Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 27, No. 4 (2017) 149-153
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2017.27.4.149

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Recent trends of gem-quality colorless synthetic diamonds

Hyunmin Choi, Youngchool Kim and Jeongwon Seok*,†

Hanmi Gemological Institute & Laboratory (Hanmi Lab), Seoul 03138, Korea
**Department of Advanced Materials & Energy Engineering, Dongshin University, Naju 58245, Korea*

(Received June 14, 2017)
(Revised July 25, 2017)
(Accepted July 28, 2017)

Abstract Recently, significant amounts of gem-quality colorless HPHT synthetic melee diamond have produced for the jewelry industry. Consequently, there have been reports of cases of fraud in the world diamond business. For example, intentionally selling synthetic diamond as natural diamond or intentionally mixing a natural diamond parcel with a synthetic. As a result, the separation of natural from synthetic melee diamonds has become increasingly critical. At present, 10,000 cubic hinge presses are used for the production of synthetic diamond in China. From among these, reportedly 1,000 presses are used for gem-quality diamond production. One press can produce up to 10ct melee-size diamonds in 24 hours. Randomly occurring pinpoint or flux-metal inclusions are diagnostic identification clues. However, some synthetic diamonds require advanced laboratory method for identification. In order to ensure consumer confidence, it is essential to screen melees so as to distinguish all synthetic goods.

Key words Gem-quality, HPHT, CVD, Synthetic diamond, Melee-size, Colorless

보석용 무색 합성 다이아몬드의 최근 동향

최현민, 김영출, 석정원*,†

(주)한미보석감정원, 서울, 03138
*동신대학교 신소재에너지전공, 나주, 58245

(2017년 6월 14일 접수)
(2017년 7월 25일 심사완료)
(2017년 7월 28일 게재확정)

요 약 최근 많은 양의 보석용 무색 합성 멜리사이즈 다이아몬드가 주얼리 시장에 유입되고 있으며, 이로 인해 세계 곳곳에서 다이아몬드와 관련된 속임 건수가 보고되고 있다. 예를 들면, 의도적으로 합성 다이아몬드를 천연 다이아몬드라고 판매하거나 또는 의도적으로 천연 다이아몬드에 합성 다이아몬드를 섞어 판매하는 경우이다. 결론적으로, 천연 멜리사이즈 다이아몬드와 합성 멜리사이즈 다이아몬드의 구별이 그 어느 때보다도 더욱 중요한 상황이다. 현재 중국에서는 합성 다이아몬드를 생산할 수 있는 큐빅 프레스가 10,000기가 넘는다. 이 중 1,000기가 무색의 보석용으로 생산되고 있으며, 1기당 24시간을 기준으로 10캐럿의 합성 멜리 다이아몬드를 생산할 수 있다. 합성 다이아몬드는 때때로 핀포인트나 금속성 플럭스를 함유하는 특징을 가지지만, 감별을 위해서는 전문 감정원의 첨단 장비들이 요구된다. 소비자의 신뢰를 확보하기 위해서는 천연 다이아몬드로부터 모든 합성 다이아몬드는 구분되어야 한다.

1. 서 론

최근 국내에 유통되고 있는 멜리사이즈(melee-size, 일반적으로 0.1캐럿 미만의 작은 크기의 다이아몬드)의 천연 다이아몬드 중 다량이 합성 다이아몬드로 밝혀져 문제가 되고 있다[1]. 합성 다이아몬드에 대한 감별 이슈는 과거부터 종종 있어 왔지만, 근래 10여 년 동안의 합성 기술의 비약적인 발전은 천연 다이아몬드와 외관 및 물리적 특성이 거의 다르지 않은 고품질의 합성 다이아몬드의 대량 생산을 가능하게 하였다. 현재 시장에 유통되는 멜리사이즈 무색 합성 다이아몬드의 대부분은 HPHT (high pressure and high temperature: 고온고압) 방법으로 중국에서 생산되고 있다[2-4].

그러나, 합성 다이아몬드는 멜리사이즈 이외에도 다양한 크기로 존재한다. 현재 AOTC, Sumitomo, Chatam,

†Corresponding author
E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

www.kci.go.kr

Fig. 1. Many factory in China, are producing a large number of colorless HPHT synthetic melee diamond for the jewelry industry.

