う小鉄歯車であり、符号５４は－側の電池端子である。
【０００４】
このように時計１０の駆動部は、数多くの歯車などの回転部品や揺動部品が使用されている。そして、時計１０は、粘度の小さな油が封入され、回転部品や揺動部品などの構成部品の摩耗を防止している。ところが、油は、気温が低下すると周知のように粘度が上昇する。従って、時計１０は、低温状態においても正確に駆動するように大きな動力、すなわち大きな電流を必要とする。このため、電池の寿命が短くなったり、容量の大きな電池を使用するために時計１０が大型、重量化したりする。そこで、時計１０の回転部品や枢着部、摺動部などに潤滑性の膜を被膜してオイルレスにすることが考えられる。
【０００５】
従来、機械部品や電子部品などの基材の表面に潤滑性の膜を被膜する場合、一般に次のような方法がある。
【０００６】
その１つはメッキによるもので、メッキ液の中にフッ素樹脂などの潤滑性を有する樹脂の

微粒子を分散させておき、基材にメッキを施した際に、メッキ液中の潤滑性樹脂の微粒子をメッキ膜中に取り込む方法である。また、チオール処理と称する方法は、潤滑性を有するチオールの溶液に基材を浸漬して乾燥させ、基材表面にチオールの被膜を形成する方法がある。さらに、潤滑性の成分を含有させたワックス状のものを塗布して潤滑性被膜を形成する方法が採られることもある。

【０００７】

そして、近年は、大気圧または大気圧に近い状態において放電を発生させ、この放電領域中に基材を配置するとともにフッ素を含む有機物を供給し、有機物を基材の表面で重合させて潤滑性の被膜を形成することが提案されている。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記したメッキによる潤滑性被膜の形成は、基材が金属でなければ適用することができず、プラスチックなどに潤滑性の被膜を形成できない。このため、歯車等をプラスチックにより形成した時計１０には適用することができない。すなわち、電子式の時計１０などは、コストの低減や小型軽量化を図るためなどのにより、歯車等の構成部品の多くがプラスチックによって形成してあり、金属と同様のメッキをすることができないため、メッキにより潤滑性被膜を形成できない。

【０００９】

このことは、チオール処理についても動揺である。すなわち、チオール処理は、基材が金の場合にだけしか適用することができない。そして、ワックス状のものを塗布して形成した潤滑性被膜は、摺動したりすると容易に損耗してしまい、信頼性が乏しい。さらに、大気圧放電下における潤滑性被膜の形成は、プラスチックなどにも適用することができるが、放電により生じたプラズマが基材を損傷する欠点を有している。

【００１０】

本発明は、前記従来技術の欠点を解消するためになされたもので、プラスチックなどにも容易に被膜を形成できるようにすることを目的としている。

【００１１】

また、本発明は、基材との密着性と潤滑性とに優れた被膜を形成することを目的としている。

【００１２】

さらに、本発明は、基材に損傷を与えることなく被膜を形成することなどを目的としている。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明の請求項１に係る発明は、基材の表面に不飽和炭化水素を付着させて酸化性ガスと接触させ、前記基材を予め定めた温度以上に加熱し、前記不飽和炭化水素を重合させて前記基材の表面に被膜を形成することを特徴としている。

【００１４】

このように構成した本発明は、基材の表面において不飽和炭化水素と酸化性ガスとを直接反応させ、不飽和炭化水素を重合するようにしているため、基材が金属であってもプラスチックであっても容易に被膜を形成することができる。しかも、複数の基材の表面に同時に被膜を形成するバッチ処理が可能となる。また、基材表面で重合させるため、基材と被膜との密着性が高まる。加熱する温度は、重合反応が生ずる温度、すなわち６０℃以上が望ましく、重合した被膜が炭化しないような温度である。

