

# 고압고온 처리된 보석용 다이아몬드의 마이크로라만 분석에 의한 감별 연구

송오성<sup>1\*</sup>, 김종률<sup>1</sup>

## Identification of High Pressure-High Temperature Treated Gem Diamonds using a Micro-Raman Spectroscopy

Oh-Sung Song<sup>1\*</sup> and Jong-Ryul Kim<sup>1</sup>

**요 약** 다이아몬드는 산업적으로도 보석으로서도 경제적으로 매우 유용한 소재이다. 최근의 소형 고압고온 처리기의 발달로 저렴한 갈색의 보석용 천연다이아몬드를 쉽게 고부가가치의 보석인 무색 또는 팬시칼라의 다이아몬드로 향상시키는 처리기술이 가능하게 되었다. 이러한 처리 다이아몬드는 천연의 무색, 팬시칼라 다이아몬드와 물성이 동일하여 기존의 보석감정 방안으로는 구별이 어려워, 처리 다이아몬드를 경제적이고, 신속하고, 비파괴적으로 천연다이아몬드로부터 감별해 낼 필요성이 생겼다. 기존의 광학적인 확대분석으로는 천연석과 처리석의 감별이 불가능하였다. 마이크로 라만 분석기를 이용하여 다이아몬드의 고유피크가 고압고온 처리시의 잔류응력에 의해 이동되는 현상으로 처리석의 감별 가능성을 확인하였다. Type I 다이아몬드는 처리에 의해  $10^{-4}$  정도의 압축스트레인인, Type II는 인장 잔류 스트레인이 존재하였다. 따라서 적절한 처리전의 기준시료가 있다면 이러한 잔류응력을 확인하는 것이 가능하였다.

**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 cheap, fast, and non-destructive. We proposed using a new method of micro-Raman spectroscopy for checking the local HPHT residual stress to distinguish these diamonds from natural ones. We observe unique  $\sim 10^{-4}$  compressive and tensile strains at Type I and Type II diamonds after HPHT treatment. Our result implies that our proposed methods may be appropriate for identification of the treated diamonds with appropriate reference samples.

**Key words** : natural diamond, treated diamond, micro-Raman spectroscopy, Raman shift,  
High pressure-High temperature

### 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 기관 등으로 산업적인 가치가 높은

전략소재이다.[1,2]

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

이 논문은 학술진흥재단의 2005년 선도연구자 지원사업(#D00415)으로 연구되었음.

<sup>1</sup>서울시립대학교 신소재공학과

\*교신저자: 송오성(songos@uos.ac.kr)

3,000 ppm 이상 포함된 갈색이 나는 다이아몬드로써 색이 없는 희소한 천연의 3%만이 보석용으로 사용되고 나머지는 산업용으로 사용된다.[3]

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 처리다이아몬드가 시장에 도입되었다. 다이아몬드 결정내의 질소 원자의 배열을 고압고온 (high pressure high temperature: HPHT)을 이용하여 재분포시켜 원래의 갈색을 변화시키는 이 기술은 기존의 합성기술 보다 상대적으로 간편하여 고온 고압 장비만 있으면 누구라도 가능하여 미국의 벨라테어 다이아몬드와 한국의 Nouv International 등을 통해서 천연 보석용 다이아몬드의 60~80% 가격으로 이미 시장에 유통되고 있다.[4,5]

특히 최근에는 Split-sphere라는 형식의 가정용 세탁기 만한 소형, 경량 고온 고압 합성기가 개발되어 좁은 공간에서 경제적으로 고압고온 환경이 가능하게 되어 다이아몬드 상이 안정적인 2000℃, 60 Kbar 정도의 환경에서 단시간에 다이아몬드의 색상을 향상시키는 것이 가능하게 되었다.[6]

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

그러나 이와 같이 고압고온 환경에서 처리된 다이아몬드는 기본적으로 천연 다이아몬드와 동일한 물리화학적 특성을 가지므로 유통 단계에서 처리 유무를 밝히지 않고 유통되는 경우 기존의 보석학적인 검사로는 감별될 수 없어서 소비자에게 피해를 입히고 궁극적으로 다이아몬드 보석 시장의 혼란을 줄 수 있는 문제가 발생하고 있다.

