

化学気相法 CVDによる宝石品質合成ダイヤモンド

AGFジェムラボラトリー 上杉 初

今回はジェム&ジェモロジー 2003年冬号よりCVD合成ダイヤモンドについて紹介します。HPHTプロセスダイヤモンドと同様、ダイヤモンド業界にとって非常に注目されている新しい合成ダイヤモンドの背景、宝石学的特性、及び識別方法を説明していきます。

背景

現在、宝石品質合成ダイヤモンドの製造に用いられる手法の大半は、ダイヤモンドが自然界で形成時に受けるような高温高压を加えて、元素状炭素をダイヤモンドに変えるものである。しかし、最近、高压を必要としない新しい化学気相法(CVD)の一種を用いた宝石品質合成ダイヤモンドの育成が世界的に関心を集めている。CVD法では、固体の基板に合成ダイヤモンド膜の層を堆積させる気相化学反応が関与する。天然ダイヤモンドもしくは合成ダイヤモンドを基板に用いると、単結晶のCVDダイヤモンドを育成することができる。

合成ダイヤモンド育成に初めて成功したのはW.G.エバーソールで、1952年にCVD法を用いて薄膜状のダイヤモンドを合成した。グッドウィン及びパトラーは、成長環境の重要な特徴と成長プロセスの重要な点について検討している。図1が示すようにCVD法では一般には水素に少量のメタンを加えたものを、基板が入ったチェンバーにまとめて入れる。高温で10⁵リ・トルから 1気圧までの低圧になると、これらの材料間で反応が始まる。基板の表面上で、化学種の間で吸収、拡散、脱離の様々な反応が起こることにより合成ダイヤモンドが堆積し、最終的に合成ダイヤモンドの連続的な層が形成される。現在では、基板上に厚さが数nmに及ぶ無色で高純度の単結晶層を育成することが可能になっている。

マサチューセッツ州ボストンにあるアポロダイヤモンド社は2004年第1四半期、ジュエリー向けのCVD合成ダイヤモンドの本格的な製造を開始する。最大1ct以上のブラウンからほぼ無色のタイプ a 結晶を予定しており、無色のタイプ a とブルー b 合成ダイヤモンドの実験的な製造を2005年に開始する計画である。当初は年間5,000~10,000ctのファセット加工合成ダイヤモンドを合成し、その後、生産量を増やす予定である。ファセット加工合成ダイヤモンドは主に0.25~0.33ctであるが、2004年半ばには1ctに達する可能性がある。アポロダイヤモンド

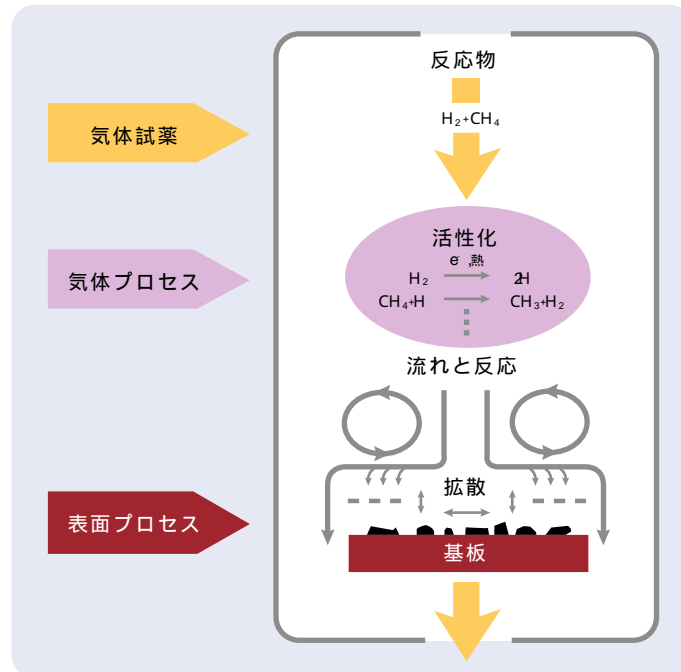


図1 左の概要図は、基板にCVDダイヤモンド層が形成される時に起きる化学反応と移動プロセスを表している。(ハドラー及びウディン、1993を改訂)

社は、適切に開示した上で商品を販売する予定である。

素材

今回の研究用に合計13個のCVD合成ダイヤモンドを用意した。これらのサンプルはアポロ社が現在、製造しているCVD合成ダイヤモンドを代表するものである。13個中8個は結晶、5個はファセット加工石であった。結晶の2個を検査後、ファセット加工し、検査を行った。最大の結晶は0.87ct、最大のファセット加工サンプルは1.11ctであった。