【００１５】

本発明の請求項２に係る発明は、請求項１の発明において、前記基材表面への前記不飽和炭化水素の付着は、液状の前記不飽和炭化水素を通過させたキャリアガスを前記基材の表面に接触させて凝結させることを特徴としている。この発明によれば、気化させた不飽和炭化水素をキャリアガスによって基体に供給するようになっているため、基体の表面に形成される被膜の厚さを均一にすることができる。

【００１６】
本発明の請求項３に係る発明は、請求項１または２に記載の発明において、前記酸化性ガスは、前記キャリアガスとともに前記基材の表面に供給することを特徴としている。このように構成した本発明は、基体表面への不飽和炭化水素の付着が完了すると同時に基体の温度を高めることができ、不飽和炭化水素が乾燥するのを防止できるとともに、処理時間の短縮を図ることができる。
【００１７】
本発明の請求項４に係る発明は、基材を予め定めた温度以上に保持し、前記基材の表面に不飽和炭化水素と酸化性ガスとを供給し、前記不飽和炭化水素を重合して前記基材の表面に被膜を形成することを特徴としている。
【００１８】
この発明によれば、基材を不飽和炭化水素の重合可能温度以上に保持して不飽和炭化水素と酸化性ガスとを供給するため、被膜の形成を迅速に行なうことができるとともに、被膜が連続的に形成されるため、任意の厚さの被膜を容易に得ることができる。
【００１９】
本発明の請求項５に係る発明は、請求項４の発明において、前記基材表面への前記不飽和炭化水素の供給は、液状の前記不飽和炭化水素を通過させたキャリアガスを前記基材の表面に供給して行なうことを特徴としている。この構成によれば、請求項２に係る発明と同様に、被膜の厚さを均一にすることができる。
【００２０】
請求項２、３または５の発明において、前記キャリアガスは、不活性ガスであることを特徴としている。このように構成した本発明は、キャリアガスと不飽和炭化水素との反応を防止するとともに、不飽和炭化水素が発火したりするのを防止できる。
【００２１】
請求項１ないし６のいずれかの発明において、前記酸化性ガスは、フッ素ガスまたはオゾンであることを特徴としている。不飽和炭化水素と反応する酸化性ガスとしてフッ素ガスを用いると、不飽和炭化水素が重合した際にフッ素原子が被膜内に取り込まれるため、極めて潤滑性、撥水
性に優れた被膜を形成することができる。
【００２２】
請求項１ないし６のいずれかの発明において、前記酸化性ガスは、オゾンであることを特徴としている。酸化性ガスとしてオゾンを使用すると、酸素原子が被膜の中に取り込まれるため、基材と被膜との密着性が非常によくなる。
【００２３】
本発明の請求項６に係る発明は、基材の表面に不飽和炭化水素を付着させてオゾンと接触させ、前記基材を予め定めた温度以上に加熱し、前記不飽和炭化水素を重合して前記基材の表面に第１の被膜を形成する工程と、前記第１の被膜を形成した前記基材を予め定めた温度より低い温度に冷却する工程と、前記第１の被膜の上に不飽和炭化水素を付着させてフッ素ガスと接触させ、前記基材を前記予め定めた温度以上に加熱し、前記不飽和炭化水素を重合して前記第１の被膜の上に第２の被膜を形成する工程と、を有することを特徴としている。
【００２４】
このように形成した本発明は、第１の被膜が密着性に優れた被膜となり、その上に撥水性、潤滑性に優れた第２の被膜が形成されるため、撥水性、潤滑性に優れた被膜の密着性を上げることができ、剥離などに強い撥水性、潤滑性の被膜を得ることができる。この場合においても、キャリアガスを介して不飽和炭化水素を基材の表面に供給することにより、均一な膜付けが可能となる。また、オゾンまたはフッ素ガスをキャリアガスとともに供給することにより、不飽和炭化水素の乾燥を防止し、処理時間の短縮を図ることができる。
【００２５】
本発明の請求項９に係る発明は、基材を予め定めた温度以上に保持し、前記基材の表面に