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

이러한 배경에서 송오성 등은 X-ray Lang topography 기법과 UV조사를 통한 스트레스 필드에 의한 형광균일성을 확인하여 처리유무를 확인하는 것을 제안하였으나 아직 100%신뢰도를 가지고 감별이 진행될 수 있는 상황은 아닌 것으로 알려졌다.[7]

마이크로 라만 분석은 이미 박막형 CVD 합성다이아몬드 연구에서 그 효용성이 입증된 기소재로서 상기의

다이아몬드 감별 요건인 신속성과 경제성을 확보하고 있다. 본 연구에서는 마이크로 라만 분석기를 활용하여 벌크 크기의 보석용 다이아몬드에서 처리 유무에 따른 스펙트럼의 차이가 있는지 확인하여 보았다.

## 2. 실험방법

표 1에 나타난 바와 같이 비교를 위한 5개의 동일한 품질의 Type I 다이아몬드 천연석과 처리 전 천연석, 처리 후 처리석의 Type I과 Type II인 라운드브릴리언트 컷트와 테이블 컷트를 가진 4개의 다이아몬드 시편들을 준비하였다.

표 1. 실험시편 목록

	Number	Type	4C			
			Cut	Carat Weight	Color	Clarity
Natural	a	Type I a	R-B	0.30	colorless	F VS1
	b	Type I a	R-B	0.30	colorless	F VS1
	c	Type I a	R-B	0.30	colorless	F VS1
	d	Type I a	R-B	0.30	colorless	F VS1
	e	Type I a	R-B	0.30	colorless	F VS1
Natural	1	Type I a	R-B	0.30	brown tint	SI
	2	Type II a	table	0.45	brown	
Treated	3	Type I b	R-B	0.30	green yellow	SI
	4	Type II b	table	0.50	colorless	

Type I 다이아몬드는 질소가 불순물로 약 3000 ppm 정도 고용된 다이아몬드로 대부분의 천연 다이아몬드를 차지하고 있다. 이들 중 대부분은 질소가 칼라 센터 역할을 하여 갈색을 띠게하는 주요원인으로 색이 갈색을 많이 뿜수록 공업용으로 사용된다. Type II는 질소대신 보론이 주요 불순물로 다이아몬드에 고용된 다이아몬드로서 천연다이아몬드의 약 1% 정도를 차지하고 있다. Type II 다이아몬드는 자외선에 대해 415 nm의 특성 형광을 하므로 이를 UV-VIS-IR 광분석기로 확인하여 감별하였다.

구매 시 열전도 테스터기를 사용하여 모두 다이아몬드임을 확인하였고, 이들에 대하여 확대검사와 마이크로 라만 스펙트럼 분석을 실시하였다.

확대분석은 통상의 보석 감정에서 쓰이는 60배 까지 확대가 가능한 광학현미경을 이용하여 GIA 보석 감정 기준에 의한 표면부와 내포물의 검사를 실시하고 특히 처리석인 경우 HPHT 공정 중의 국부적으로 흑연화한 흑연 스팟과 잔류 스트레스에 의한 미세 크랙 등을 증점적으로 확인하였다. 확인된 특이사항은 현미경에 부착된 디지털

털카메라로 기록하였다.

라만효과란 1928년 인도의 물리학자인 Raman이 발견한 현상으로 특정한 시료표면에 입사된 빛이 비탄성적으로 약간 다른 파장으로 산란되는 현상이다. 라만 스펙트럼 진동수파수를 기준으로 라만진동모드가 관측된 상대적인 전이정도를 라만변위로  $cm^{-1}$ 로 표시한다. 본 실험에서는 632.817 nm의 레이저를 광원으로 하여 기준 파장보다 긴 영역의 stokes영역의 라만피크를 검출한 결과를 나타낸다.

통상의 천연다이아몬드는 고유의 1333  $cm^{-1}$ 에서 라만 피크가 나오는 것으로 알려져 있다.  $cm^{-1}$ 은 reciprocal wavenumber로서 에너지의 한 단위로써  $1 cm^{-1} = 11.963 J/mol = 1.24 \times 10^{-4} eV$ 로 환산할 수 있다.

