

## 고압고온 처리된 보석용 다이아몬드의 감별 연구

송 오 성\*

서울시립대학교 신소재공학과

### Characterization of High Pressure-High Temperature Treated Gem Diamonds

Ohsung Song\*

Dept. of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Cheonnong-dong, Tongdaemun, Seoul 130-743, Korea

(Received June 12 2006 ; accepted September 10 2006)

#### Abstract

Diamonds have been widely employed as polishing media for precise machining and noble substrates for microelectronics. The recent development of the split sphere press has led to the enhancement of low quality natural diamonds. Synthesized and treated diamonds are sometimes traded deceptively as high quality natural diamonds because it is hard to distinguish among these diamonds with conventional gemological characterization method. Therefore, we need to develop a new identification method that is non-destructive, fast, and inexpensive. We proposed using new methods of UV fluorescence and X-ray Lang topography for checking the local HPHT stress field to distinguish these diamonds from natural ones. We observe unique differences in the local stress field images in treated diamonds using UV fluorescence and Lang topography characterization. Our result implies that our proposed methods may be appropriate for identification of the treated diamonds.

*Keywords : Natural diamond, Treated diamond, Lang topography, UV fluorescence*

## 1. 서 론

산업용도의 다이아몬드는 각종 기계류의 정밀 가공의 기본 연마제로써 사용되며 그 외 고강도 소재의 절삭재료, 가공재료로 쓰이고 최근에는 다이아몬드의 고강도와 고열전도도 광학적 특성을 이용한 IR센서, 방사능 센서 및 첨단 전자소자의 기판 등으로 산업적인 가치가 높은 전략소재이다<sup>1,2)</sup>.

또한 보석용 소재로써 다이아몬드는 여러 보석 중에서도 가장 환금적 가치가 우수하여 국가와 개인의 부를 축적할 수 있는 기능을 하여 산업적 용도 시장의 30% 정도가 보석용 시장일정도로 보석으로서의 비중이 크다.

보석으로서의 천연 다이아몬드는 남아프리카, 호주, 캐나다 등의 산지에서 생산되는 천연석으로서

내부 결함이 적어서 clarity가 우수할수록, color가 질소에 의한 갈색기가 없이 무색투명할수록, 전반사가 일어나도록 커팅이 우수할수록, 중량이 클수록 가치가 크게 증가한다. 특히 천연에서 채굴되는 대부분의 다이아몬드는 질소가 3,000 ppm 이상 포함된 갈색이 나는 다이아몬드로써 색이 없는 희소한 천연의 3%만이 보석용으로 사용되고 나머지는 산업용으로 사용된다<sup>3)</sup>.

이러한 보석용 다이아몬드의 희소성 때문에 기존 천연 다이아몬드 중 상대적으로 양이 많은 갈색의 천연다이아몬드를 색을 향상시켜 부가가치가 높은 색의 다이아몬드로 처리하는 기술의 개발이 계속되어 왔다.

비교적 최근의 대표적인 향상처리 기술로서 갈색의 저급한 천연 다이아몬드를 열을 이용하여 색을 무색 또는 팬시 컬러로 향상 처리시킨 보석용 처리 다이아몬드가 시장에 도입되었다. 다이아몬드 결정

\*Corresponding author. E-mail : songos@uos.ac.kr

내의 질소 원자의 배열을 고압고온(high pressure high temperature: HPHT)을 이용하여 재분포시켜 원래의 색깔을 변화시키는 이 기술은 기존의 합성기술훁보다 상대적으로 간편하여 고온 고압 장비만 있으면 누구라도 가능하여 미국의 벨라타에 다이아몬드와 한국의 Nouv International 등을 통해서 천연 보석용 다이아몬드의 60~80% 가적으로 이미 시장에 유통되고 있다<sup>4,5)</sup>.

특히 최근에는 Split-sphere라는 형식의 가정용 세탁기만한 소형, 경량 고온 고압 합성기가 개발되어 좁은 공간에서 경제적으로 고압고온 환경이 가능하게 되어 다이아몬드 상이 안정적인 2000°C, 60 Kbar 정도의 환경에서 단시간에 다이아몬드의 색상을 향상시키는 것이 가능하게 되었다<sup>6)</sup>.

