

平成 24 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜を用いた

メカニカルシールの開発」

研究開発成果等報告書

委託者 関東経済産業局

委託先 (地独) 東京都立産業技術研究センター

## 目次

### 第1章 研究開発の概要

#### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

##### 1-1-1 研究開発の背景

##### 1-1-2 研究目的及び目標

#### 1-2 研究体制

##### 1-2-1 研究組織・管理体制

##### 1-2-2 研究実施者・研究管理者

##### 1-2-3 研究開発推進委員会

#### 1-3 成果概要

##### 1-3-1 大型 HF-CVD 成膜技術の確立

##### 1-3-2 研磨技術の確立

##### 1-3-3 CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜の評価システムの開発

##### 1-3-4 CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜メカニカルシール性能評価技術の確立

#### 1-4 プロジェクトの管理・運営

### 第2章 全体統括

# 第1章 研究開発の概要

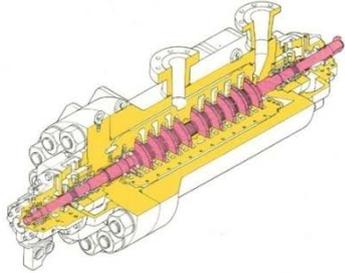
## 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

### 1-1-1 研究開発の背景

#### (1) 開発対象のメカニカルシール

地球環境を保護する観点から、省エネルギーに関する技術開発は、企業としての重要な使命の一つである。そのため、回転機械に対しては、製品機器の製造および運転に要するエネルギー負荷の低減が望まれ、小型化、高性能化のための開発が急務である。高速・高温・高圧化はその手段の一つであるが、その実現は設計上の努力だけでは難しく、耐摩耗性、耐食性に優れた材料の開発が強く望まれている。

メカニカルシールとは、ポンプや攪拌機など、様々な機械の回転部分からの流体漏れを防止する機器として、石油化学、医療、食品、半導体、エネルギー関連などで利用されている。メカニカルシールが利用されている主な産業機械を図1に示す。メカニカルシールが装着される回転機械としては、化学プロセス用ポンプ、攪拌機、液化天然ガス用圧縮機等がある。

		
化学プロセス用ポンプ (取扱流体:液体)	攪拌機 (取扱流体:ガス)	高圧多段ポンプ (取扱流体:純水)

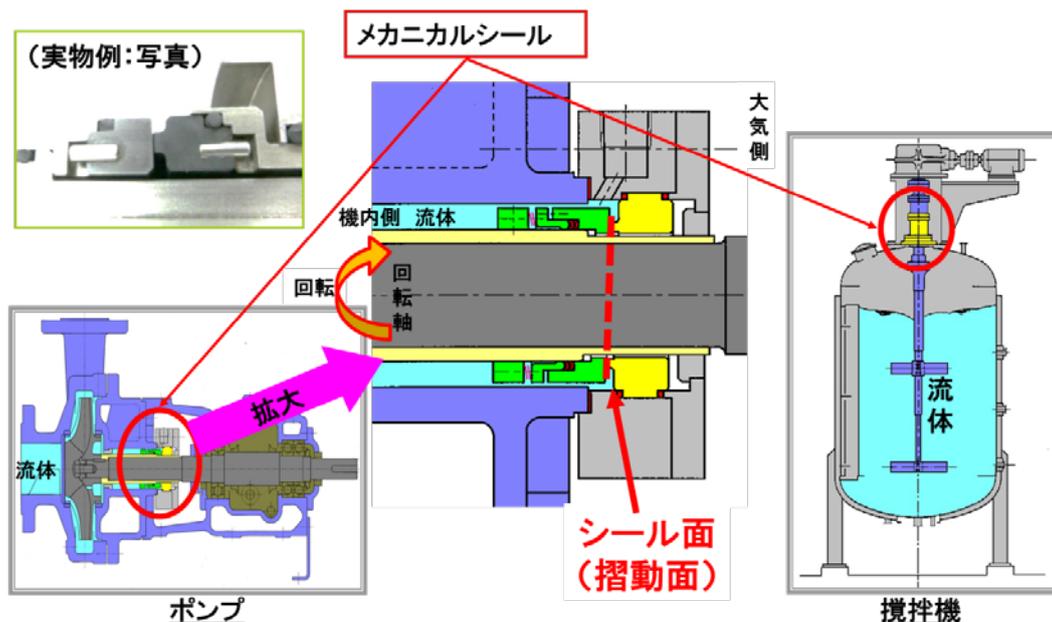


図1 メカニカルシールが利用されている主な産業機械

メカニカルシールの構成を図2に示す。メカニカルシールは、通常の運転時に、プロセス流体膜を形成して混合潤滑となる端面シールの構造になっているが、始動および停止時に、固体間の滑り接触が起こるため、摩擦係数が低く、かつ耐摩耗性に優れた材料が要求される。

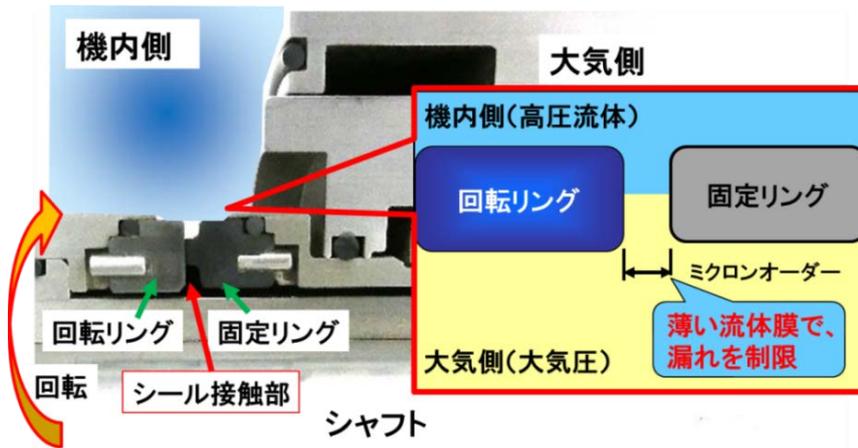
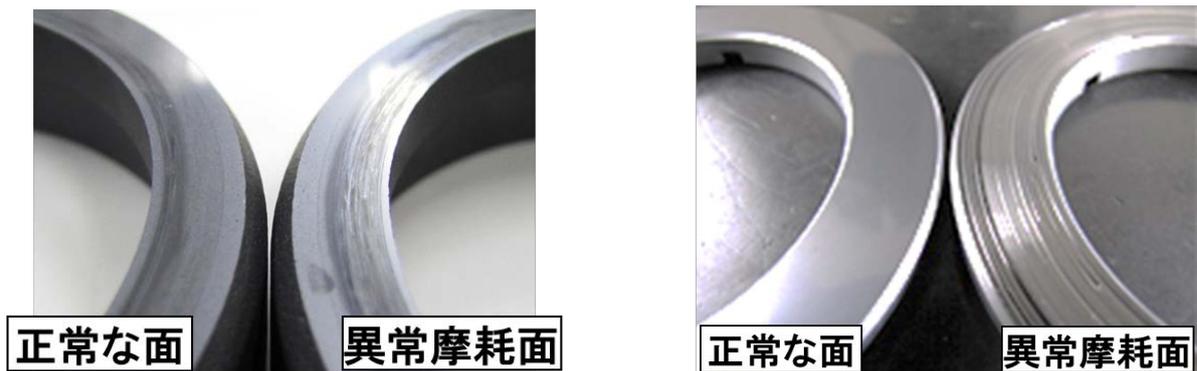


図2 メカニカルシール装着状態の断面

メカニカルシールの回転リングの従来材料として、耐摩耗性に優れた炭化ケイ素（以後 SiC と表記）、超合金などの焼結材料が利用されてきた。

## (2) 従来材料の課題

ウェットの特異な環境（酸性液体、アルカリ液体）条件で使用した場合、 $\text{SiO}_2$  の発生により異常摩耗に発展し、漏洩に至る。SiC 製回転リングの異常摩耗の損傷事例を図3に示す。ドライ環境（天然ガスなど）中での摺動下では、固体接触による異常摩耗が発生し、急激にシール性が損なわれ、被シール流体の突発的な漏洩が発生し、短寿命となることがある。



(a) 腐食性液体による損傷事例

(b) ドライ(天然ガス等)摺動損傷事例

図3 メカニカルシールの損傷事例

上記で述べた損傷により回転機械、プラント全体の運転停止となる多大な損害を与える。従って、摩耗、腐食および低摩擦などの複合的過酷な条件に対しては、単一の材料

ではもはや耐えられず、母材表層に高い耐食・耐摩耗性を持つハイブリッドな技術開発、すなわち表面改質技術の開発が必要となる。従来のスパッタ蒸着法およびイオンプレーティング（IP）法などの手法で作製した潤滑（例えば、DLC：ダイヤモンドライクカーボン、二硫化モリブデン）膜は、比較的低温で緻密な膜を形成することが可能であるが、メカニカルシールなどに要求される使用条件では、密着力が不十分である。