Micro-Raman Spectrometer(Jobin Yvon사 Lab Ram HR model)을 사용하여 시료 표면에 Laser 초점을 맞추고 632.817 nm의 레이저가 시료에 입사하여 반사되어 나올 때의 에너지 손실을 측정하게 된다. [8]

통상의 일반적인 천연 다이아몬드의 라만라인을 1332  $cm^{-1}$ 이 많이 이용되고 있다. 본 실험에서는 KrAr레이저의 632.817 nm를 써서 천연다이아몬드의 테이블면을 레이저에 수직하게 위치시키고, 이 시료의 테이블면 표면에 레이저가  $\sim 2.0 \mu m$ 의 직경으로 측정기 맞도록 하였다. 라만 스펙트럼은 실온에서 반사모드로 컴퓨터에 의해 400~3000  $cm^{-1}$ 범위에서 기록되었다.

Ferreira 등[9]에 의하면 다이아몬드의 잔류스트레스와 스트레인을 메인피크의 위치 변화( $\Delta w_0$ )에 의해 식(1)로 표현된다.

$$\sigma \cong -0.345 \Delta w_0 GPa/cm^{-1} \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} \Delta w_0 = 7.97 \times 10^{-4} \Delta w_0/cm^{-1}$$

여기서  $E = 443 GPa$ 로 주어진다.

양(+)방향의 변위는 압축응력을 나타내고, 음(-)방향의 변위는 인장응력을 나타낸다.

대표적인 전자재료의 소재인 실리콘에서는  $\epsilon = -2.3 \times 10^{-3} \Delta w_0$  정도로 표현되는 것에 비해서 다이아몬드는 HPHT처리에도 잔류응력이 매우 미소하게 표현될 수 있다.[10]

### 3. 실험결과 및 토의

그림 1에는 기준시료로 채택된 품질이 비슷한 보석용 다이아몬드의 10배 확대 이미지와 40배 확대 이미지를 나타내었다. VS1(very slightly included) 급에서 보이는

내포물이나 패더는 없었고 다섯 개의 시료 모두 비슷한 정도의 내포물과 F칼라를 가지고 있었다.

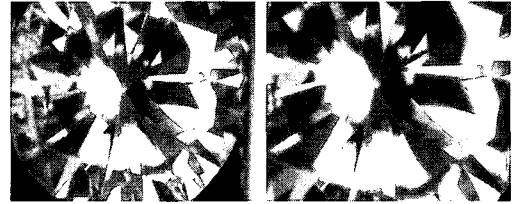


그림 1. Type I 다이아몬드의 광학현미경 이미지. (a) 10배 확대, (b) 40배 확대.

그림 2 (a)-(d)에는 천연(#1, #2), HPHT 처리(#3, #4) 시편의 크라운부와 테이블부의 확대 이미지를 각각 나타내었다. 실험에 쓰인 다이아몬드의 클라리티 지수는 SI(Slightly Included)에서 I(Included)급인 만큼 확대 이미지에 대해서 내부까지 이어진 파괴결함인 페더(feather)가 보이는 하지만 통상의 처리석에서 쉽게 관찰되는 것으로 알려진 탄소점이나 페더에 잔류한 불순물은 관찰되지 않았다. [11]

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

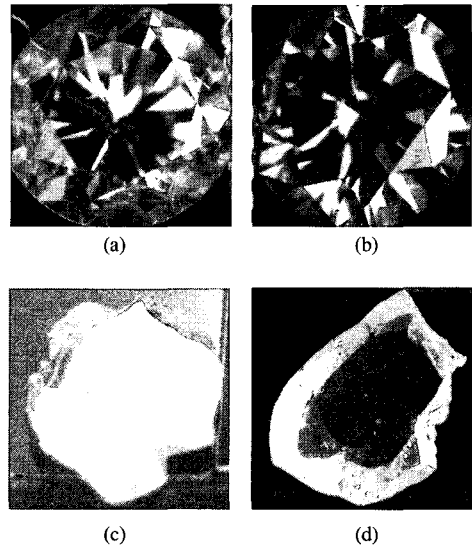


그림 2. 다이아몬드의 광학현미경 이미지. (a) Type I의 천연다이아몬드, (b) Type I의 HPHT 처리 다이아몬드, (c) Type II의 천연 다이아몬드, (d) Type II의 HPHT 처리 다이아몬드.