不飽和炭化水素とオゾンとを供給し、前記不飽和炭化水素を重合して前記基材の表面に第１の被膜を形成する工程と、前記第１の被膜の表面に不飽和炭化水素とフッ素ガスとを供給し、前記不飽和炭化水素を重合して前記第１の被膜の上に第２の被膜を形成する工程と、を有することを特徴としている。

【００２６】

この構成に係る発明は、請求項６に係る発明と同様に密着性のよい撥水性、潤滑性に優れた被膜を得ることができるとともに、任意の厚さの被膜を容易に形成することができる。この場合においても、不飽和炭化水素をキャリアガスによって供給し、被膜の厚さの均一化を図ることができる。

【００２７】

本発明の請求項１１に係る発明は、請求項６ないし１０のいずれかに記載の被膜形成方法において、前記第２の被膜を形成する前記不飽和炭化水素は、前記第１の被膜を形成する前記不飽和炭化水素と異なっていることを特徴としている。

【００２８】

このようにすると、使用する不飽和炭化水素の選択の自由度を高めることができるとともに、より密着性のよい被膜とより撥水性、潤滑性に優れた被膜を形成することが可能となる。

【００２９】

本発明の請求項１２に係る発明は、請求項１ないし１１のいずれかに記載の被膜形成方法において、前記不飽和炭化水素は、２以上の二重結合を有していることを特徴としている。二重結合が２以上形成されている不飽和炭化水素を使用すると、重合が良好に行なわれ、被膜を容易に形成することができる。なお、不飽和炭化水素は、アセチレン系炭化水素やジアセチレン系炭化水素などの三重結合を有するものであってもよい。

【００３０】

本発明の請求項１３に係る発明は、基材を配置する処理室と、この処理室内に配置した前記基材を所定の温度に制御する温度制御手段と、前記処理室に不飽和炭化水素を供給する炭化水素供給手段と、前記処理室に前記不飽和炭化水素を重合させる酸化性ガスを供給する反応ガス供給手段とを有することを特徴としている。

【００３１】

このように構成した本発明は、不飽和炭化水素と酸化性ガスとを基材の表面において反応させ、金属やプラスチックなどの基材表面に被膜を形成することができる。

【００３２】

本発明の請求項１４に係る発明は、請求項１３の発明において、前記反応ガス供給手段は、供給された四フッ化炭素ガスまたは酸素ガスを励起してフッ素ガスまたはオゾンを発生する放電部を有していることを特徴としている。このように構成すると、反応性の強いフッ素ガスやオゾンを容易に得ることができる。そして、貯溜槽内の液状不飽和炭化水素をキャリアガスによって搬送して処理室に供給することにより、基体表面に均一な厚さの被膜を形成することができる。

【００３３】

【発明の実施の形態】

本発明の被膜形成方法および被膜形成装置の好ましい実施の形態を、添付図面に従って詳細に説明する。

【００３４】

図１は、本発明の第１実施の形態に係る被膜形成装置の構成説明図である。図１において、被膜形成装置６０は、複数の基材を一度に処理するバッチ処理が可能な装置であって、時計部品や電子部品などの被膜を付けようとする複数の基材６２を配置可能な処理室６４を有している。この処理室６４には、ファン６６が設けてあって、適宜の間隔をおいて配置した各基材６２間に、後述する被膜の原料となる気化した不飽和炭化水素を送り込み、不飽和炭化水素が各基材６２の表面全体に均一に付着させることができるようにしてある。また、処理室６４には、温度制御器６８が設けてあって、処理室６４内の温度を制御し