Gemesis(현재 IIa Technologies) 등의 회사에서 HPHT 방법으로 1~3캐럿의 보석용 합성 다이아몬드가 생산되고 있으며, 이 외에 중국, 독일, 러시아, 인도, 우크라이나, 미국, 대만 등의 알려지지 않은 곳에서도 HPHT 합성 무색 다이아몬드가 제조되고 있다. 러시아의 NDT (New Diamond Technology)는 HPHT 방법으로 2015년 3월 타입 IIa의 32.2캐럿 합성 무색 다이아몬드 원석을 만드는데 성공하였으며, 이 합성 원석은 미국 라스베가스 쇼에서 공개되면서 10.02ct의 E 컬러 VS1 등급(IGI report)으로 연마되었다[5].

HPHT 방법과는 다른 방법인 CVD(Chemical Vapor Deposition: 화학기상증착) 합성 다이아몬드는 현재 Scio Diamonds, Taidiam, Pure Grown Diamonds, Washington Diamonds 등의 회사에서 생산하고 있다. CVD 방법으로 제조된 합성 다이아몬드는 2000년대 초반 0.1~0.3캐럿 정도였으나 2013년에 이르러 1~2캐럿의 합성 다이아몬드가 등장하였으며 2014년에는 앞에서 언급된 구 Gemesis 회사에서 생산한 최대 3.04캐럿의 합성 다이아몬드가 시장에 출현하였다[5, 6]. 2016년 10월에는 GIA H.K. Lab에서 CVD 방법으로 성장한 5.19캐럿의 합성 다이아몬드가 의뢰되었음을 알렸다[7]. 성장 기술이 발달될수록 합성 다이아몬드의 크기는 앞으로도 계속 증가할 것이다. 그럼에도 천연 다이아몬드의 시장이 신뢰를 받을 수 있는 것은 큰 사이즈의 다이아몬드는 대부분 거래 과정에서 신뢰 있는 보석 전문 감정원에서 발급된 감정서를 첨부하기 때문이다.

최근, 전 세계에서 멜리사이즈 천연 다이아몬드 꾸러미에 합성 다이아몬드가 섞여 있다는 사례가 종종 보고되고 있다[8-11]. 큰 사이즈의 다이아몬드와는 달리 멜리사이즈 다이아몬드는 감별에 취약하다. 유통 마진이 적다는 이유로 보석 전문 감정원에 의뢰하는 것을 기피하기 때문이다. 본 연구에서는 합성 다이아몬드의 성장 기술과 현재 세계 시장에서 대량으로 유통되는 중국산 무색 멜리사이즈 합성 다이아몬드에 중점을 두어 합성 다이아몬드의 생산량, 분광학적 특징, 문제점과 그 대응방안에 대해 살펴보고자 한다.

2. 본 론

2.1. 합성 다이아몬드의 성장 기술

다이아몬드는 석탄이나 연필심으로 쓰는 흑연과 마찬가지로 탄소로 이루어진 물질이다. 단지 결정구조가 다를 뿐이다. 석탄은 탄소 원자들이 마구 흐트러져 있는 상태이고, 흑연은 정육각형으로 연결된 탄소 원자들이 비교적 느슨한 간격으로 층층이 쌓여 있다. 반면 다이아몬드는 탄소 원자 4개가 모인 정사면체가 상하좌우로 끊임없이 조밀하게 반복된 구조다. 지구 깊숙한 곳에서 용암이 뿜어져 나올 때 상상할 수 없는 높은 온도와 압력이 탄소 원자들을 다이아몬드 상태로 뭉치게 한다. 다

(a) Belt press (b) Bars press (c) Cubic press

Fig. 2. The different press types of equipment used for HPHT synthetic diamond production.

www.kci.go.kr

이아몬드 합성은 이런 자연과정을 모방한 것이다. 합성 다이아몬드를 만들기 위해서는 크게 두 가지 방식이 존재한다. HPHT 방법과 CVD 방법이다.