### （３）CVD 多結晶ダイヤモンド

多結晶ダイヤモンドは、DLC（500～3000 HV）と異なり、最も高硬度（8000～10000 HV）であり、耐摩耗性に優れると同時に、酸性又はアルカリ性液体に対しても優れた耐食性を有する材料である。

多結晶ダイヤモンド皮膜を形成する化学気相蒸着（CVD）法としては、熱フィラメントCVD（以後 HF-CVD と表記）法とマイクロ波プラズマCVD法が代表的な手法として挙げられる。マイクロ波プラズマCVD法で作製したダイヤモンド膜は、処理面積の制約を受けるが、他の手法に比べ純度や半導体としての物性が優れているため、デバイス等の研究開発が活発に行われている。一方、熱フィラメントCVD法は、大面積成膜装置が開発され、切削工具等へのコーティング等で一部実用化されている。メカニカルシールのような高精度な摺動部品への適用の場合、多結晶ダイヤモンドの加工が難しいために、実用例は殆ど無い。一部、米国のダイヤモンド受託コーティングサービス会社によるナノクリスタルダイヤモンドの摺動部材への応用研究、欧州のシールメーカーとダイヤモンド受託コーティングサービス会社によるCVDダイヤモンド被覆メカニカルシールの研究開発が行われているが、成膜速度が遅い（0.1～0.5 μm/h）ため、生産性が低く、処理コストが高いため実用化されていない。

## 1-1-2 研究目的及び目標

### （１）高度化目標

本研究開発は、「特定ものづくり基盤技術高度化指針」のうち、以下の項目が対応している。

### （七）溶射・蒸着に係る技術に関する事項

#### （３）川下分野横断的な共通の事項

#### ①川下製造事業者等の共通の課題及びニーズ

ウ．長寿命化、維持管理の軽減

エ．用途に応じた皮膜・薄膜材料の適用

当該技術の川下製造業者等の抱える共通課題及びニーズ並びにそれらを踏まえた高度化目標を以下に示す。

#### ②上記を踏まえた高度化目標

ア．皮膜・薄膜の諸特性の向上

イ．溶射・蒸着作業の高速性・歩留りの向上

## カ. 均一な皮膜・薄膜形成技術の確立

### (2) 本研究の目標

川下製造事業者等の共通の課題及びニーズは、以下の通りである。

メカニカルシールは、軸封装置の一つとして石油業界や化学プラント、半導体業界向けにポンプ、攪拌、圧縮機等の産業機械に利用されている。産業機械の小型・高速化・大容量化のニーズに伴い、使用条件が高速、高荷重へとますます過酷なものとなっている。また、スラリー液や腐食性液を取り扱うプロセス流体での使用環境も厳しい。川下製造事業者からの長寿命、維持管理の軽減等の要求に対して、従来材料（SiC、超硬合金など）では、対応できないものとなっている。

多結晶ダイヤモンドは、DLC（500～3000 HV）と異なり、最も高硬度（8000～10000 HV）であり、耐摩耗性に優れると同時に、酸性又はアルカリ性液体に対しても優れた耐食性を有する材料である。しかし、メカニカルシールのような高精度な摺動部品への適用の場合、多結晶ダイヤモンドの加工が難しいために、実用例は殆ど無い。国内外の研究機関では、CVD 多結晶ダイヤモンドの研究開発が活発に行われているが、HF-CVD 法における成膜速度は  $0.5 \mu\text{m/hr}$  以下であり、処理コスト高となる課題がある。また、膜厚分布が $\pm 20\%$ 程度であるため、後工程の研磨加工で製造コスト高となる課題もある。

上記を踏まえた高度化目標では、以下の項目を実施する。

#### ① 大型 HF-CVD 成膜技術の確立

高速成膜 ( $3 \mu\text{m/h}$  以上) と同時に、膜厚均一性 (膜厚分布 $\pm 10\%$ 以内) 及び大面積化 (最大外径  $\phi 300 \text{ mm}$ ) を目標に、HF-CVD 装置を開発し、多結晶ダイヤモンド皮膜形成技術を確立する。これらにより、耐食性、耐摩耗性、熱伝導性などの優れた特性を有する CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜メカニカルシールを開発でき、川下製造事業者からニーズに対応することが可能となる。

#### ② 研磨技術の確立

メカニカルシールは、摺動する 2 面間に適度な潤滑膜を形成し、シール性と潤滑性のバランスにより成り立っている。このため、摺動面の平面度と表面粗さを一定の範囲に収める必要があり、研磨後にラップという加工手段を用いて、光沢ないし半光沢の面を造り、さらに品質維持のために評価している。

多結晶ダイヤモンド皮膜は、凹凸面となり、メカニカルシールに必要な平面度と表面粗さになるように加工しなければならず、品質維持のために評価も行わなければならない。

#### ③ CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜の評価システムの開発

##### ③-1 非接触式評価システムの開発

CVD 多結晶ダイヤモンドは硬く、従来の接触式粗さ計では、触針の摩耗により正確な測定ができない。本プロジェクトでは、非接触式評価システムを開発し、接触式とのトレサビリティをとり、非接触式評価技術を確立する。

非接触式に代替する場合、JIS に規定がないために、社内基準を作る必要がある。以下の方法により品質保証値を定める。非接触式評価システムを開発することで、測定子の摩耗がなくなり、安定的な測定結果を得ることが可能となる。非接触式評価システムの測定技術確立によって、測定値の信頼性を得ることが可能となる。これにより、ユーザーに提出可能な検査成績書の発行を行う。

### ③-2 シール性能の評価

開発する非接触式評価システムによる断面形状・表面粗さ・平面度に関する測定データと実環境を模擬した試験によるシール性能(漏れ量)に関する測定データとの相関関係を調査し、メカニカルシールの性能評価を行う。両方の結果を合わせもって品質保証値を定める。

### ④ CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜したメカニカルシール性能評価技術の確立

メカニカルシールは摺動する2面の表面粗さや隙間、潤滑状態、流体の性質、各種温度などさまざまな因子により、さまざまな摩擦摩耗の形態が現れてくる。一般的な摩擦摩耗評価は JIS 規格にあるような評価方法(ピンオンディスク等)で評価されており、比較が行われている。しかしながら、この値は参考程度にしかならない。よって、実際のメカニカルシールに模した方法により、CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜の耐久性と寿命の評価、及び基準を確立する必要がある。

#### ④-1 摺動限界評価(限界 PV 値試験)

材料の評価試験として、すべり速度(V)を一定にしてシール流体の圧力を上げていく限界 PV 値試験がある。各計測項目は、摺動摩擦抵抗などが回転力として検出されるトルク、摺動面近傍の温度、漏れ量の3つある。これらを実験することで、メカニカルシールとして適用可能な使用条件を明らかにする。

#### ④-2 摺動寿命評価(摩耗試験)

材料の摺動寿命評価試験として、【④-1】で判明した最大流体圧力の7割の流体圧力で100時間以上の連続運転を行う。一定時間毎に高さ測定を実施し、試験前の高さとの比較を行う。1年間の連続運転に相当する8760時間の摩耗量に換算する。摩耗量で1年以上の寿命および漏れ量が基準値以内であれば、製品としてのフィールドテストが可能となる。

#### ④-3 実証試験

超純水環境下におけるCVD多結晶ダイヤモンド被膜の実証実験を実施する。これにより、CVD多結晶ダイヤモンド被膜の超純水環境下での実績と、商品化に伴うデータ及び課題(コスト・性能)を抽出する。

### ⑤プロジェクトの管理・運営

事業管理機関・地方独立行政法人東京都立産業技術研究センターにおいて、本プロジェクトの管理を行う。プロジェクトの研究経緯と成果について取りまとめ、成果報告書2部及び電子媒体(CD-ROM)一式を作成する。本研究の実用化に向けた到達の度合いを検証するとともに、事業化に向けての課題等について研究実施者と調整を行う。

## 1-2 研究体制

### 1-2-1. 研究組織・管理体制

#### (1) 研究実施者・事業管理者

本研究開発における研究実施者・事業管理者は、以下の通りである。

#### 【研究実施者1】株式会社タンケンシールセーコウ

株式会社タンケンシールセーコウは、メカニカルシールが主力製品で、製造販売とアフターサービスを行っている。平成23年度に、地方独立行政法人東京都立産業技術研究センターと共同研究を実施し、メカニカルシールの小径リング（外径：φ44 mm）を試作した。共同研究では、研磨技術の開発、基本的なシール性能評価および摩擦摩耗特性評価を担当した経緯がある。本プロジェクトでは、②大口径リングの研磨技術の確立、③CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜の評価システムの開発、④CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜したメカニカルシール性能評価技術の確立を株式会社タンケンシールセーコウが主担当する。また、①大型 HF-CVD 成膜技術の確立については、地方独立行政法人東京都立産業技術研究センターと共同開発を実施する。