て基材６２を所望の温度に保持できるようになっている。

【００３５】

さらに、処理室６４には、フッ素ガス（F_2）やオゾン（O_3）などの酸化性ガスからなる反応ガス７０を処理室６４内に導入するための反応ガス供給管７２が接続してある。この反応ガス供給管７２には、反応ガス生成部を構成している放電部７４が設けてあり、管路７６を介して供給された原料ガス７８である四フッ化炭素ガス（CF_4）や酸素ガス（O_2）を大気圧またはその近傍の圧力下において放電させ、反応ガス７０となるフッ素ガスやオゾンを生成して処理室６４に送り込むことができるようになっている。

【００３６】

また、被膜形成装置６０は、貯溜槽８０を有している。この貯溜槽８０には、被膜の原料となる液体のモノマー８２が貯溜してある。モノマー８２は、デカトリエン、デカジエンなどの二重結合を２以上有する不飽和炭化水素、またはアセチレン系炭化水素やジアセチレン系炭化水素のように三重結合を有する不飽和炭化水素からなっている。そして、貯溜槽８０の底部には、ガス導入管８４が接続してある散気器８６が配設してあって、ガス導入管８４を介してキャリアガス８８をモノマー８２中に導入できるようにしてある。キャリアガス８８は、反応性乏しい窒素ガスや希ガスなどの不活性ガスからなっていて、モノマー８２がキャリアガス８８と反応したりしないようにしている。そして、貯溜槽８０の上部には、先端を処理室６４に接続した原料供給管路９０が取り付けてあって、モノマー８２を通過して気化したモノマー８２を有するキャリアガス８８を処理室６４に供給できるようにしてある。なお、処理室６４には、排気口９２が設けてあって、処理室６４内に供給されたガスを排気できるようにしてある。

【００３７】

放電部７４は、図２に示したように、チャンバ９４の内部に電極９６、９８が配設してある。これらの電極９６、９８は、高周波電源１００に接続してあり、高周波電圧が印加され、電極９６、９８間を通過する原料ガスを放電させて励起し、フッ素ガスまたはオゾンを生成するようにしてある。

【００３８】

このように構成した第１実施の形態においては、処理室６４に複数の基材６２を配置し、温度制御器６８によって処理室６４内の温度を制御して基材６２を所定の温度に保持する。この基材６２の温度は、キャリアガス８８によって搬送されてくるモノマー８２の蒸気が凝結するような温度、すなわちキャリアガス８８の温度より低くしてある。

【００３９】

次に、導入管８４、散気器８６を介して貯溜槽８０内のモノマー８２に窒素ガスなどのキャリアガス８８を吹き込む。このキャリアガス８８は、モノマー８２の気化が良好に行なわれるように３０～５０℃に加熱してある。ただし、この加熱温度は、モノマー８２の発火点以下の温度にすることが望ましい。そして、キャリアガス８８は、散気器８６から気泡として放出され、気化したモノマー８２を含んで原料供給管路９０から処理室６４内に供給される。キャリアガス８８とともに処理室６４に導入された気体のモノマー８２は、冷たい基体６２と接触すると供結して液体になり、基体６２の表面に付着する。このとき、ファン６６が駆動されているため、キャリアガス８８は撹拌され、各基体６２との接触が良好に行なわれるとともに、個々の基体６２の表面全体とほぼ一様に接触し、モノマー８２がほぼ均一に付着する。

【００４０】

一方、放電部７４には、四フッ化炭素ガスまたは酸素ガスの原料ガス７８が供給される。これらの原料ガス７８は、放電部７４の電極９６、９８間を通過する際の気体放電によって、フッ素ガスまたはオゾンを生成し、反応ガス７０として処理室６４に供給され、基体６２の表面と接触する。

【００４１】

このようにして処理室６４にキャリアガス８８と反応ガス７０とが供給され、基体６２の表面にモノマー８２が凝結したならば、温度制御器６８により基体６２を加熱して６０℃

以上の予め定めた温度に昇温する。基体６２の温度が６０℃以上に加熱されると、モノマー８２と反応ガス７０とが反応し、基体６２の表面にモノマー８２の重合体による被膜が形成される。加熱温度の上限は基本的にはないが、重合体が炭化されない温度以下にする必要がある。この被膜は、反応ガス７０がフッ素ガスである場合、極めて摩擦係数の小さな潤滑性および撥水性に優れるとともに、電気抵抗の大きな絶縁膜となり、反応ガス７０がオゾンである場合、基体６２との密着性が大きい絶縁膜となる。