이와 같이 Split sphere press에 의한 HPHT 보석용 다이아몬드를 중심으로 처리되거나 합성된 다이아몬드는 이미 시장에서 거래가 활성화되고 있으며 우리나라에서도 상당량이 유통되고 있는 실정이다.

그러나 이와 같이 고압고온 환경에서 처리된 다이아몬드는 기본적으로 천연 다이아몬드와 동일한 불리화학적 특성을 가지므로 유통 단계에서 처리 유무를 밝혀지 않고 유통되는 경우 기존의 보석학적 검사로는 구별될 수 없어서 소비자에게 피해를 입히고 궁극적으로 다이아몬드 보석 시장의 혼란을 초수 있는 문제가 발생하고 있다.

따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 기존의 보석학적인 구별 방법에 부가해서 비파괴적이고, 신속하고, 경제적으로 합성 및 처리 유무를 확인할 수 있는 방안의 개발이 필요하게 되었다.

본 연구에서는 이러한 문제의 해결을 위해서 기존의 광학현미경 및 편광기에 의한 확대검사법, 또 변조도의 비교를 비롯하여 새로이 형광분석법과 X-선 Lang 분석법을 이용하여 천연석으로부터 처리석을 용이하게 구별할 수 있는지를 확인하여 보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시료의 준비

표 1에 나타난 바와 같이 천연석, 처리석과 각각은 Type I과 Type II인 라운드브릴리언트 컷트와 테

이플 컷트를 가진 4개의 다이아몬드 시편을 준비하였다.

구매 시 역시도 테스트기를 사용하여 모두 다이아몬드임을 확인하였고 이들에 대하여 확대검사와 스펙트럼분석과 변조도 검사, 형광분석, X선 Lang 분석을 실시하였다.

### 2.2 확대분석

확대분석은 냉상의 보석 환경에서 쓰이는 60배까지 확대가 가능한 광학현미경을 이용하여 스펙트럼에서 잔류하는 내포물이나 처리나 합성 다이아몬드에서 보일 수 있는 흑연 스팟 등을 중점적으로 확인하였다. 확인된 특이사항은 현미경에 부착된 디지털카메라로 기록하였다.

그림 1과 같은 직교하는 1쌍의 폴라라이저를 써서 HPHT 처리 다이아몬드, 천연 다이아몬드의 편광에 대한 이미지를 디지털카메라로 기록하였다. 다이아몬드 시편의 하부로 부터 부과하여 지나는 광원은 만약 등방성 다이아몬드에 처리 공정 중에 발생한 잔류 스트레스에 의해 국부적인 이방성 스트레인 필드가 있다면 가시광선 대에서 보이도록 구성하였다.

편광기 없이 적은 기준 이미지에 대해서 두 편광기를 놓고 직교 상태로부터 30°씩 이동시키면서 보

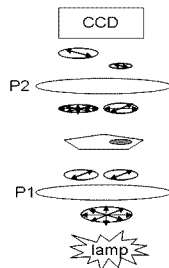


Fig. 1. Experimental setup with polarizers.

Table 1. Specimen description

	Number	Type	Cut	Carat Weight	Color	Maker
Natural	1	Type I a	R · B	0.30	brown tint	Nouv
	2	Type II a	table	0.30	brown	
Treated	3	Type I b	R · B	0.30	green yellow	
	4	Type II b	table	0.50	colorless	

석 시편의 이미지를 촬영하였다.

천연다이아몬드의 처리다이아몬드의 표면조도 차이를 확인하기 위해서 테이플면을 5×5 μm의 범위에서 Digital Instrument사의 AFM을 사용하여 표면조도를 측정하였다.

형광분석은 HPHT 처리, 항성 공정 시에 발생하는 다이아몬드 내부의 극부적 스트레스핀드를 확인하기 위해서 다이아몬드의 허부에서 256 nm(단파), 314 nm(장파)의 자외선을 비추면서 이때의 형광이미지를 각각 디지털카메라로 기록하여 각 다이아몬드에 붙어있는 형광이미지가 생기는지 확인하였다.