#### 【研究実施者2】：地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

現有の熱フィラメント CVD 装置は、平成22年度に地方独立行政法人東京都立産業技術研究センターがフィラメント張架機構を搭載した独自開発の成膜装置である。平成23年度に、株式会社タンケンシールセーコウと共同研究を実施し、メカニカルシールの小径リング（外径：φ44 mm）を試作し、メカニカルシールとしての基本性能の評価を株式会社タンケンシールセーコウと共同実施した。本プロジェクトでは、①大型 HF-CVD 成膜技術の開発を主担当する。②大口径リングの研磨技術の確立、③CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜の評価システムの開発、④CVD 多結晶ダイヤモンド皮膜したメカニカルシール性能評価技術の確立を株式会社タンケンシールセーコウと共同開発を実施する。

#### 【事業管理者】：地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センターは、平成18年に地方独立行政法人化した機関であり、東京都産業労働局が所管官庁である。地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センターは、都内中小企業が抱える技術的課題の解決のために、以下の技術支援事業を行っている。

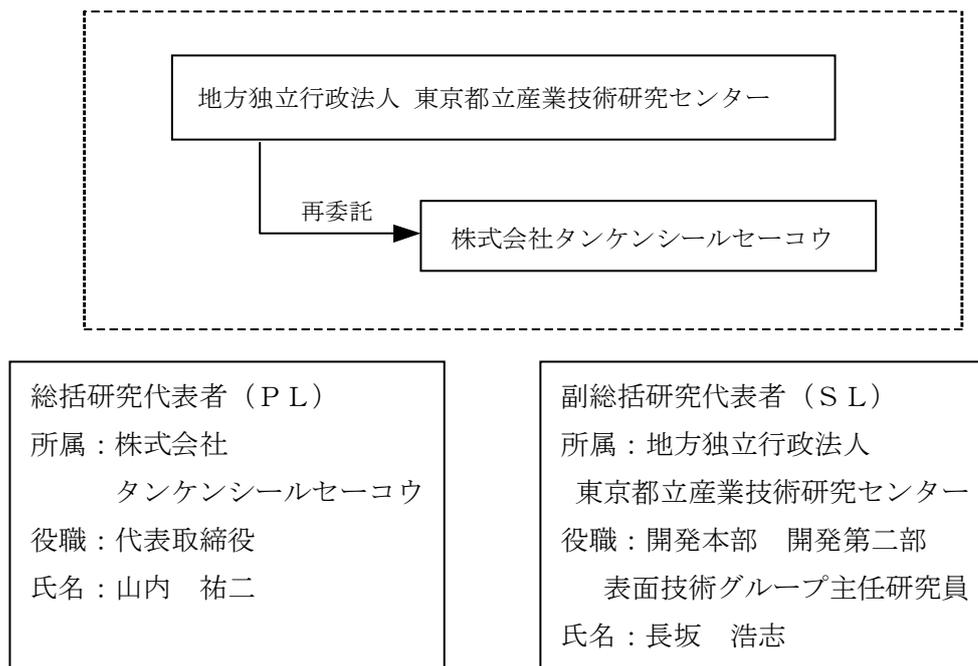
①試験：試験・検査機器を持たない中小企業の依頼に応じ、製品や部品などの試験・分析を行うとともに、技術開発や品質改善のためのアドバイスをを行っている。

②研究：企業・業界のニーズや行政課題に応じ、新製品・新技術開発、品質向上、安全・安心、評価・分析等に関する研究を行っている。

③相談・講習会等：電話・来所による技術相談や工場等での実地相談、産業技術に関する技術セミナー・講習会を実施している。また、試験研究機器の機器利用サービスや異業種等の交流活動を行い、中小企業を技術面から支援している。

## (2) 研究組織

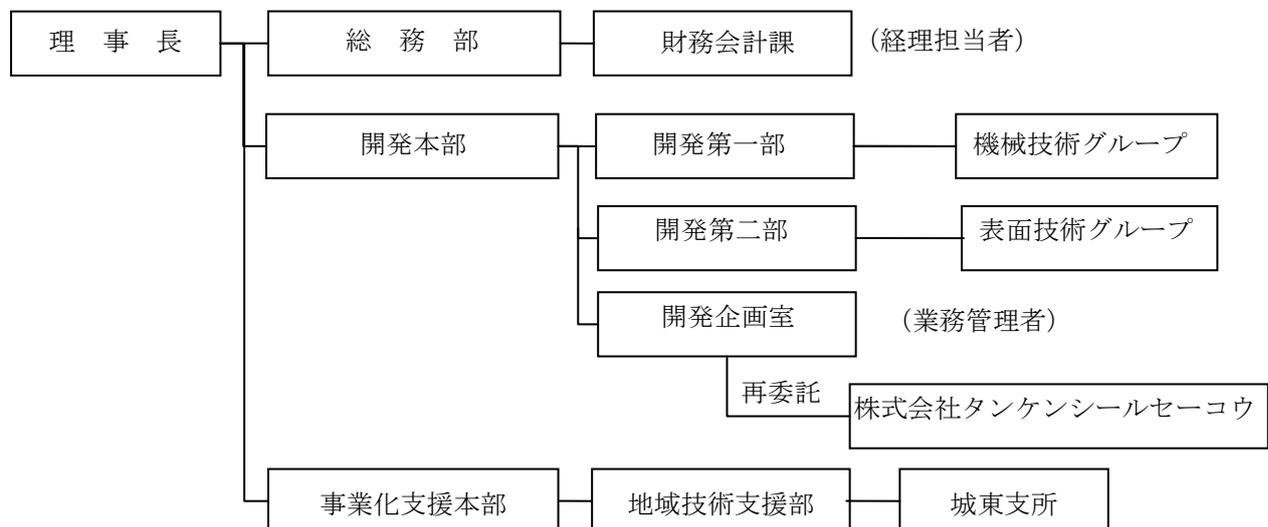
### 1) 全体体制



### 2) 管理体制

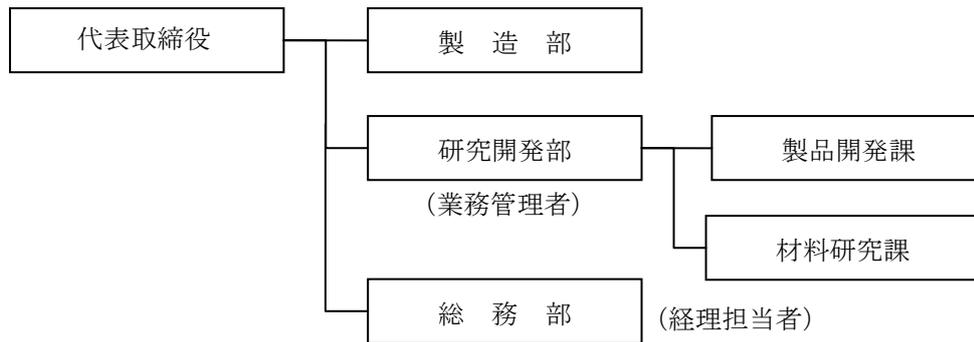
#### ① 事業管理機関

[地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター]



②再委託先

[株式会社タンケンシールセーコウ]



1-2-2. 研究実施者・研究管理者

【事業管理機関】 地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター

①管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
田中 実	開発本部 開発企画室長	⑤
川田 良介	開発本部 開発企画室 開発企画係長	⑤
高橋 千秋	開発本部 開発企画室 開発企画係 主事	⑤
杉坂 英樹	総務部 財務会計課 経理係長	⑤
佐藤 岳	総務部 財務会計課 経理係	⑤

②研究員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
長坂 浩志	開発本部 開発第二部 表面技術グループ主任研究員	①③④
近藤 ゆりこ	開発本部 開発第二部 表面技術グループ研究員	①③④
寺西 義一	開発本部 開発第二部 表面技術グループ主任研究員	①③④
中村 勲	開発本部 開発第一部 機械技術グループ副主任研究員	①③④

【再委託先】

(研究員)

株式会社タンケンシールセーコウ

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
山内 祐二	代表取締役社長	①②③④
藤平 清隆	研究開発部 製品開発課 係長	①②③④
鶴見 裕貴	研究開発部 材料研究課	①②③④
森 穰	研究開発部 製品開発課 副主任	①②③④

1-2-3. 研究開発推進委員会

氏名	所属・役職	備考
山内 祐二	(株) タンケンシールセーコウ 代表取締役社長	PL
長坂 浩志	(地独) 東京都立産業技術研究センター 開発本部 開発第二部 表面技術グループ 主任研究員	SL
田中 実	(地独) 東京都立産業技術研究センター 開発本部 開発企画室長	委員
森 穰	(株) タンケンシールセーコウ 研究開発部 製品開発課 副主任	委員
三尾 淳	(地独) 東京都立産業技術研究センター 事業化支援本部 地域技術支援部 城東支所長	委員
森 龍生	(株) ニクニ 技術部 部長	アドバイザー
江藤 稔	青木 (株) 生産本部 部長	アドバイザー
西山 紀久雄	(株) 荏原製作所 風水力機械カンパニー 技術生産統括 富津工場 製造技術室 室長	アドバイザー