【００４２】

なお、基体６２の昇温は、基体６２の表面に付着したモノマー８２が乾燥しないうちに行なう必要がある。また、基体６２を昇温し被膜を形成するとき、キャリアガス８８と反応ガス７０との供給を継続してもよいし、排気口９２を閉じて供給を停止してもよい。また、厚い被膜を形成する場合、一度被膜を形成した基体６２を初期温度に冷却し、再度モノマー８２を付着させて昇温する操作を繰り返すことにより、任意の厚さを被膜を形成することが可能である。

【００４３】

フッ素ガスを反応ガス７０として使用した場合、基体６２の表面に形成した被膜は撥水性、潤滑性に優れているが、基体６２との密着性がやや弱い。そこで、密着性に優れた潤滑性の被膜を形成する場合、次のようにする。

【００４４】

まず、反応ガス７０にオゾンを使用し、前記したようにして基体６２の表面に密着性に優れた第１の被膜を形成する。その後、第１の被膜を形成した基体６２を初期状態に冷却し、第１の被膜の上にモノマー８２を凝結させるとともに、処理室６４にフッ素ガスからなる反応ガス７０を供給する。そして、第１の被膜の上にモノマー８２が凝結したならば、上記したように基体６２を６０℃以上に加熱して撥水性、潤滑性に優れた第２の被膜を形成する。

【００４５】

このようにして形成した第１の被膜と第２の被膜とは、同じモノマー８２から形成されるために相互の密着性がきわめてよい。このため、第１の被膜と基体６２との密着性が良好であるところから、撥水性、潤滑性に優れた第２の被膜が基体６２から剥離するのを防止することができる。そして、このような密着性と撥水性、潤滑性とに優れた被膜を時計の歯車や摺動部材などの回転部や摺動部に形成すれば、オイルレスの時計を実現することができ、消費電力の少ない、小型軽量の時計を得ることができる。

【００４６】

なお、前記実施の形態においては、モノマー８２をキャリアガス８８を介して基体６２の表面に付着させる場合について説明したが、処理室６４内に噴霧するようにしてもよい。また、前記実施の形態においては、キャリアガス８８を加熱した場合について説明したが、モノマー８２を加熱してもよいし、モノマー８２とキャリアガス８８との両方を加熱してもよい。さらに、前記実施の形態においては、第１の被膜と第２の被膜とを同じモノマーによって形成した場合について説明したが、これらを異なったモノマーを用いて形成してもよい。

【００４７】

図３は、第２実施の形態に係る被膜形成装置の説明図である。この実施形態の被膜形成装置１０２は、枚葉処理用であって、処理室６４の下部に温度制御手段であるヒータ１０４が配設してあり、基体６２を６０℃以上の所定温度に加熱できるようになっている。そして、キャリアガス８８を処理室６４に供給するための原料供給管路９０は、反応ガス供給管７２とともに供給管１０６に接続してあって、キャリアガス８８と反応ガス７０とが混合ガス１０８となって処理室６４に流入するようにしてある。他の構成は、前記第１実施形態とほぼ同様である。

【００４８】

このように構成した第２実施の形態においては、ヒータ１０４によって基体１６２を、反応ガス７０によりモノマー３０を重合できる６０℃以上の所定温度に加熱保持しておく。

そして、気化したモノマー３０を含んだキャリアガス８８と反応ガス７０との混合ガス１０８を処理室６４に供給する。処理室６４に流入した混合ガス１０８は、基体６２に接触すると気体状態のモノマー３０が反応ガス７０によって重合し、基体６２の表面に被膜を形成する。