그림 3에는 기준자료로 쓰기위해서 준비한 5개의 type I 보석용 다이아몬드의 400~3000  $\text{cm}^{-1}$  범위의 마이크로 라만 스펙트럼을 나타내었다. (a)의 전범위에서 나타낸 스펙트럼을 보면 5개의 천연다이아몬드 시편 모두 재현성 있게 1333  $\text{cm}^{-1}$ 에서 고유피크가 나오고 있으며 1701 부근에서 미소한 2차 피크가 있음을 알 수 있다. (b)에는 이들의 스펙트럼을 확대하여 나타내었는데 모두 1333.053  $\text{cm}^{-1}$ 의 고유피크를 1331~1332를 많이 인용하고 있는데 본 실험장비의 calibration 문제일 수 있으나 나머지 실험도 동일하게 같은 공정조건으로 진행하였으므로 후속 다른 처리다이아몬드인 경우도 모두 같은 조건이라고 가정하였다. 따라서 비슷한 품질기준 4C(clarity, color, cut, carat weight)으로 VS/F/RB/0.30ct를 가진 다이아몬드는 1333.053  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크를 재현성 있게 보였다.

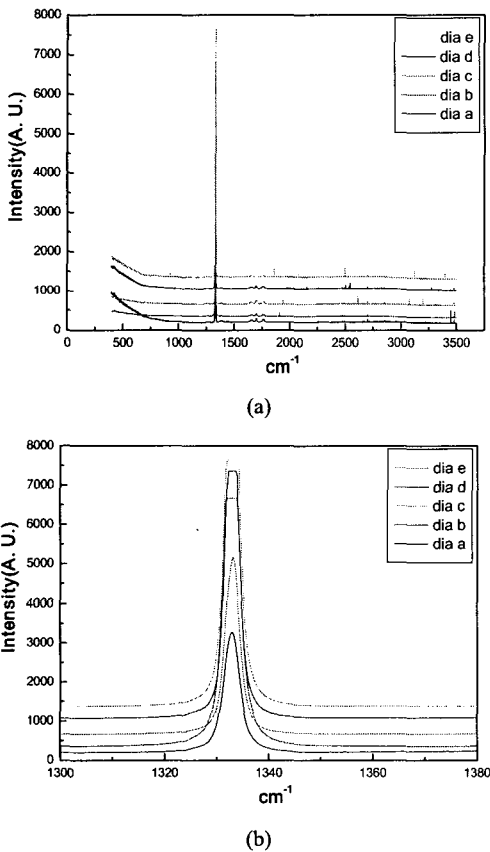


그림 3. 5개 Type I 보석용 다이아몬드의 마이크로 라만 스펙트럼 그래프. (a) 400-3500  $\text{cm}^{-1}$ , (b) 1300-1380  $\text{cm}^{-1}$ .

그림 4에는 질소가 3000 ppm이상 고용된 진한 tinted brown색을 가진 처리전의 다이아몬드와 이를 60

kbar-1800  $^{\circ}\text{C}$ 에서 HPHT처리하여 yellow-green색을 가지게 한 다이아몬드의 마이크로 라만 스펙트럼을 나타내었다. 1300~1350  $\text{cm}^{-1}$ 범위에서 고유피크의 미소한 변화가 있어서 약 +0.3  $\text{cm}^{-1}$ 의 변화가 확인되었다. 따라서 HPHT 처리후에 처리된 다이몬드를 식(1)에 의하면  $\sim 2.4 \times 10^{-4}$  정도의 압축잔류응력을 받고 있음을 나타낸다.

특이한 사실은 처리전의 질소가 함유되었던 시료가 약 1332.920  $\text{cm}^{-1}$ 을 보이고 있어서 앞서 보인 F급다이아몬드보다 비교하면 오히려 같은 천연임에도 불구하고 약간의 인장응력을 가지고 있다는 것을 의미하는데 이는 탄소보다 원자크기가 큰 질소가 다이아몬드 내에 고용되어 인장응력을 유발하다가 HPHT처리에 의해 압축잔류로 바뀔 수 있는 가능성을 의미한다. 1701  $\text{cm}^{-1}$ 부근의 2차 피크는 피크 브로드닝 때문에 정확한 변위를 확인할 수 없었다. 다이아몬드 CVD박막에서 많이 보고된 1550  $\text{cm}^{-1}$ 부분의 흑연피크와 다결정흑연의 D, G 피크인 1345, 1560  $\text{cm}^{-1}$ 을 관찰되지 않았다.