## 1-3 成果概要

### 1-3-1 大型 HF-CVD 成膜技術の確立

#### (1) CVD 多結晶ダイヤモンド成長機構

化学気相合成 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法は、大気圧以下の圧力で原料ガス (通常、メタンなどの炭化水素と水素) を熱またはプラズマによって分解し、生成した成長種が基板表面で化学反応してダイヤモンド膜を成長させる方法である。CVD 法によるダイヤモンド成長機構は、まだ明確に解明されていないが、図 4 に示す成長機構が考えられている。HF-CVD 法によるダイヤモンドの成長過程はおおよそ、次のようなプロセスが考えられている。

- i) 原料ガスは水素と炭化水素 (通常はメタン) を用いられる。熱フィラメントにより、ガス相でメタンは活性化した炭化水素ラジカル、水素はラジカル水素に励起される。
- ii) ラジカル水素は基板表面のダイヤモンド炭素原子から水素終端を取り除き、基板表面を活性化する。同時に、これらの活性表面サイトでは活性化した炭化水素ラジカル種が吸着して、ダイヤモンド成分、またはグラファイト、アモルファスカーボン等の非ダイヤモンド成分のどちらかが形成される。
- iii) ラジカル水素はダイヤモンドのような  $sp^3$  結合の炭素よりも、グラファイトの  $sp^2$  結合の炭素をエッチングする方が数倍速いため、ラジカル水素は非ダイヤモンド成分を優先的に取り除き、ダイヤモンドが成長する。ラジカル水素は、ダイヤモンド成長において重要な役割を果たす。

Harris らは、HF-CVD 法を用いた実験で、ダイヤモンド成膜速度が炭化水素ラジカル (例、 $CH_3$ ) 濃度に依存していることを報告している。Lommatzsch らは、最近開発された半導体レーザを使ったキャビティリングダウン吸収分光法 (CRDS: Cavity Ring Down Spectroscopy) を用いて、HF-CVD 装置のチャンバー内の炭化水素ラジカルの活性種の in-situ 測定に成功した。フィラメントからの距離に応じた炭化水素ラジカル生成密度を測定した結果を図 5 に示す。多結晶ダイヤモンド皮膜を効率よく生成するには、基板とフィラメント間の距離が重要であることを示している。

ダイヤモンド成長速度を高めるためには、熱フィラメント近傍で発生した炭化水素ラジカルを基板表面に、できるだけ近づけることが重要である。このため、加熱されたフィラメントを適切な張力で均一にかつ適切な密度で張る技術が必要となる。フィラメント線と基板間距離を調整することによって、ダイヤモンドの成長速度を制御することが可能と考えられる。

---

#### 脚注

図 5 の参考文献: U. Lommatzsch, E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, R. N. Zare, Chem. Phys. Lett. 320(2000)339

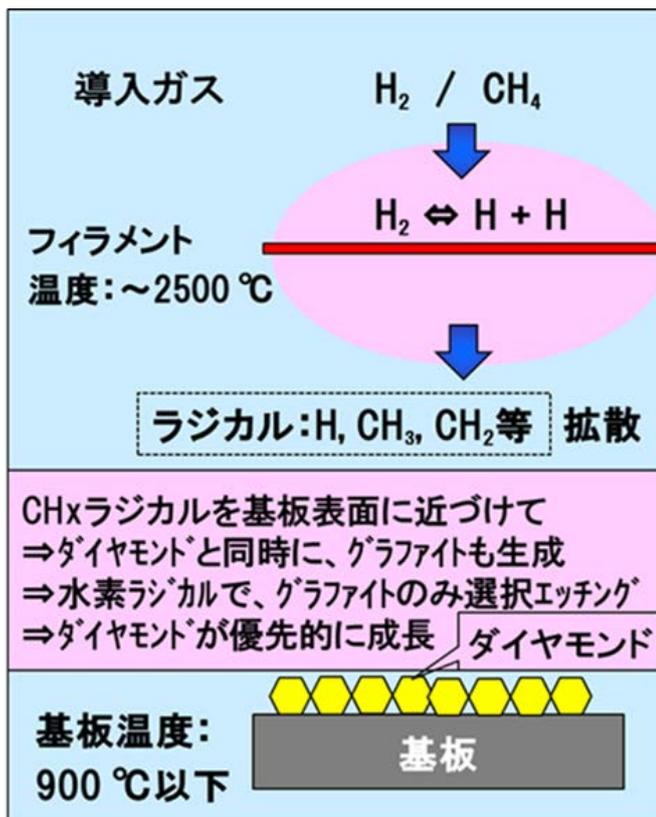


図4 CVD 多結晶ダイヤモンドの成長機構

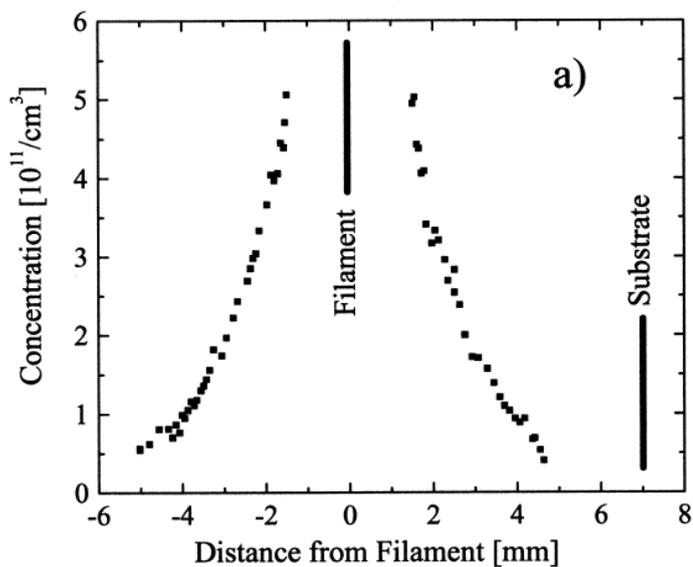


図5 CH<sub>x</sub>ラジカル生成密度とフィラメントからの距離の関係

## (2) 既設 HF-CVD 装置の改造および予備実験

平成 24 年度は、各種成膜条件による成膜速度および膜厚分布の影響を調べる目的で、既設の HF-CVD 装置（有効処理径  $\phi 100$  mm）を用いて、フィラメント線張架治具、基板/フィラメント距離の微調整治具を試作した。HF-CVD 装置の外観および同装置のフロー図をそれぞれ図 6 および図 7 に示す。



図6 既設 HF-CVD 装置の外観

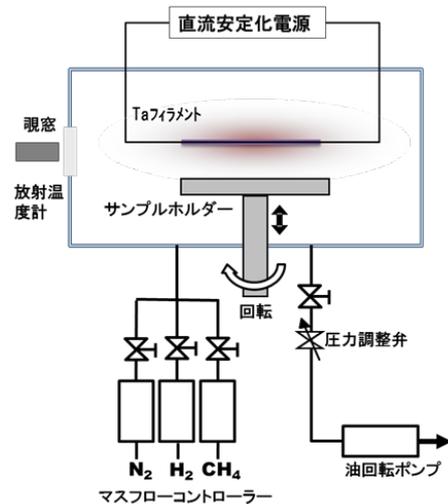


図7 HF-CVD 装置の概略図

本装置では、ステンレス製の真空蒸着装置で、排気は油回転ポンプのみで構成されている。励起源のフィラメントは  $\phi 0.2$  mm、 $\phi 0.15$  mm 又は  $\phi 0.10$  mm のタンタル線を線状に張って用いた。基板温度は基板ホルダーをアルメルクロメル熱電対により測定した。ダイヤモンドを堆積させる基板には、メカニカルシールリング（外径 44 mm、材質：SiC）を用いた。核生成密度を増加させるために基板への傷つけ前処理として、ダイヤモンドスプレー（ダイヤモンド平均粒径： $1 \mu\text{m}$ 、 $3 \mu\text{m}$ ）でスクラッチ処理した後、エタノール中で数分間超音波洗浄した。

作製した多結晶ダイヤモンド膜は、レーザ顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、ラマン分光分析および X 線回折で評価した。表面粗さ、平面度については、触針式表面粗さ計で評価した。