【００４９】

なお、密着性に優れた撥水性、潤滑性の被膜を形成する場合、最初に原料ガス２６として酸素ガスを放電部７４に供給し、反応ガス７０となるオゾンを生成して処理室６４に供給し、基体６２の表面に密着性に優れた第１の被膜を所定の厚さ形成する。その後、酸素ガスの供給を停止して四フッ化炭素を原料ガスとして放電部７４に供給する。そして、放電部７４において生成されたフッ素ガスを反応ガスとして処理室６４に供給し、撥水性、潤滑性の第２の被膜を第１の被膜の上に形成する。

【００５０】

図４、図５は、反応ガス７０の生成方法の他の実施形態を示したものである。

【００５１】

図４に示した反応ガス７０の生成方法は、チャンバ１１０に紫外線を放射する光源１１２を配設し、供給管７６を介してチャンバ１１０に導入した四フッ化炭素または酸素からなる原料ガス７８に紫外線を照射し、フッ素ガスまたはオゾンを発生させるようにしたものである。

【００５２】

また、図５に示した方法は、電気分解によって反応ガス７０を得る方法で、反応ガス７０がフッ素ガスのときに有用である。すなわち、電解槽１１４に入れたフッ酸１１６中に、直流電源１１８に接続した電極１２０、１２２を配置する。

【００５３】

また、両電極１２０、１２２の間には、発生すりフッ素ガスと水素ガスとが混じるのを防止する遮蔽板１２４を配設する。このようにして電極１２０、１２２間に直流電圧を印加すると、＋側の電極１２２からフッ素ガス１２６が発生するので、これを反応ガス７０として使用する。

【００５４】

なお、反応ガス７０の供給方法は、これらの限定されるものでないことは勿論である。

【００５５】

【実施例】

図１および図２に示した被膜形成装置１０を用いてプラスチック板の表面に被膜を形成する実験を行なった。いずれもプラスチックは歯車などを形成するポリアミド系樹脂を使用し、不飽和炭化水素モノマーとしてデカトリエンを使用している。また、放電部は、電極間隔が約１．５ｍｍ、流路面積が約３ｃｍ^{2}であって、印加周波数が１３．５６ＭＨｚ、放電出力が１５０Ｗである。

【００５６】

《実施例１》

キャリアガスとなる３５℃の窒素ガスを３５℃に保持したデカトリエンにバブリングしたのち、２５℃に保持した基材であるプラスチック板を立てて配置した処理室に供給するとともに、放電部に５０ｃｃ／分の四フッ化炭素を供給してフッ素ガスを発生させ、これを反応ガスと処理室に供給した。そして、キャリアガスとフッ素ガスとを約１分間供給してプラスチック板の表面にデカトリエンを凝結させたのち、キャリアガスとフッ素ガスとの供給を継続したまま、プラスチック板を約２０秒で８０℃に昇温して約３０秒間保持した。

【００５７】

その後、プラスチック板を処理室から取り出して顕微鏡で観察したところ、てプラスチック板の表面に厚さ約０．５μｍの被膜が形成されていた。そして、被膜の上に水を滴下したところ、水の接触角が１１６度であった。また、被膜の動摩擦係数を測定したところ、０．０５が得られ、形成した被膜は、非常に優れた撥水性および潤滑性を有することが確

認された。

【００５８】

《実施例２》

実施例１と同様にしてデカトリエン中をバブリングさせた窒素ガスを処理室に供給するとともに、放電部に酸素ガスを５０ｃｃｍ／分を供給してオゾンを生成し、処理室に供給した。そして、キャリアガスとオゾンとを約１分間供給して２５℃に保持したプラスチック板の表面にデカトリエンを凝結させたのち、キャリアガスとオゾンとの供給を継続したまま、プラスチック板を約２０秒で８０℃に昇温して約３０秒間保持した。