Lang topography란 비교적 일찍 단결정에 개발된 방안으로 최근에는 실리콘 기판의 스트레스 핀드의 시각화와 다이아몬드와 같은 단결정 보석의 극부적인 스트레스 상태에 대해 효과적으로 시각화하여 확인할 수 있는 방안으로서, 뒤에는 시편의 특징 면에 대해서 Bragg's law( $\lambda - 2d\sin\theta$ )를 만족하는 회절 조건에 대해 회절되는 빛의 정보를 거시적으로 시각화하는 방법이다. 만약 다이아몬드 내부에 회절 조건을 만족하지 못하는 극부적인 스트레스 영역이 있는 경우 주변부와 다른 컨트라스트로 시각화된다<sup>2)</sup>.

그림 2에 나타난 바와 같이 시편과 X선 소스스와 디텍터, 핀드를 배치시킨 후, 먼저 특징 면의 회절 조건을 찾는 단계와 두 번째로 이 조건에 대해 사진을 찍는 방안으로 구성된다.

라운드 브릴리언트형으로 커트된 보석용 다이아몬드의 경우는 기존의 평판형 실리콘 기판이나 다른 전자 재료의 기판과 달리 3차원적인 형상을 가지고 있어서 다이아몬드의 크라운부(거울을 기준으로 상부) 중 특히 테이플면을 기준으로 하였다. 대부분 천연 또는 항성 다이아몬드의 경우는 (100)면을 테이플로 가공하기 때문에 테이플면을 기준으로 하였고 이를 위해 평판형 샘플 홀더에 비정질 고무활흙을 이용하여 그림과 같이 고정시켰다. 한편 테이플 커트된 다이아몬드는 테이플면이 X선 입사광을 받을 수 있도록 하였다.

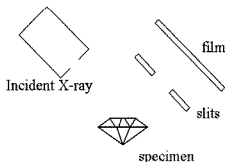


Fig. 2. Lang topography experimental setup.

가장 회절조건이 잘 나타나도록 특징 면에 대해 회절 조건을 찾는 단계는, DX-500 X선 회절기 모델의 장비를 써서 0.05°씩  $\theta$ -2 $\theta$  20°-80° 사이에서 스캔하여 나온과 같은 회절 피크를 얻었다. 측정이 용이한 면에서 나오는 2 $\theta$  - 45.4°(라운드브릴리언트 컷트)와 18°(테이플 컷트) 조건을 이용하여 실험을 구성하였고 detector 부분에 광광성 film을 위치시켜서 만약 Bragg 법칙을 만족하는 대부분의 회절 빛 외에 표면에 극부적인 스트레스 핀드가 있다면 필름부에 다른 컨트라스트로 시각화 되게 하였다.

사용된 X선 소스는 CuK $\alpha$ ( $\lambda - 1.54\text{\AA}$ )를 사용하였고 소스로부터 샘플의 거리는 60 cm로써 시편에 조사되는 X선 빛의 직경은 5 mm 정도로 별도의 장치 없이 약 20초의 X선 조사로써 필름에 전체 이미지가 기록되도록 하였다. 기록된 필름의 방사적인 현상, 인화와 같은 확대를 거쳐서 극부적인 스트레스 유무를 확인할 수 있었다.

### 3. 실험결과 및 토의

그림 3(a)-(d)에는 천연(#1, #2), HPHT 처리(#3, #4) 시편의 크라운부와 테이플부의 확대 이미지를 각각 나타내었다. 실험에 쓰인 다이아몬드의 란데리티 지수는 SI(Slightly Included)에서 I(Included)단인 만큼 확대 이미지에 대해서 내부까지 이어진 파괴결함인 페더(feather)가 보이기 하지만 방사적 처리석에서 쉽게 관찰되는 것으로 알려진 탄소잡이

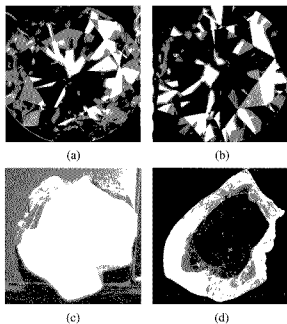


Fig. 3. Optical microscopy images of (a) Type I-Natural, (b) Type I-Treated, (c) Type II-Natural, (d) Type II-Treated diamonds.