検査結果および検討

結晶:アポロダイヤモンド社のCVD合成ダイヤモンド結晶の外観は形成環境と成長メカニズムが全く異なるため、天然ダイヤモンドとも、高温高压合成ダイヤモンドとも大きく異なる。8個の結晶中5個に基板の名残が見られ、他の3個ではこの基板は完全に除去されていた。基板のない状態の結晶は透明で明るいブラウンまたはグレーからほぼ無色の外観をしていた。



図2 写真に示すCVD合成ダイヤモンド結晶は、この素材によく見られる平板状をしている。上の結晶は0.34ct、下の結晶は0.57ct、双方の大きく平坦な上面は、高温定圧の化学気層によって新たなダイヤモンドが結晶化した成長面である。写真はエリザベス シュレーダー撮影。

等軸晶系の結晶面{100}に対応する2つにはほぼ平行な面を持つ平板状をしていた(図2)更に、8個中1個には小さいが顕著な八面体面{111}十二面体面{110}が存在していた。ファセット加工石:いずれも平板状結晶からの歩留まりが最大になるようカットした。(図3)



図3 写真のサンプルから理解できるように(上0.14ct 下0.28ct) CVD合成ダイヤモンドをファセット加工する際には、平板状結晶からの歩留まりが最大になるようにした。ファンシー ブラウニッシュ イエローに相当する下のサンプルは、ほぼ無色の結晶からカットされたものである。天然ダイヤモンドの場合に確認されるのと同様、ファセット加工時にいるが変化したように思われる。写真はエリザベス シュレーダー撮影。

総じてブラウンカラーに色むらはなく、フェイントからファンシー ダーク ブラウンに渡っており、1個はほぼ無色であった。ほぼ無色の結晶はファセット加工後にファンシー ブラウニッシュ イエローになった。この色変化は、天然の原石や部分研磨したダイヤモンドの色がファセット加工によって変化するのとはほぼ同じで、ファセット加工時の熱に由来すると思われる。

GIADダイヤモンド グレーディング システムに当てはめると、サンプルのクラリティはVSからSI2の範囲であった。非ダイヤモンド炭素の堆積が原因と思われる不透明で不規則な形状の小さなインクルージョンがごく少数観察された。更に、多数のサンプルに小さなピンポイントが多く見られた。

ルミネッセンス:検査したサンプルでは、標準的な宝石学用紫外線ランプの紫外線に対する反応はばらつきが見られた。長波紫外線に対して、8個は不活性、残りは極めて弱いオレンジ、オレンジ・イエローある



図4 デビアス ダイヤモンド ビュー画像システム内で紫外線を当てると、強いオレンジ・レッドの蛍光を呈した。左のサンプルは0.14ct 右は0.28ct 写真はウイワン撮影。

いはイエローの蛍光を呈した。しかし、短波紫外線に対しては1個を除くすべてが何らかの反応を示し、その蛍光は極めて弱いから中位のオレンジからオレンジ・イエローにわたっていた。総じて、燐光は全く見られなかった。

検査対象の10個のCVDダイヤモンド中9個に見られた独特の特徴は、ダイヤモンドビューの高エネルギー紫外線を当てた時の強いオレンジ・レッドの蛍光である。(図4) **スペクトル:**【赤外線】図5に示す赤外線スペクトルは今回のCVD合成ダイヤモンドの代表的な赤外線吸収スペクトルである。8個のサンプルでは1344cm⁻¹の極めて弱い吸収ピークが記録され、タイプ bダイヤモンドに見られる微量の孤立型窒素不純物の存在を示していた。

近赤外線領域では分析した育成時のCVD合成ダイヤモンド8個のすべてにおいて、8753 7354 6856 6425 5564cm⁻¹に起源が不明の顕著な吸収が観察され、概して7354cm⁻¹が最も強かった。

【紫外線・可視光線・近赤外線】検査対象サンプルの大半において、500nm付近からスペクトルのブルー側に向けて吸収が徐々に増加する様子が認められた。

少数のサンプルでは顕著な吸収線も見られた。暗いブラウン石のスペクトル(図6)では、270nm付近の広い吸収帯と268nmおよび271nmの2本の鋭い吸収線が出現した。これらは微量の孤立型窒素に関連する。このサンプルでは447 591 596 625 637 653 737nmの弱く鋭い吸収線も検知された。

【フォトルミネッセンス】今回のCVD合成ダイヤモンドのカラーには大きなばらつきがあるが、フォトルミネッセンス スペクトルはほぼ同じであった。(図7)

514.5nmレーザーを用いると575nmと637nmの強いN - V発光線が認められ、概して575nmの方が強かった。1個のサンプルを除いて原因不明の596nmと597nmの二重線も出現した。また、サンプルすべてにおいて、成長時に微量の珪素が混入したことに由来するやや強い737nmの発光線