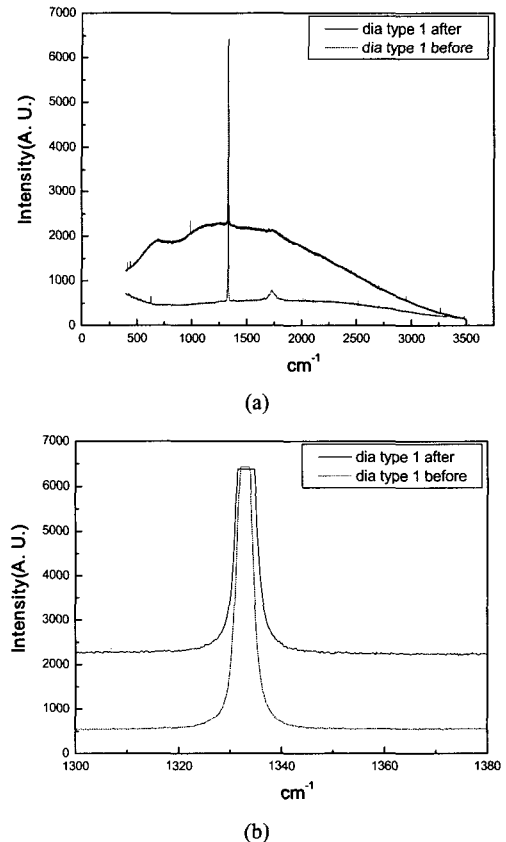


그림 4. TypeI 천연 다이아몬드와 HPHT 처리 다이아몬드의 마이크로 라만 스펙트럼 그래프. (a) 400-3500  $\text{cm}^{-1}$ , (b) 1300-1380  $\text{cm}^{-1}$ .

그림 5에는 Type II 다이아몬드의 라만스펙트럼을 나타내었다. 처리전후의 1333대의 고유 피크가 1333.506에서 1333.109로서 약  $-0.4 \text{ cm}^{-1}$ 의 이동이 일어나 처리 후에는 약  $+3.2 \times 10^{-5}$  정도의 인장스트레인을 가지고 있음을 나타낸다. 원래 C보다 작은 B가 들어가 있던 Type II 원석이 불순물이 적은 경우 보다 상대적으로 붕소주변에 압축잔류응력을 받고 있다가 HPHT처리에 의해서 붕소의 지배하는 열에 의해 오히려 인장잔류응력을 받을 수 있음을 의미한다.

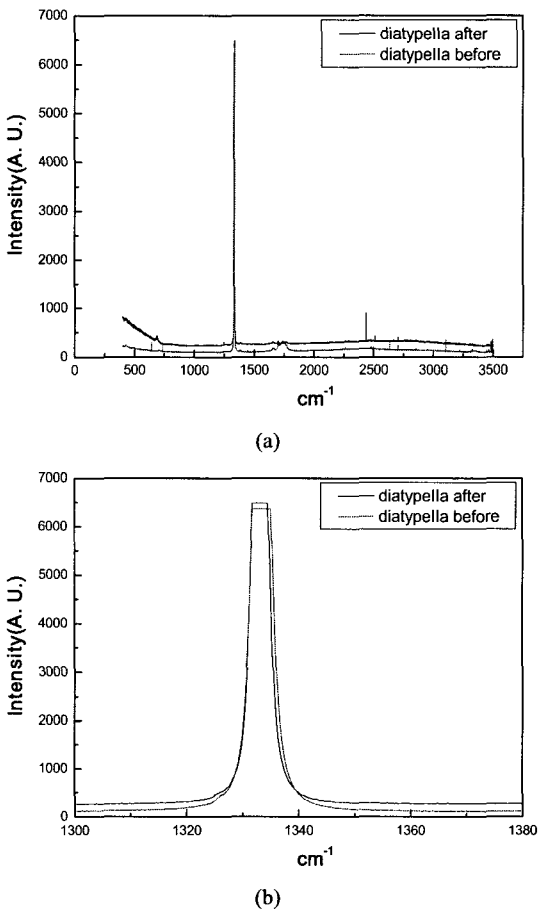


그림 5. Type II 천연 다이아몬드와 HPHT 처리 다이아몬드의 마이크로 라만 스펙트럼 그래프.  
(a) 400-3500  $\text{cm}^{-1}$ , (b) 1300-1380  $\text{cm}^{-1}$