HPHT 합성 다이아몬드의 성장 조건은 1,350~1,600°C의 고온과 5~6 Gpa의 압력이다. 높은 압력을 위하여 벨트(Belt) 프레스, 바(Bars) 프레스, 큐빅(Cubic) 프레스라는 장치가 필요한데, 벨트는 압력을 조절하는 부분이 마치 허리에 두르는 벨트와 같다고 하여 붙여진 이름이다. Bars는 팔면체 형상으로서 압력을 조절하는 장치이며, 큐빅 프레스는 입방체 형상으로 압력을 조절하는 장치이다. 현재 중국에서는 큐빅 프레스를 이용하여 무색 멜리사이즈 합성 다이아몬드를 생산한다.

프레스 내부에 장착되는 흑연 도가니 안에 탄소의 공급을 위한 다이아몬드 분말과 니켈, 철, 코발트 등과 같은 금속 촉매제와 함께 아래 부분에 다이아몬드 종자 결정을 넣는다. 이러한 조합은 금속 촉매제 윗부분의 온도를 아래의 종자 결정 부분보다 높게 유지하기 위함이다. 위, 아래의 온도 차이는 탄소 원자가 좀 더 차가운 부분인 종자 결정으로 이동을 촉진시키며 합성 다이아몬드로 성장하게 한다. 금속 촉매제는 온도와 압력을 낮춰주는 역할을 하며, 사용하는 촉매제의 종류는 제조사마다 다르다.

한편, CVD 합성 다이아몬드는 2003년 이후로 눈부신 기술 성장을 보여 주었다. CVD 합성 다이아몬드는 HPHT 합성 다이아몬드와는 달리 탄소를 함유하고 있는 메탄(CH_4)가스와 수소(H_2)가스 속에서, 훨씬 낮은 압력(기압의 1/10 이하)과 700~1,300°C 온도에서 생성된다. 다이아몬드 챔버 내의 화학 반응기 속에 마이크로파를 흐르게 하여 고온 플라즈마가 생성되면, 수소와 메탄 가스분자들은 확산, 대류 등에 의해 분리된다. 이러한 화학 반응으로 인해 단결정 합성 다이아몬드의 엷은 막이 층을 이루며 다이아몬드 기판 위에 증착하게 된다.

2.2. 중국산 멜리사이즈 무색 합성 다이아몬드의 등장

지금까지 보석용 합성 다이아몬드 역사를 열거하면 중국산 합성 다이아몬드는 거의 언급되지 않았다. 생산되는 양은 세계 최고이지만 대부분 보석용이 아닌 공업용이었기 때문이다. 그러나 이제는 상황이 완전히 바뀌었다. 현재 전 세계에서 거래되고 있는 HPHT(고온고압) 방법으로 제조된 멜리사이즈 무색 합성 다이아몬드의 대부분이 2014년부터 중국에서 만들어지고 있다[2-4].

합성 다이아몬드 제조업체만 메이저급 10군데를 포함하여 600여 개에 이른다. 생산 거점으로 보자면 90 % 이상이 허난성(河南省)에 집중되어 있다[3]. 현재 중국에 합성 다이아몬드를 제조할 수 있는 프레스는 10,000대 정도로 파악된다. 이중 보석용 무색 합성 다이아몬드를 제조할 수 있는 프레스는 1,000대 정도이다[13].

2.3. 중국산 멜리사이즈 무색 합성 다이아몬드의 생산량

합성 다이아몬드 생산량은 HPHT 장치의 프레스 실린더 사이즈와 관련이 있다. 직경 650 mm의 실린더는 1시간에 180~200캐럿의 공업용 합성 다이아몬드를 생산할 수 있으며, 직경 700 mm의 실린더로는 280~300캐럿의 합성 다이아몬드를 제조할 수 있다. 현재 중국의 제조업체는 직경 500 mm와 650 mm의 실린더를 주로 사용하고 있으며, 최근에 직경 1000 mm 실린더까지 개발에 성공했다고 한다[12].