【００５９】

その後、プラスチック板を処理室から取り出して顕微鏡で観察したところ、てプラスチック板の表面に厚さ約０．５μｍの被膜が形成されていた。そして、被膜の電気抵抗を測定したところ、体積抵抗率が３００ＧΩ・ｃｍであり、極めて良好な電気絶縁性を示した。また、このオゾンを用いて形成した被膜は、プラスチック板との密着性が大変良好であった。

【００６０】

なお、プラスチック板の表面にオゾンを用いてデカトリエンによる第１の被膜を形成したのち、この第１の被膜の上にフッ素ガスを用いたデカトリエンによる撥水性、潤滑性に優れた第２の被膜を形成したところ、プラスチック板に直接撥水性、潤滑性の被膜を形成した場合に比較して、密着性を大幅に向上することができ、剥離試験において剥離などを生ずることがなかった。

【００６１】

すなわち、プラスチックからなる時計の回転部品（歯車など）に、実施例１のように直接潤滑性の膜を形成したものを実際に時計に組み込んで加速試験（時計の早回し試験）を行なったところ、２年分の回転によって潤滑性膜が剥離し、時計が止ってしまったのに対し、実施例２のようにオゾンを用いて形成した重合膜の上に上記の潤滑性膜を重ねて形成し、同様の試験を行なったところ、５年分の回転によっても膜の剥離が生ぜず、時計は正常に動作し続けた。

【００６２】

【発明の効果】

上記に説明したように、請求項１に係る発明によれば、基材の表面において不飽和炭化水素と酸化性ガスとを直接反応させ、不飽和炭化水素を重合するようにしているため、基材が金属であってもプラスチックであっても容易に被膜を形成することができる。しかも、複数の基材の表面に同時に被膜を形成するバッチ処理が可能となる。また、基材表面で重合させるため、基材と被膜との密着性が高まる。

【００６３】

また、請求項４に係る発明によれば、発明によれば、基材を不飽和炭化水素の重合可能温度以上に保持して不飽和炭化水素と酸化性ガスとを供給するため、被膜の形成を迅速に行なうことができるとともに、被膜が連続的に形成されるため、任意の厚さの被膜を容易に得ることができる。

【００６４】

さらに、請求項９および請求項１２に係る発明によれば、第１の被膜が密着性に優れた被膜となり、その上に撥水性、潤滑性に優れた第２の被膜が形成されるため、撥水性、潤滑性に優れた被膜の密着性を上げることができ、剥離などに強い撥水性、潤滑性の被膜を得ることができる。

【００６５】

そして、請求項１６に係る発明によれば、プラスチックなどに対しても密着性の強い被膜を容易に形成することができる。

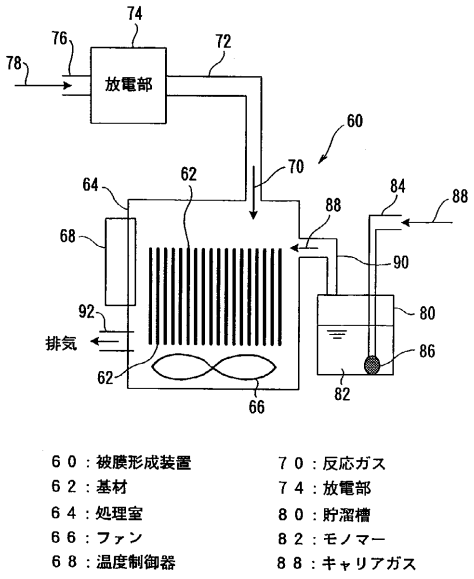
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の第１実施の形態に係る被膜形成装置の構成説明図である。