### (2) - 1 高速成膜の予備検討

メタン濃度以外の成長条件を一定とし、水素・メタン混合ガス中のメタン濃度を 2%、3%、4% 及び 5% の条件で変化させてダイヤモンドの核生成密度および成長速度に及ぼす影響を調べた。ダイヤモンド成長速度はメタン濃度の増加と共に、成膜速度が増加する傾向が認められた。メタン濃度が 3% 及び 4% の場合、SEM 観察結果から典型的な多結晶ダイヤモンドの表面性状である自形が明確に認められた。メタン濃度が 3% 及び 4% の条件で作製した膜は、ダイヤモンド結晶が (111) 面に優先配向した膜であることが認められた。一方、メタン濃度が 5% の場合、球状の凹凸が認められたが、多結晶ダイヤモンドの明確な自形は認められない。数十ナノレベルの微結晶もしくは非ダイヤモンド炭素であることが推測される。メタン濃度が 2% の場合、ダイヤモンド結晶成長

が遅く、核生成密度も小さいことが分かった。最適なメタン濃度は3～4%が得られ、従来報告例と一致していることが確認された。

多結晶ダイヤモンドの成長速度は、フィラメント/基板間距離に依存することが認められ、基板間距離が大きくなるに従い減少するのが認められた。基板間距離が小さくなることで、ダイヤモンドの成長速度が増加したものと考えられる。

### (2) - 2 膜厚均一性の予備検討

既存 HF-CVD 装置に基板回転駆動治具を試作し、膜厚分布に及ぼす基板回転駆動の影響を調べた。回転駆動系なしの場合、膜厚： $15\mu\text{m}$  に対して10%以上の膜厚分布である。一方、回転駆動ありの場合、最大と最小の段差が約  $0.8\mu\text{m}$  以内であり、膜厚：約  $15\mu\text{m}$  に対して10%以内の膜厚分布であり、良好な均一性を示した。基板回転機構がない場合には、等間隔で張っているフィラメントの影響が出て膜厚が不均一となるが、基板回転機構を設けてサンプルリングを回転させると、膜厚の均一性が向上することが分かった。フィラメント/基板間距離を  $5\text{mm}$  に近づけても、基板回転機構があれば、膜厚10%以内であることも確認できた。

既存の HF-CVD 装置（処理面積  $\phi 100\text{mm}$ ）に基板回転駆動機構を搭載したサンプル保持治具を試作し、平成 24 年度の開発目標である高速成膜 ( $3\mu\text{m/h}$ ) と同時に、膜厚均一性 ( $\pm 10\%$  以内) を達成した。

### (3) 大型 HF-CVD 装置の開発

平成 25 年度は、平成 24 年度の研究成果を踏まえて、開発目標である大径シールリング ( $\phi 132\text{mm}$ ) に対応した大型 HF-CVD 装置を開発した。

開発した大型 HF-CVD 装置の外観を図 8 に示す。本開発装置は、ステンレス製チャンパー本体、原料（水素、メタン）ガス導入ユニット、フィラメント加熱用直流安定化電源、真空排気ユニットから構成されている。本装置の開発仕様を表 2 に示す。本開発装置では、基板ホルダーの上下機構、フィラメント線張架機構および基板ホルダーの回転機構を導入した。基板ホルダーの上下駆動によって、フィラメント線/基板間距離を  $0.01\text{mm}$  精度で任意に調整が可能である

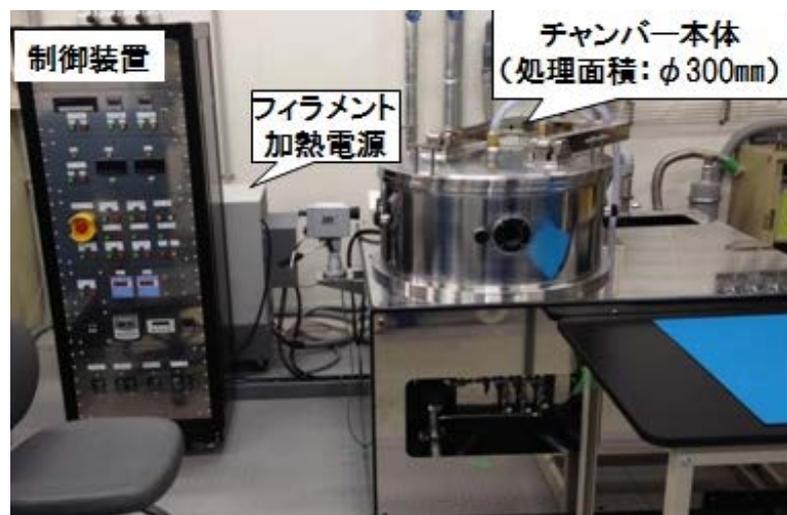


図8 開発した大型 HF-CVD 装置外観

#### (4) 高速成膜

成膜実験では、成膜速度に及ぼす各種プロセス条件（メタン濃度、フィラメント/基板間距離、フィラメント温度等）の最適化を追究し、開発目標である高速成膜（ $3\mu\text{m/h}$ 以上）を達成した。

大径シールリング（ $\phi 132\text{mm}$ ）を対象とした成膜実験では、成膜速度に及ぼす各種プロセス条件（メタン濃度、フィラメント/基板間距離、フィラメント温度等）の最適化を追究し、開発目標である高速成膜（ $3\mu\text{m/h}$ 以上）を達成した。

#### (5) 膜厚均一性

製品リングの量産化を目的に、複数個を同時成膜することを検討した。膜厚の品質管理を考慮すると、膜厚分布が出来るだけ均一であることが望ましい。本開発装置では、膜厚均一性を考慮して、基板ホルダーの回転駆動機構を導入した。10個のサンプルリング（外径 $\phi 44\text{mm}$ ）の膜厚は、 $32\sim 34\mu\text{m}$ の範囲内であり、膜厚分布が開発目標値である $\pm 10\%$ 以内を実現した。

#### (6) 大型シールリング（外径 $\phi 266\text{mm}$ ）成膜技術の開発

発電プラント向け大型ポンプ用メカニカルシールを想定した大型シールリング（ $\phi 266\text{mm}$ ）の成膜条件の最適化を追究した。被覆面のレーザ顕微鏡観察の結果から、ダイヤモンド（1 1 1）面が優先配向した結晶がランダムに配列した典型的なCVD多結晶ダイヤモンドであることが観察された。また、レーザラマンスペクトル測定から、多結晶ダイヤモンドであることが確認された。

### 1-3-2 研磨技術の確立

#### (1) 全体冷却による高精度な研磨

本研究開発では、歩留りの改善を行うべく研磨治具の設計変更並びに条件の見直しによる多結晶ダイヤモンド皮膜の加工技術確立を行った。また、小径リングの研磨技術によって培った知見を基に、大型リング(外径φ132mm)、大型ポンプ用大径シールリング(外径φ266mm)の研磨技術を開発した。

#### (1). 1面圧の改善

研磨治具には軸方向に作動するようにバネを設けており、バネの押付けによって加工面圧を制御する方法を採用している。従来の研磨治具では1組のバネであるため、最低加工面圧が高いことが欠点であった。これを改善するために、改良型研磨治具では、バネ定数が異なるバネを直列に配置した。

従来治具と改良治具の相違を表1に示す。

従来治具と改良治具における押付け代と実測荷重との関係を図9に示す。実際に発生する荷重は、コイルばね圧縮引張試験機(株フジイ製DCT-50Ⅲ)にて測定した。

従来治具では、押付け代が0.5mm付近で、43%の荷重が発生している。一方、改良型研磨治具の場合は同条件で8%であり、従来治具に比較して1/5の荷重に軽減されている。3mmまでの低荷重領域で加工することによりCVD多結晶ダイヤモンドの破壊等の防止が可能となると考える。また高い荷重領域での仕上げ加工が可能と考える。

#### (1). 2実験結果

研磨加工時の状況および各治具の加工結果の内訳をそれぞれ図10および図11に示す。平面度は $1\mu\text{m}$ 以下を合格値としている。従来治具は、主に乾式研磨時に皮膜の剥離又は母材破壊等の不具合が発生していたが改良型研磨治具ではこのような不具合が一切なくなった。これは加工開始時に発生していたと思われる応力集中による破壊を、低面圧化することによって回避できたものと思われる。平面度不合格品の発生を無くすことはできなかったが、合格率が改

表1. 従来治具と改良治具の相違

	従来治具	改良治具
冷却方法	外周部のみ	全体冷却
組込みばね定数	A N/mm	B N/mm (A>B) A N/mm

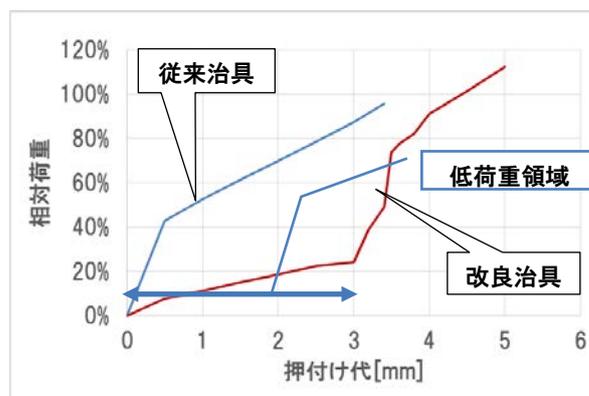


図9. 従来治具と改良治具による発生荷重



図10. 加工霧囲気

善（従来治具前 3/8⇒改良治具 26/30）されていることから歩留りが向上した。また、研磨治具の改良による加工プロセスの見直しにより、約3時間程度かかっていた加工時間が30分と加工時間の大幅な短縮(1/6)に成功した。