중국이 자체 개발한 HPHT 장치인 Cubic Press를 이용하여 만들어지는 무색 합성 다이아몬드 생산량은 장치 한대당 하루에 약 10캐럿 정도이다. 2014년부터 1~2 mm의 타입 IIa 보석용 무색 다이아몬드가 합성되기 시작했으며, 현재 3 mm 이하의 생산량은 매월 약 30만 캐럿에 이를 것으로 추정된다[12]. 생산 초기에는 1캐럿 당 60달러였던 것이 지금은 1캐럿 당 18달러까지 하락하였다. 이들 대부분은 인도로 수출되어 연마되고 있으며 소량만이 중국에서 연마된다.

2.4. 무색 합성 다이아몬드의 분광학적 특징

Fig. 3은 적외선 영역의 흡수 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 멜리사이즈 무색 합성 다이아몬드는 질소 성분이 거의 없고 미량의 붕소 성분이 존재하는 IIa 타입으로 드러났다. 2800 cm^{-1}에 존재하는 밴드는 붕소 원자의 전이가 원인이 되어 나타난다. 더불어 1332 cm^{-1}에서도 약한 피크가 존재하는데 이는 붕소 원자에 의한 격자진동으로 인해 나타나며, 2802 cm^{-1}의 밴드가 존재하는 경우 1332 cm^{-1} 밴드는 반드시 동반된다.

Table 1은 적외선 분광기를 이용하여 다이아몬드 타입

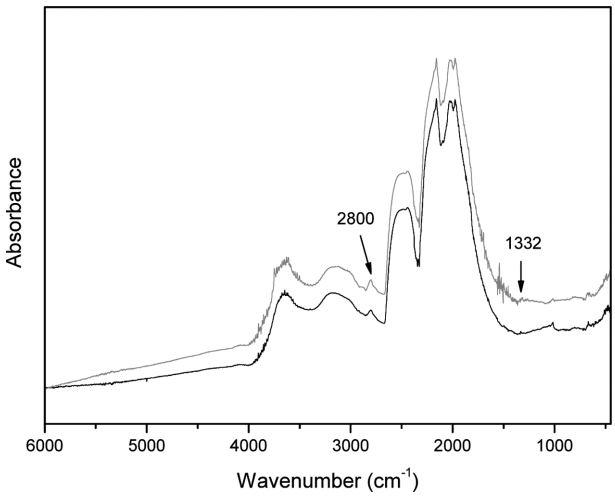

Fig. 3. Absorption spectra of melee-size synthetic colorless diamonds in the middle and near-infrared regions.

www.kci.go.kr

Table 1
This table illustrates the relative abundance of the natural colorless diamond types and two kinks of synthetic colorless diamonds. Most synthetic colorless diamonds are type IIa

Type	Natural	HPHT synthetic	CVD synthetic
Ia	Common	Rare	Rare
Ib	Rare	Rare	Rare
IIa	Rare	Available	Available
IIb	Rare	Rare	Rare

을 분류한 것이다. 멜리사이즈 무색 합성 다이아몬드는 대부분 극미량(< 1 ppb)의 붕소를 함유한 IIa 타입이다. 반면에 천연 무색 다이아몬드의 98 %는 Ia 타입이다. CVD 합성 다이아몬드도 대부분 IIa 타입이며, 성장 과정에서 사용되는 가스로 인해 약간의 갈색을 띠지만 성장 후 다시 열처리를 거치며 갈색을 제거한다.

일반적으로 HPHT 합성 다이아몬드는 무색 이외에도 다양한 색을 만들어 내는 것이 가능하다. 합성 다이아몬드는 대부분 질소 원자가 탄소 원자 사이에 고립되어 존재하는 타입 Ib이지만, 질소 원자가 다이아몬드 격자에 들어가는 것을 막거나, 의도적으로 붕소를 첨가하여 타입 IIa 또는 타입 IIb의 다이아몬드도 만들어 낼 수 있다. 질소 원자가 탄소 원자 사이에 고립되어 존재하는 타입 Ib 다이아몬드는 황색을, 탄소 원자로만 이루어진 타입 IIa 다이아몬드는 무색을, 붕소 원자가 탄소 원자 자리에 고립되어 존재하는 타입 IIb 다이아몬드는 청색을 나타낸다. 질소 원자와 붕소 원자의 양에 따라 나타나는 합성 다이아몬드의 색상 및 채도는 무척 다양하다.