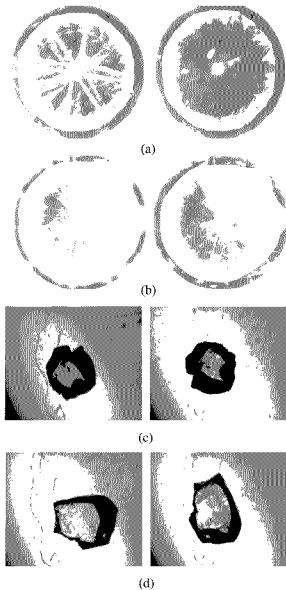


Fig. 4. Polarized optical microscopy images of (a) Type I-Natural, (b) Type I-Treated, (c) Type II-Natural, (d) Type II-Treated diamonds. Left ones are without polarizers.

나 페더에 잔류한 불순물은 관찰되지 않았다<sup>10)</sup>.

따라서 최근의 기술발달에 따라 1990년대에 확대 분석 시에 보이는 것으로 알려진 내부 탄소점과 금속잔류물의 유무로 처리석을 감별하는 것은 최근의 처리석에 대해서는 매우 어려운 일임을 알 수 있었다.

그림 4(a), (b)에는 각각 HPHT 처리 전과 후의 Type I 나이나몬드의 파벨리온부의 편광기 반응 이미지를 나타내었다. 결과에서 보듯이 먼저 라운드 브릴리언트형으로 커트된 type I 나이나몬드의 경우에는 90° 교차시킨 편광기에 의해 편광 전후에 이미지의 차이가 없음을 알 수 있다.

반면에 Type II 나이나몬드인 (c), (d)의 경우에는

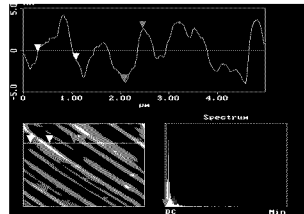


Fig. 5. Surface roughness of a diamond table by an atomic force microscope.

90° 교차시킨 편광기 이미지는 매우 확연한 모습을 보이고 있는데 (c)의 천연석인 경우에도 편광기를 통해서 페더와 표면결합인 불레비어 주변에 강한 스트레스에 의한 편광이미지가 있음을 보이고 있다. (d)의 HPHT 처리한 Type II의 경우에는 웨드형의 명확한 띠가 보이는데 이는 (c)의 에지와 표면결합부, 페더의 주변에 극부적으로 보이는 스트레스와 달리 전체 테이블을 가로지르는 웨드형으로 보이는 특징이 있었다.

따라서 처리석이 HPHT 공정에 의한 극부적인 스트레스인 웨드를 가진다는 가정은 Type I 나이나몬드에서는 가시광선 주파수 영역에서는 담겨되지 않은 매우 미세한 변형 정도라고 판단되며, Type II에서는 천연석에도 내포물이나 페더 주변부에 편광반응이 있어서 편광기의 반응 유무로 HPHT 처리를 추정하는 것은 매우 어렵다고 판단된다.

결론적으로 편광기를 이용한 확대 촬영은 HPHT 처리석을 감별하는데 결정적인 방안이 될 수 없었다.

그림 5에는 HPHT처리된 나이나몬드(#4)의 표면 조도를  $5 \times 5 \mu\text{m}$  범위에서 약  $5 \mu\text{m}$  길이의 선분성을 통하여 알아본 결과물의 예이다. 동일한 방법으로 처리전의 나이나몬드 테이블 면을 측정할 결과 모두 면에 따라 다르지만 root mean square 조도 범위가 0.466~1.246 nm 정도로 비슷하게 측정되었다. 따라서 처리 전후의 표면 조도를 측정하여 처리석을 감별하는 것은 불가능하였다.