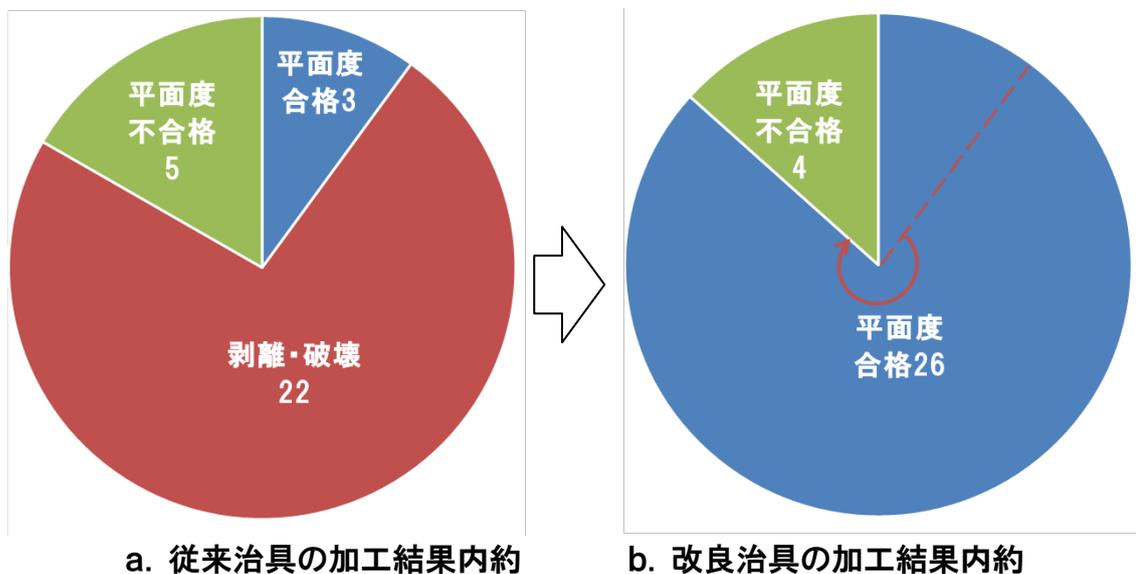


図11. 従来治具と改良治具による加工結果

(2) 大径の研磨治具製作・加工技術の確立

改良型研磨治具により適切な加工パラメータを求めることに成功した。パラメータを用いて、大径シールリング(φ132mm)、大型ポンプ用大径シールリング(φ266mm)の研磨治具開発を行った。

表2に大径シールリング(φ132mm)と大型ポンプ用大径シールリング(φ266mm)の結果を示す。

表2 大径シールリングの平面度・面粗度

		平面度 μm	面粗度 Ra μm	面粗度 Rz μm
目標値		1.0 以下	0.2 以下	1.0 以下
研磨後	大径シールリング(φ132mm)	0.85 以下	0.15 以下	0.78 以下
	大径シールリング(φ266mm)	0.93 以下	0.15 以下	0.73 以下

1-3-3 CVD多結晶ダイヤモンド皮膜の評価システムの開発

(1) 非接触式評価システムの開発

CVD多結晶ダイヤモンド皮膜はダイヤモンド結晶を(111)面に優先的に配列させている膜であり、ダイヤモンド構造として最も硬い面を生成している。この皮膜面を接触式表面粗さ測定機で測定すると、触針先端部のダイヤモンドが摩耗してしまうために正確に測定することが困難である。CVD多結晶ダイヤモンド皮膜面の測定のために、非接触式評価システムの開発を行った(図12)。表3に開発した非接触式評価システムの仕様を記す。

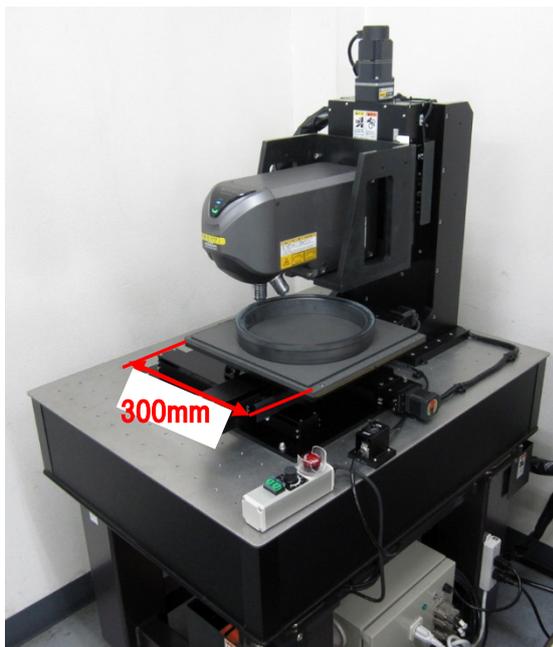


図12. 開発した非接触式評価システム

図3. 非接触式評価システム仕様

機能	
測定方法	非接触
測定範囲・能力	□300mm×50mm
固定方法	真空吸着
解析機能	輪郭形状・表面粗さ・平面度

## (2) シール性能の評価

実機を模擬した装置にメカニカルシールとして組立てた状態とし、流体圧力による漏れ量を測定した。流体は、窒素ガスと水の2種類で実施した。窒素ガスは熱式質量流量計をガス供給部に設置し、定圧状態の検出値を漏れ量とした。水は、メカニカルシール面から滴下した量を受け皿にとり一定時間測定し、時間単位に換算して求めた。滴下量測定のため、測定誤差を大きく有する。図13に結果を示す。研磨を行うことによって開発目標値のシール性能(液 3ml/h、ガス 50NmL/min)を得ることに成功した。

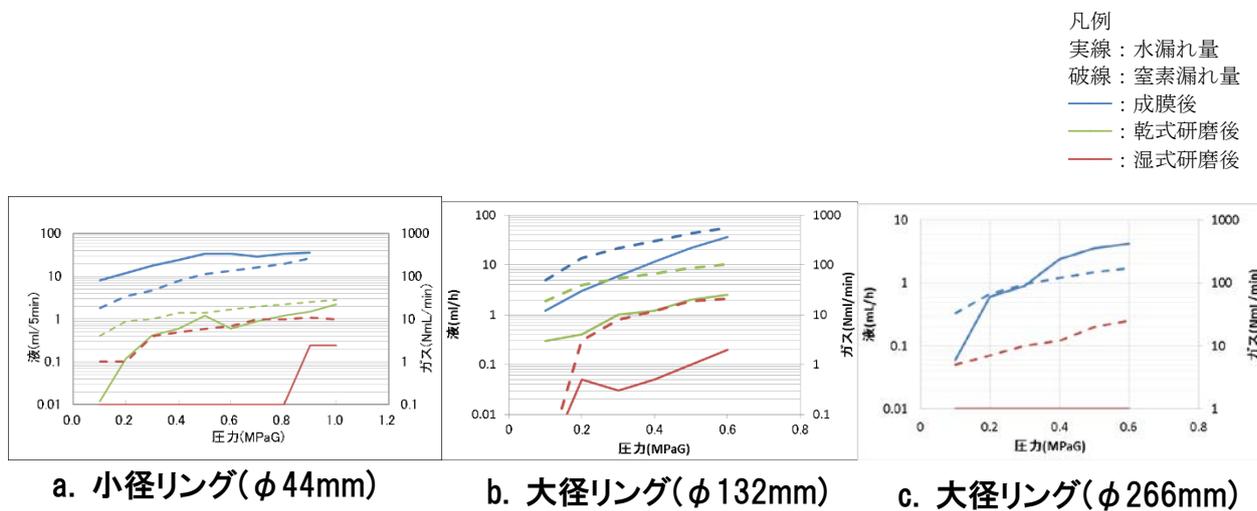


図13. 加工工程進捗とシール性能

代表として、小径リング(φ44mm)液の密封圧力が0.5MPaG時における漏れ量と表面性状(表面粗さ Ra、Rz、平面度)との関係を図14に示す。非接触式評価システムを用いてCVD多結晶ダイヤモンドの表面性状測定を製造並びに実験工程で行い、表面性状とシ