Fig. 4는 514.5 nm(green laser)와 488 nm(blue laser)에서 여기된 에너지를 사용하여 얻어진 무색 합성 다이아몬드의 PL(photoluminescence) 스펙트럼이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 측정된 무색 합성 다이아몬드는 637 nm의 NV^-(a nitrogen atom adjacent to a vacancy) 센터와 함께 623.2 nm에서 코발트(Co)와 관련된 PL 특성이 발견된다. 이는 결정 성장을 위해 사용된 금속 촉매제와 관련이 있으며, 제조사에 따라 니켈(Ni)과 관련된 PL 특성이 883, 884.8 nm에서 나타나기도 한다.

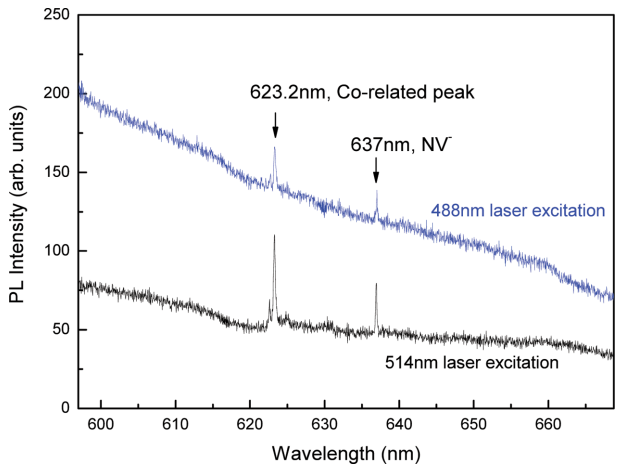

Fig. 4. In photoluminescence spectra of melee-size synthetic colorless diamonds collected, with 514.5 nm and 488 nm laser excitation at liquid-helium temperature.

2.5. 유통 과정에서 발생될 수 있는 문제점과 대응 방안

합성 다이아몬드를 합성 다이아몬드로 고지하지 않거나, 천연 다이아몬드에 섞어 팔고자 할 때, 천연에 합성이 섞여 있는 줄 모른 채 유통이 될 때 문제가 된다. 다행히도 업계에서는 전문 감정원과 관련기관, 단체 등에서 관련 세미나 등을 통해 합성 다이아몬드의 국내 유통 현황과 현장에서 응용할 수 있는 감별 기술 및 유통 과정에서 사용할 수 있는 간이 검사 방법에 대해 알리는 등 다양한 대책과 방법을 강구하고 있다. 합성 다이아몬드의 분광학적 특징은 적외선 분광기와 PL 분광기 특성 이외에, 자외선-가시광선 분광광도계와 자외선 형광 반응 및 형광 이미지 등을 통해서도 몇 가지 구분되는 특징을 도출해낼 수 있다. 다음에 소개되는 세 가지의 특징을 잘 활용하면 다이아몬드 거래 과정에서 천연 다이아몬드에 섞여 있는 무색 합성 다이아몬드를 선별해 내는데 매우 유용하게 사용될 수 있다.

첫째, 가시광선 영역의 N3 라인을 확인하는 것(HPHT, CVD 합성 다이아몬드에는 모두 N3 라인이 존재하지 않은 반면에, 천연 다이아몬드에서는 일부만 존재하지 않음). 따라서 N3 라인이 발견되면 천연 다이아몬드이다.

둘째, 자외선(UV) 단파장(254 nm)에서 투과 반응을 확인하는 것(대부분의 무색 HPHT, CVD 합성 다이아몬드는 자외선 단파에서 투과하는 반면에, 천연 다이아몬드는 일부만 투과함). 따라서 자외선 단파에서 투과하면 합성 다이아몬드 임을 의심할 수 있다.

셋째, 자외선 인광 반응을 확인하는 것(HPHT 무색 합성 다이아몬드는 결정 성장과정 중에 함유된 붕소 때문에 대부분 인광 반응이 있으나, 천연 무색 다이아몬드에서의 인광 반응 확률은 극히 낮음). 따라서 자외선에서 인광반응이 관찰되면 합성 다이아몬드임을 의심할 수 있다.