그림 6(a)-(d)에는 Round Brilliant형으로 커트된 천연(#1), 처리(#3)과 양면이 폴리싱 된 테이블형태의 천연(#2), 처리(#4) 나이나몬드의 형광 이미지를 각각 나타내었다. (a), (b)는 파벨리온부에서의 형광 이미지로서 장파(315 nm)에 의한 이미지이다. (a)의 천연석이 비교적 균일한 동심원상의 이미지를 보이는데 비해서 (b)의 처리석의 경우 그림에 표시한 부

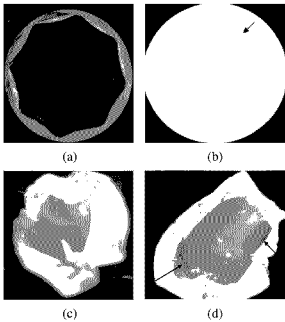


Fig. 6. UV Fluorescence images of (a) Type I-Natural, (b) Type I-Treated, (c) Type II-Natural, (d) Type II-Treated diamonds.

분과 같이 색이 다른 불균일 형광부가 명확히 나타난다.

(c), (d)는 각각 Type IIa와 Type IIb인 경우로서 (c)는 장파와 단파 모두에 대해서 천연석으로서 비교적 균일하게 시핀 전체에서 형광성이 나오는데 비해서, (d)의 처리석은 그림에 표시한 화살표와 같이 단파 및 장파에 대해 확인한 불균일 밴드가 나오고 있다. (d) 그림은 장파에 반응한 이미지만 단파에 대해서도 마찬가지로 동일하게 반응하였다. 따라서 테이블이 큰 커팅의 경우에는 Type II의 처리석으로 보석용 칼라리스인 경우 비교적 쉽게 HPHT 처리 유무를 확인하는 것이 가능하다고 판단된다.

이러한 형광성은 HPHT에 의해 특징변기나 특정 원소의 재분포가 불균일하게 일어나서 나타나는 스트레스에 의한 형광성의 불균일성을 시각화하는 것으로 DeBeer사가 개발한 Diamond Sure의 산출원리와 동일하며 이 기구제에 의해서도 합성 다이아몬드의 감별이 가능하다고 보고된 바 있다<sup>9)</sup>.

그러나 본 실험에서 확인한 바와 같이 테이블이 비교적 큰 보석용 다이아몬드가 아니거나 Type I에서는 천연석이라도 그림 (a)의 10시에서 12시 방향과 같이 어느 정도 불균일 형광성을 보일 수 있으므로 매우 명확한 정량화가 어려울을 알 수 있다.

따라서 형광분석에 의한 처리, 합성성의 분석은 불균일 스트레스부가 있는 것을 확인할 수 있는 경제적이고 신속한 감별방법은 될 수 있으나 완벽한

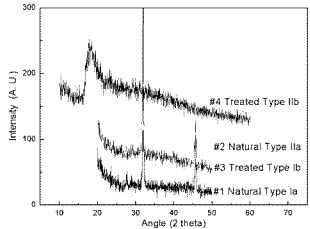


Fig. 7. X-ray rocking curves to find diffraction conditions.

천연과의 감별은 어렵다고 판단되었다.

그림 7에는 일단 각 시핀의 가장 적합한 회절조건을 찾기 위해 2 theta 각도를 10에서 60도까지 움직이면서 측정된 결과물이다. 라운드 브릴리언트 커팅을 한 1, 2 시핀은 변이 하나가 아니므로 크라운부의 여러 패킷에서 32°, 45°에서 회절조건이 만족되고 있으며 이 중 실험이 용이한 45도의 실험조건을 유지하여 이때의 회절이미지를 얻었다. 변이 하나인 테이블 커팅된 3, 4 시핀은 약 18도에서 회절 피크가 발생하였으며 (100) 변에 의한 피크라고 추정되었다. 불상의 보석용 다이아몬드는 벽계 파괴를 방지하기 위해서 약 5~10° 정도 변에 어긋나게 언마를 하므로 약간의 각도차이는 이러한 가공시의 오차에 의한 것이라고 판단되었다. 그러나 각 시핀의 가장 정확한 회절조건에 맞는 각도를 유지

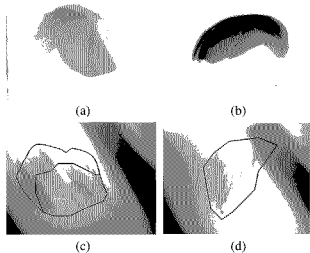


Fig. 8. Lang topography images of (a) Type I-Natural, (b) Type I-Treated, (c) Type II-Natural, (d) Type II-Treated diamonds.