ール性能について評価を行った。図中の赤い線は、メカニカルシールの一般的な許容漏洩量 3ml/h のラインを示す。殆どのサンプルで工程が進むことにより仕上り精度が向上し、漏れ量が減少している事から、表面性状と漏れ量の相関性を確認できた。漏れ量の社内基準値、3ml/h を満たしていることから、Rz は 1.0  $\mu\text{m}$  で必要十分と判断した。今回、これらの果を基に検査成績書の指針を策定予定である。図中において開発目標値到達してないものは平面度不合格品によるものである。

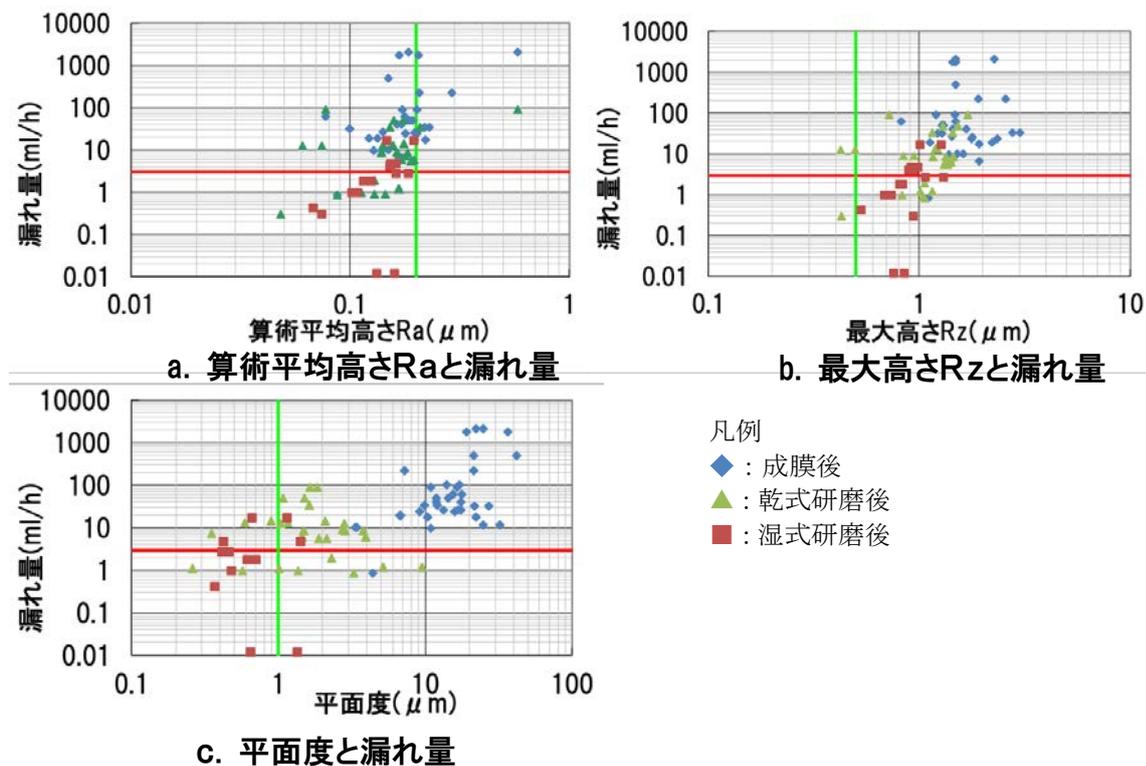


図14. 表面性状並びに幾何公差別シール性能

### 1-3-4 CVD多結晶ダイヤモンド皮膜メカニカルシール性能評価技術の確立

#### (1) 摺動限界評価(限界PV値試験)

摺動限界評価(限界PV値試験)では、小径( $\phi 44\text{mm}$ )並びに大径( $\phi 132\text{mm}$ )のシールリングを対象として、すべり速度(V)を一定にしてシール流体の密封圧力を段階的に上げる摩擦摩耗試験を実施、限界PV(すべり接触の面圧:Pとすべり速度:Vとの積算)値を把握する。試験では、摺動トルク、シール接触部近傍温度及び漏れ量の項目をモニターする。これにより、大径シールリングにおける性能評価の基礎データを収集した。

#### (1). 1 実験方法

限界PV値試験条件を表4に示す。

表4 従来材料と開発材料の摺動限界評価試験条件

		小径シールリング	大径シールリング
材料 組合せ	開発	PCD材 vs PCD材	PCD材 vs PCD材
	従来	SiC材 vs カーボン材	SiC材 vs カーボン材
周速		13.6m/s	23.8m/s
流体		水	
流体圧力		0.2~5.0MPaG(圧力 0.2MPaG ステップ昇圧、保持時間 20 分)	

(1). 2 実験結果

試験結果を表5に示す。開発材料は、流体圧力が5MPaGまで達しており、従来材料を上回る結果となった。

表5 従来材料と開発材料の摺動限界評価試験結果

			停止圧力 MPaG	適用圧力 MPaG	PV 値 MPa・m/min	N 数	停止理由
小径	従来材料	SiCvsカーボン	2.0	1.8	1162	3	過トルクによる自動停止
	開発材料	PCDvsPCD※	5.0 以上	5.0 以上	3099	6	装置耐圧限界
大径	従来材料	SiCvsカーボン	1.8	1.6	1749	2	過トルクによる自動停止
	開発材料	PCDvsPCD※	5.0	4.4	4635	2	装置耐圧限界

(2) 摺動寿命評価(摩耗試験)

小径(φ44mm)並びに大径(φ132mm)のシールリングで摺動寿命評価(摩耗試験)を実施した。摺動限界評価(限界 PV 値試験)の適用圧力の0.7倍の圧力で長時間運転を行い、運転時間中における挙動観察を行うとともに、試験前後の摺動面高さを比較することで摩耗量とする。摩耗量は1年間当たり(8760時間)に換算し評価を行った。各リングの膜厚を基準として、小径リングは3μm/8760h、大径リングは5μm/8760hを目標値とした。

(2). 1 実験方法

摺動寿命評価試験条件を表6に示す。

表6 開発材料の摺動寿命評価試験条件

		小径シールリング	大径シールリング
材料組合せ		PCD材 vs PCD材	PCD材 vs PCD材
周速		13.6m/s	23.8m/s
流体圧力		3.5MPaG	3.1MPaG
流体		水	
運転時間		100時間(25時間周期で分解)	

## (2). 2 実験結果

図 15 に実験結果を示す。小径リングは、75 時間目と 100 時間目と増減していることから測定誤差によるものと思われる。また、外観的変化も見られないことから摩耗していないと推測できる。

大径リングは、時間の経過とともに微小突起部の摩耗が進行する傾向が認められた。100 時間までにおいては、微小突起部の摩耗が促進により摺動面の光沢化、すなわち真実接触面積が増加している状態であると判断できる。小径リングと比較して、より高い PV 値での摩耗試験のため摩耗が進行していると思われる。現状の摩耗状態が初期摩耗であるのか、定常摩耗であるのかは継続して摺動寿命評価を行い、より正確な寿命評価を行う。

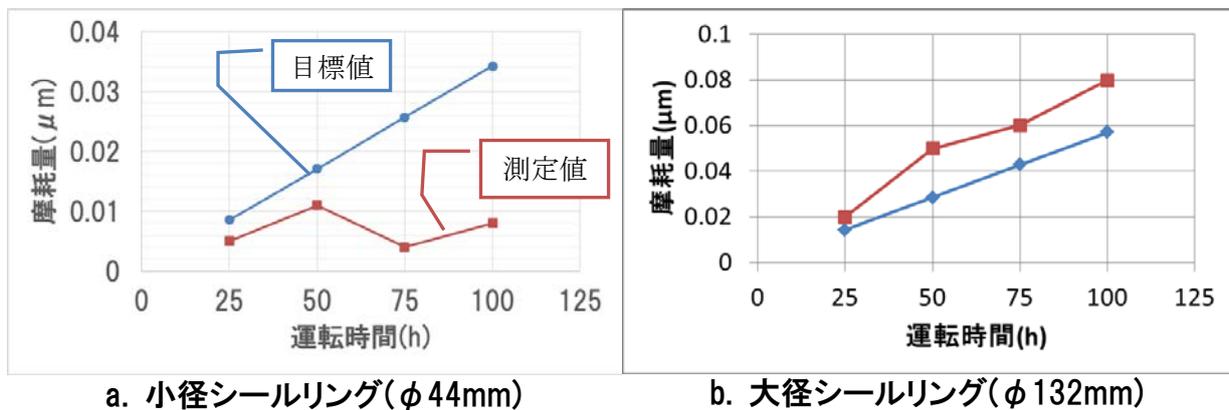


図15. 摺動寿命評価試験における摩耗量

## (3) 実証試験

水中における炭化ケイ素は、良好な摩擦摩耗特性を示すことが知られている。酸性やアルカリ性流体の環境中で利用した場合、炭化ケイ素(SiC)のシール表面にSiO<sub>2</sub>が形成されて、異常摩耗が起こる。超純水環境下における摩耗メカニズムは解明されていないが、SiO<sub>2</sub>発生による異常摩耗が起因しているものと考えられている。この対策としてCVD多結晶ダイヤモンド皮膜の耐摩耗性が期待されている。本項では超純水環境下におけるCVD多結晶ダイヤモンド被膜の実証実験を行った。