이 세 가지 방법이 완벽한 것은 아니지만 유통 과정에서 비교적 쉽게 응용이 가능한 방법이며, 이러한 원리를 응용한 간이감별기구를 이용하여 지속적으로 모니터링 한다면 천연 다이아몬드 시장의 질서를 지키는 데에는 일정한 역할을 할 수 있을 것이다.

3. 결 론

중국이 현재 보유한 합성 다이아몬드 생산 능력을 고

www.kci.go.kr

려할 때 앞으로 수량은 계속해서 증가할 것이고 합성 다이아몬드의 크기도 계속해서 커질 것으로 예상된다. 향후 합성 다이아몬드는 보석용뿐만 아니라 다양한 산업에서도 각광을 받을 것이다. 휴대폰용 마이크로 칩에서부터 우주 탐사 장비에 까지 활용하는 등 기술적인 혁명이 가능하다. 특히, 주얼리 산업에서 천연 다이아몬드는 희소가치와 환금성, 그리고 무엇보다도 '다이아몬드'라는 상징적인 신뢰를 바탕으로 형성된 시장이다. 공정한 거래를 통한 소비자의 신뢰와 합성 다이아몬드 시장의 형성을 위해 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드는 반드시 구분되어야 한다. 따라서 합성 다이아몬드가 어떻게 만들어지며, 어느 유통 경로를 따르는지, 감별은 어떻게 하며, 내재된 특징은 무엇인지, 시장 점유율은 어떠한 지를 이해하는 것은 다이아몬드 및 주얼리 산업에 있어서 천연 및 합성 산업이 어느 선까지 공존할 수 있는지를 분석하는데 있어서 매우 중요하다 할 수 있다. 나아가 합성 다이아몬드 시장의 형성은 궁극적으로 소비자의 선택의 폭이 넓어지는 계기가 될 수 있다. 이는 물론 정확한 감별, 신뢰할 수 있는 업체와의 투명한 거래, 거래 시 고지 및 명시, 감별서 표기와 같은 기본적인 명제가 반드시 전제되어야 할 것이다.

References

[1] H.M. Choi, "Hot issue: Synthetic diamond", Jewelry & Watch Magazine 267 (2017) 57.

[2] H.M. Choi, "Gem-quality colorless synthetic diamonds are in the marketplace", KACG spring conference (2017).

[3] L. Jianjun, "Brief talk on the founding, recent development and identification of synthetic diamond in China", AGIL Conference (2016).

[4] W. Wang and T. Moses, "Large colorless HPHT synthetic gem diamonds from China", Gems & Gemology 52 (2016) 101.

[5] H.M. Choi and Y.C. Kim, "Characteristics of gem-quality synthetic diamond from new diamond technology in Russia", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 25 (2015) 188.

[6] H.M. Choi and Y.C. Kim, "Spectroscopic properties of gem-quality CVD synthetic diamond", Journal of the Korean Gems and Jewelry 7 (2013) 173.

[7] B. Law and W. Wang, "CVD synthetic diamond over 5 carats identified by GIA", Gems & Gemology 52 (2016) 414.

[8] T. Poon, C. Lo and B. Law, "Mixing of natural diamonds with HPHT synthetic melee", Gems & Gemology 52 (2016) 416.

[9] W. Soonthorntantikul and P. Siritheerakul, "Near-colorless melee-sized HPHT synthetic diamonds identified in GIA laboratory", Gems & Gemology 51 (2015) 183.

[10] W. Wang, M. Altobelli, C. Dieck and R. Sheppard, "Screening of small yellow diamond melee for treatment and synthetics", Gems & Gemology 50 (2014) 293.

[11] S. Promwongnan, T. Leelawatanasuk and T. Lhuaamporn, "Lab updated CVD synthetic diamond identified in the GIT-GTL", The Australian Gemmologist 26 (2016) 27.

[12] X. Luo, Y. Xu and Y. Liu, "The development and key technological improvement of synthetic diamond in China", Powder Metallurgy Industry 26 (2016) 1.

[13] L. Jianjun, "HPHT diamond from Shangdong Province", China Gems (2016).

www.kci.go.kr