이상에서 보인바와 같이 천연 다이아몬드에서 HPHT 처리에 의한 마이크로라만 스펙트럼의 고유피크의 범위로 잔류응력을 측정하는 것은 가능해 보인다. 그러나 이 방안이 확보되려면 HPHT처리 전의 기준시료에 대한 고유피크가 있어야 하며 처리된 후의 피크가 비처리 천연

석의 고유피크와 매우 비슷한 위치에서 보이므로 마이크로 라만에 의한 일차 고유피크가 절대적인 감별방안이 되기에는 어려운 현실적인 문제가 있었다.

그러나 보석용 벌크 다이아몬드에서도 CVD 박막다이아몬드나 실리콘 반도체의 고유피크의 변위로부터 잔류응력을 측정하는 것[12]이 가능하였으며 보석용 다이아몬드의 산지별, 색상별 기준 시료와 비교하면 매우 경제적으로 신속한 HPHT처리 유무의 감별이 가능하다고 기대되었다.

#### 4. 결론

최근의 보석용 HPHT 처리석의 감별을 위해서 마이크로 라만 분석을 실시하였다. HPHT 처리석은 기존의 일반적인 확대분석으로는 천연석으로부터 감별이 어려웠다. 보석용 천연 Type Ia에서는 다이아몬드 고유피크가 재현성 있게 1333  $\text{cm}^{-1}$ 에서 발견되었다. Type I 천연 갈색 다이아몬드는 처리후에 라만 스펙트럼의 고유피크의 이동으로부터  $-10^{-4}$  정도의 잔류 압축스트레인의 존재를 확인하였다. Type II 다이아몬드는 처리 후에  $10^{-5}$  정도의 잔류 인장스트레인이 남아있었다. 처리 전 유색다이아몬드의 산지별, 색상별 기준 라만 데이터가 있다면 HPHT 처리 후의 처리석의 경제적이면서 신속하고 비파괴적인 감별이 가능하다고 기대되었다.

#### 참고문헌

- [1] L. S. Pan, *Diamond: electronic properties and applications*, Kluwer Academic, Boston, 1995, pp20-100
- [2] R. M. Hazen, *The diamond makers*, Cambridge University Press, New York, 1999, pp10-100
- [3] G. E. Harlow, *The Nature of Diamonds*, American Museum of Natural History, Cambridge University Press, New York, 1998, pp214-272
- [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. Tuft, 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] O. Song, Characterization of High pressure-high temperature treated Gem Diamonds, Korean Inst. of Surface Engineering, in-press, (2006)
- [8] W. H. Weber and R. Merlin, Raman scattering in materials science, Springer New York (2000) pp55-106
- [9] N. G. Ferrerira, E. Abramof, E.J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, Residual stresses and crystalline quality of heavily boron-doped diamond films analysed by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction, Carbon 41 (2003) 1301-1308
- [10] Yilan Kang, Yu Qiu, Z. Lei, Ming Hu, An application of Raman spectroscopy on the measurement of residual stress in porous silicon, Optics and Lasers in Engineering 43 (2005) 847-855
- [11] J. I. Koivula and C. W. Fryer, Identifying gem-quality synthetic diamonds: an update, Gem & Gemology, Vol20, No3, (1984) pp146-158
- [12] F. M. Liu, J. H. Ye, B. Ren, Z. L. Yang, Y. Y. Liao, A. See, L. Chan, Z. Q. Tian, Raman spectroscopic studies of the formation processes of cobalt silicide thin films, Thin Solid Films 471 (2005) 257-263

---

송 오 성(Oh-Sung Song)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학과 (공학박사)
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

반도체 재료, 자성 재료, 보석재료

---

김 종 료(Jong-Ryul Kim)

[준회원]



- 2006년 2월 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2006년 8월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>

반도체 재료, 자성 재료, 보석재료