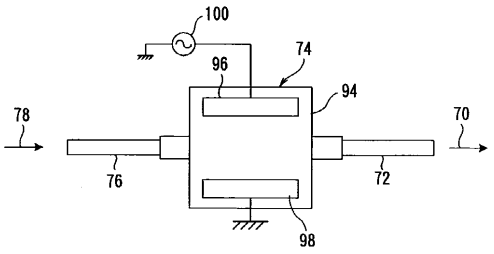
【図２】実施の形態に係る放電部の詳細説明図である。

【図３】本発明の第２実施の形態に係る被膜形成装置の構成説明図である。
【図４】反応ガスの生成方法の他の実施形態の説明図である。
【図５】反応ガスのさらに他の実施形態の説明図である。
【図６】電子式時計の分解組立図である。
【符号の説明】
６０、１０２　被膜形成装置
６２　　基体
６４　　処理室
６６　　ファン
６８、１０４　温度制御手段（温度制御器、ヒータ）
７０　　酸性ガス（反応ガス）
７２、７４　反応ガス供給手段（反応ガス供給管、放電部）
７８　　原料ガス
８０、８６、８８、９０　炭化水素供給手段（貯溜槽、散気器、キャリアガス、原料供給管路）
８２　　モノマー

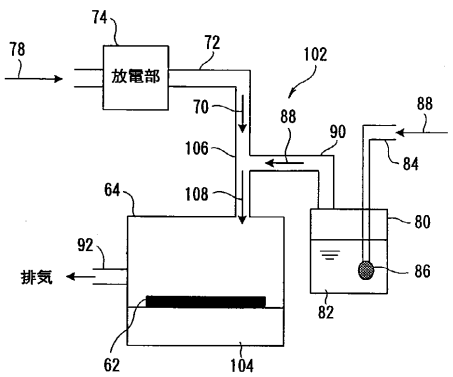
【図１】



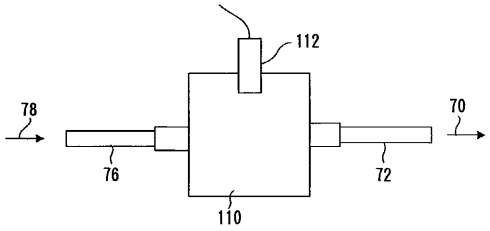
【図２】



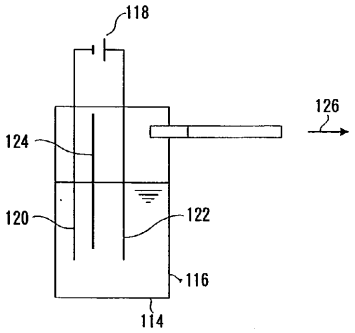
【図３】



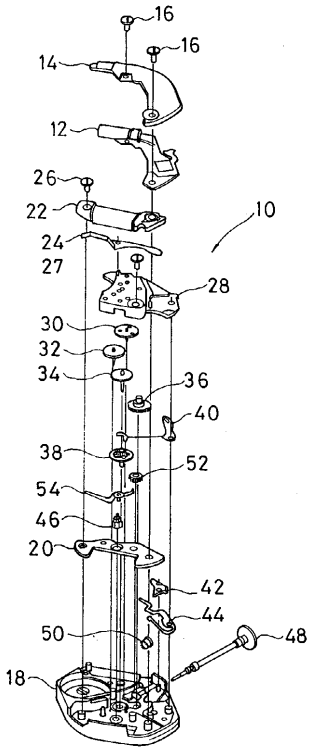
【図４】


112
78
70
76
72
110

【図５】


118
126
124
120
122
116
114

【図６】


16
16
14
12
26
22
10
24
27
28
30
32
34
36
40
38
52
54
46
20
42
44
50
48
18

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０２－０１５１７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１１６３０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１５６０５７（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１６６９８７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０５５９３４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－００７４７３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23C 24/00 ～ 30/00
B29C 71/04
B29D 9/00
B32B 1/00 ～ 35/00
E04B 1/62 ～ 1/99
C08J 7/00 ～ 7/18
C08F 2/00 ～ 2/60
C08F 4/00 ～ 4/82
C23C 14/00 ～ 14/58
C23C 16/00 ～ 16/56