### (3). 1 目的

従来材料であるSiC同士の組合せと開発材料であるCVD多結晶ダイヤモンド同士の比較を行った。本実証試験アドバイザーである株式会社ニクニ社の協力を得て、超純水環境下での実証試験を行った。

### (3). 2 実験方法

摺動実験と噴流実験を同時に行えるように評価装置を作製した。実機摺動実験では、超純水専用ポンプ(株式会社ニクニ社より提供)に開発メカニカルシールを組み込んで行った。噴流試験は、自力弁によって330kPaに減圧し、ノズル(径0.5mm)より超純水を

サンプルに噴流することで実施した。計算上、噴流される超純水の流速は 18m/s である。

超純水精製装置(株式会社ニクニ社所有)から比抵抗値 18.3MΩ cm の超純水を通水し、実験設備の洗浄を実施した。噴流箇所手前に設置してある比抵抗計で比抵抗値 15 MΩ cm 以上を得られた段階で噴流サンプルを設置し、直後にポンプを運転した。回転速度は 3000min<sup>-1</sup>、運転時間は 100 時間とした。また、回転試験のみ 1000 時間まで実施した。

### (3). 3 実験結果

実験結果を表 7、図 16 にまとめる。回転試験において従来材料では摺動痕が確認され、0.2 μm 程度の摩耗が起きた。しかしながらかじりといった致命的な事象は発生しなかったが、漏洩が発生していた軌跡が見られた。一方、開発材料である多結晶ダイヤモンド皮膜は、摩耗が見られず漏れも見られなかったことから超純水環境下での耐摩耗性を備え、良好な摩擦摩耗特性を示した。噴流試験において、従来材料では白色化が確認されたが、CVD 多結晶ダイヤモンドでは損傷が確認できなかった。

表7. 従来材料並びに開発材料の摺動限界評価試験結果

	試験種別	総時間	材質	結果
従来材料	回転試験	1000h	SiCvsSiC	強い摺動痕・漏れ有
	噴流試験	100h	SiC	SiO <sub>2</sub> 発生(白色化)
開発材料	回転試験	1000h	PCDvsPCD	良好な摺動面・漏れ無
	噴流試験	100h	PCD	異常無し

※PCD：多結晶ダイヤモンド皮膜

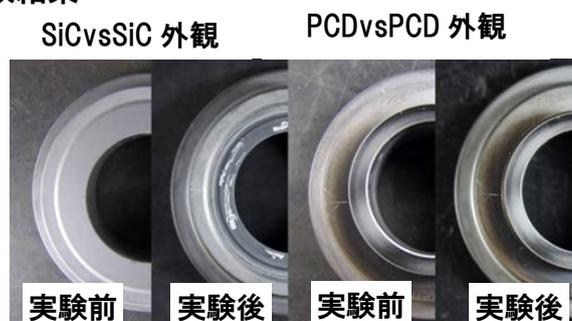


図16 実験前後の摺動面

### (4) フィールド試験

アドバイザーである(株式会社ニクニ社)の協力によって川下事業者(薬品メーカー)で使用されているポンプに開発品を組み込み、フィールド試験を実施することとなった。運転条件を表 8 に示す。従来材料は約 2 年未満の運転期間で突発漏洩している経歴がある。純水純度は低い、流体が温水であるため従来材料にとっては厳しい条件である。2014 年 12 月に組み込みを行い、2015 年 1 月から 12 月まで運用・評価を行う。

表8. フィールド試験条件

比抵抗値	1.5MΩ cm
温度	60℃
回転速度	3000min <sup>-1</sup>
運転時間	約 8000h

### (5) 発電プラント向け大型メカニカルシール評価

発電プラント向け大径メカニカルシール実用化のために、評価試験を開始した。図 17 に実験装置の外観を、図 18 に模式図を示す。

本装置は実機仕様を満たすべく、軸流式インペラーを内蔵している。これにより、回転を行うことによりシール流体が循環する自己循環方式となっている。シール流体の圧

力を調整は、バイパスに設けたタンクに窒素を供給して行う。メカニカルシールより吐出されたシール流体は、開発した大型熱交換器を通過し冷媒と熱交換が行われて再びメカニカルシールに戻る回路となっている。同じく、本年度導入したチリングユニットによって大型熱交換器で温められて冷媒を循環・冷却している。これによりシール流体が一定になるように調整を行っている。



a.実験装置と大型熱交換器      b.チリングユニット

図17 実験装置外観

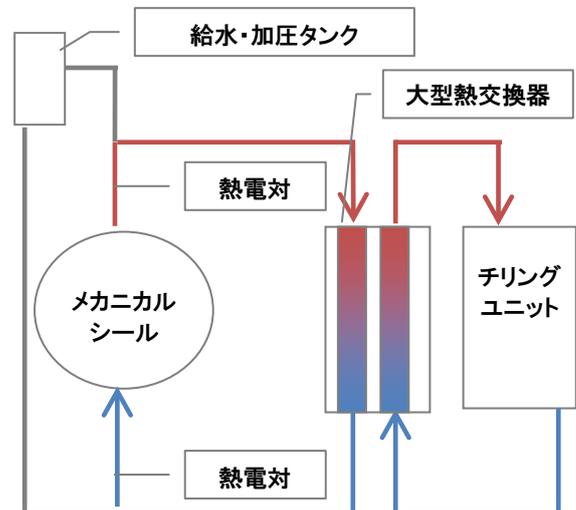


図18 実験模式図

#### 1-4 プロジェクトの管理・運営

事業管理機関・地方独立行政法人東京都立産業技術研究センターにおいて、本プロジェクトの管理を行った。プロジェクトの研究経緯と成果について取りまとめ、成果報告書2部及び電子媒体（CD-ROM）一式を作成した。本研究の実用化に向けた到達の度合いを検証するとともに、事業化に向けての課題等について研究実施者と調整を行った。再委託先事業者が作成する証憑書類について、指導・確認を行った。研究開発推進委員会を設置し、必要に応じて委託契約期間内に委員会を開催した（計2回）。

##### 【当該研究開発の連絡窓口】

所属：東京都立産業技術研究センター 開発本部 開発企画室

氏名：田中 実

電話：03-5530-2528

FAX：03-5530-2458

E-mail：tanaka.minoru@iri-tokyo.jp

## 最終章 全体総括

本研究開発では、CVD 多結晶ダイヤモンドの高速成膜及び膜厚均一性の実現、並びに後工程の研磨加工技術と製品化のための評価技術の確立を目指し、以下の4点の項目で研究開発を進めた。本研究開発では高圧ポンプにまで対応できる大径シールリング（φ約250mm）の開発を目指した。

### ①大型 HF-CVD 成膜技術の確立

開発目標である大径シールリングに対応した大型 HF-CVD 装置(有効処理面積: φ300 mm)を開発した。本装置により、高速成膜と膜厚均一性を実現する CVD 多結晶ダイヤモンド成膜技術を確立し、成膜処理コスト及び生産リードタイムを大幅に削減することが可能となった。

### ②研磨技術の確立

研磨時における熱分布の均一化を図り、研磨条件の最適化を追究することで、開発目標の加工精度を実現できた。

### ③非接触式評価システムの開発

非接触式評価システムを開発し、表面形状（断面形状、表面粗さ、平面度）計測技術を確立した。

シール性能の評価では、表面形状データと静的シール性能(漏れ量)との関連を把握して、表面形状の検査成績書作成の指針を得た。

### ④メカニカルシール性能評価技術の確立

メカニカルシール性能評価として下記3つの評価試験を行った。

#### a. 摺動限界評価(限界 PV 値試験)

シール流体の密封圧力を段階的に上げる摩擦摩耗試験で限界 PV（すべり接触の面圧：P とすべり速度：V との積算）値において、従来比 2.8 倍の性能を得た。

#### b. 摺動寿命評価(摩耗試験)

限界 PV 値の7割の密封圧力条件で、100 時間以上の耐久試験により耐久性を評価した。

#### c. 超純水環境下における CVD 多結晶ダイヤモンド被膜の実証実験

超純水環境下での実績と、商品化に伴うデータを収集した。

成膜コストは競合他社成膜条件と比して大幅に抑えることができたため、製造コストは従来比で2~4倍程度の増加に抑えられている。イニシャルコストの増加は否めないが、従来比で5倍以上の長寿命化が期待されることにより、メンテナンスコストを含めたトータルコストでは10年で従来品の1/2以下との試算となる。

さらに、耐食・耐摩耗性の向上により川下事業者、エンドユーザーにとってはメンテナンスフリー、かつ、プラント全体の突然の運転停止などの影響を最小限に抑えることなどが期待される。

以上