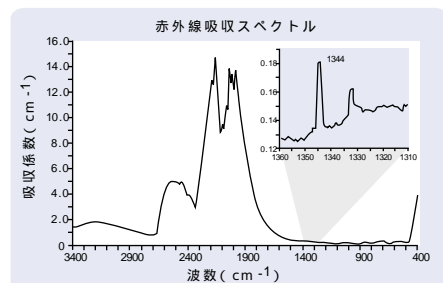
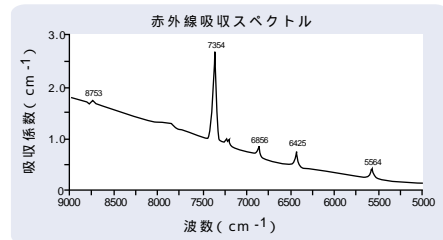


図5 上に示す赤外線吸収スペクトルは、CVD合成ダイヤモンドで記録されたものの代表例である。検査対象サンプルはすべてタイプ aであったが、小数のサンプルには微量の孤立型窒素不純物が含まれていた。検査したサンプルのすべてにおいて、8753 7354 6856 6425 5564cm⁻¹の吸収帯が観察された。

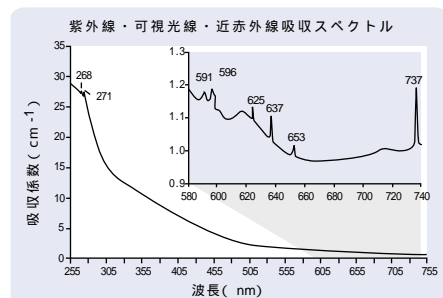


図6 検査対象CVD合成ダイヤモンドの代表的な紫外線・可視光線・近赤外線吸収スペクトルは、いずれも微量の孤立型窒素に由来する270nm付近の広い吸収帯と、268nmおよび271nmの2本の吸収線が出現した。625 637 653 737nmの弱く鋭い吸収線も検知された。591 596nmの比較的広帯域吸収も出現した。737nmの吸収は微量の珪素に由来する。

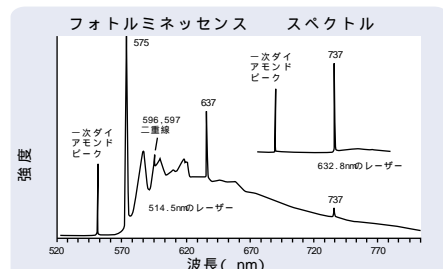


図7 代表的なフォトルミネッセンス スペクトルには、N - Vセンターに由来する575nmと637nmの強い発光のほか、596/ 597nmの鋭い二重線も出現した。737nmの発光は特に632.8nmのレッド レーザーによる励起に敏感である。

も確認された。このピークは天然ダイヤモンドや高温高压合成ダイヤモンドには通常見られないことから、CVD合成ダイヤモンドの鑑別に極めて有効と考えられる。

鑑別

通常の宝石学用装置で固有の特徴が少ないことから、鑑別は容易ではないと思われる。ブラウン カラー、カット石の浅さ、特徴的な歪みパターンが手がかりになる場合もある。ラボラトリーではダイヤモンドビューで観察された強いオレンジ・レッドの発光反応がCVDサンプルを鑑別する最も有効な目視上の手がかりとなる。しかし、確実な鑑別には高度な分光学的手法を用いる必要がある。検査したアポロ製サンプルはいずれもタイプ a ダイヤモンドであるが、中には、微量の孤立型窒素に由来する 1344cm^{-1} の赤外線吸収特徴が見られたものもあった。今回のサンプルではN - Vセンターに関連する 275m と 637m の2つのフォトルミネッセンス ピークの強度が強かった。大半のサンプルのフォトルミネッセンス スペクトルにおいて、天然ダイヤモンドでは報告例のない $596\text{--}597\text{m}$ の二重線が記録された。最後に、本文には紹介しなかったが、水素に由来する主に 3123cm^{-1} の赤外線吸収と珪素に由来する 737m のスペクトル特徴は、これらのCVD合成ダイヤモンドに特有と思われる。

まとめ

ジェム&ジェモロジー 2003年冬号よりアポロ社製CVD合成ダイヤモンドについての論文を抜粋し紹介したが、アポロ社は今後生産量を拡大し、最大3ctの結晶の製造も計画されており、注目される場所である。

今回の論文の囲み記事にはHPHTプロセスCVD合成ダイヤモンドに関する記述もあり、是非とも一読頂きたい論文である。

今後もCVD合成ダイヤモンドの合成技術は進歩すると考えられ、特に宝石学ラボラトリーの関係者はこの種の宝石材の鑑別手法の開発を続ける必要がある。

ジェム&ジェモロジー 2004年春号にもCVD合成ダイヤモンドについての論文が掲載されているので次回以降も紹介していきたい。