하며 이미지를 얻을 수 있었다.

그림 8에는 앞서 설명한 실험조건을 유지한 Lang 검사법으로 확인한 천연(#1, 2), 처리(#3, 4)의  $2\theta = 18, 45^\circ$  조건에서 측정된 결과물을 확대한 이미지를 나타내었다.

먼저 Type I의 경우 (a)에 나타난 바와 같이 천연석이 균일한 크라운 부분을 보임에 비해서, (b)의 처리석은 명확하게 테이블면을 가로지르는 명확한 불균일 밴드를 보이고 있다. 확대된 2시 방향의 패킷에서는 전위로 보이는 미세 선들이 보이고 있다. 이러한 어두운 불균일대는 회절조건을 만족하는 주변부와는 다른 스트레스가 다른 불균일 부분이 투사된 것을 의미한다. Type II의 경우 (c)의 천연석이 테이블 면에서는 큰 차이가 없고 대부분의 불균일성이 에지부의 산란에 의해서 나타난 것에 비해서 (d)의 처리석은 테이블면 전반에 미세한 불균일 선들이 나타나고 있다. 따라서 Lang 이미지는 커닝이나 Type에 관계없이 HPHT 공정에 의한 극부적인 스트레인 필드를 시각화하는데 효과적이라고 판단되며, 보석용 다이아몬드를 비교적격이면서도 신속하게 천연석으로부터 처리석과 합성석을 감별할 수 있는 방법일 수 있음을 확인하였다.

## 4. 결 론

보석용 천연다이아몬드는 경제적인 비중 때문에 처리석과 합성석으로부터 쉽게 비파괴적이고 단시간에 경제적으로 감별할 수 있는 새로운 분석방안이 필요하였다. 기존의 편광기를 포함한 확대분석으로는 최근에 개발된 HPHT 공정에 의한 처리석을 감별할 수 없었다. 평광불균일성 검사는 신속하게 처리석을 구별할 수 있었으나 천연석에서도 미세한 불균일 형광성이 검출될 가능성이 있어서 완벽한 감별에는 불충분하였고 1차적인 감별 방안으로서 채택이 가능하였다. Lang 분석은 커닝형태와 Type에 관계없이 HPHT 처리석인 경우 천연석과 확연히 구분되는 불균일 스트레스대의 시각화가 매우

빠른 시간 내에 경제적으로 가능하여 천연석으로부터 처리석을 감별하는 효과적인 분석 방안이 될 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 학술진흥재단의 2005년 선도연구자 지원 사업(#D00415)으로 진행되었습니다. 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. L. S. Pan, *Diamond: Electronic Properties and Applications*, Kluwer Academic, Boston, (1995) 20-100.
2. R. M. Hazen, *The Diamond Makers*, Cambridge University Press, New York, (1999) 10-100.
3. G. E. Harlow, *The Nature of Diamonds*, American Museum of Natural History, Cambridge University Press, New York, (1998) 214-272.
4. H. Sumiya, S. Satoh, *High-pressure Synthesis of High-purity Diamond Crystal*, *Diamond and Related Materials*, 5 (1996) 1359-1365.
5. H. M. Strong, R. E. Tull, *Method and High Pressure Reaction Vessel for Quality Control of Diamond Growth on Diamond Seed*, US Patent 4,034,066 (1977).
6. R. Abbaschian, H. Zhu, C. Clarke, *High Pressure-high Temperature Growth of Diamond Crystals Using Split Sphere Apparatus*, *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 1916-1919.
7. A. R. Lang, *Some Bristol-Prague Explorations in X-ray Topography*, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 38 (2005) A1-A6.
8. J. I. Koivula, C. W. Fryer, *Identifying Gem-quality Synthetic Diamonds: An Update*, *Gem & Gemology*, 20(3) (1984) 146-158.
9. C. M. Welbourn, M. Cooper, P. M. Spear, *De Beers Natural Versus Synthetic Diamond Verification Instruments*, *Gem & Gemology*, 32(3) (1996) 156-169.