



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 447** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **В 44 В 7/00, Н 01 J 37/305**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 99128055/12, 22.05.1998
(24) Дата начала действия патента: 22.05.1998
(30) Приоритет: 23.05.1997 GB 9710738.7
24.12.1997 GB 9727365.0
(46) Дата публикации: 27.02.2003
(56) Ссылки: US 4425769 A, 17.01.1984. SU 711101 A, 28.01.1980. EP 0480394 A, 15.04.1992. US 4200506 A, 29.04.1980. US 4184079 A, 15.01.1980.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 23.12.1999
(86) Заявка РСТ: GB 98/01497 (22.05.1998)
(87) Публикация РСТ: WO 98/52774 (26.11.1998)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Г.Б. Егоровой

(71) Заявитель: ДЖЕРСАН ЭСТАБЛИШМЕНТ (LI)
(72) Изобретатель: СМИТ Джеймс Гордон Чартерс (GB), СТЬЮАР Эндрю Дейвид Гарри (GB)
(73) Патентообладатель: ДЖЕРСАН ЭСТАБЛИШМЕНТ (LI)
(74) Патентный поверенный: Егорова Галина Борисовна

(54) МАРКИРОВАНИЕ АЛМАЗА

(57) Маркирование алмаза для повышения качества алмаза осуществляют посредством

сфокусированного ионного пучка, в котором маркировка невидима невооруженным глазом. 7 с. и 37 з.п. ф-лы.

RU 2 199 447 C2

RU 2 199 447 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 447** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.⁷ **B 44 B 7/00, H 01 J 37/305**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99128055/12, 22.05.1998
(24) Effective date for property rights: 22.05.1998
(30) Priority: 23.05.1997 GB 9710738.7
24.12.1997 GB 9727365.0
(46) Date of publication: 27.02.2003
(85) Commencement of national phase: 23.12.1999
(86) PCT application:
GB 98/01497 (22.05.1998)
(87) PCT publication:
WO 98/52774 (26.11.1998)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. G.B. Egorovoj

(71) Applicant:
DZhERSAN EhSTABLISHMENT (LI)
(72) Inventor: SMIT Dzhejms Gordon Charters
(GB),
ST'JuAR Ehndrju Dejvid Garri (GB)
(73) Proprietor:
DZhERSAN EhSTABLISHMENT (LI)
(74) Representative:
Egorova Galina Borisovna

(54) **DIAMOND MARKING**

(57) Abstract:
FIELD: diamond marking. SUBSTANCE:
marking is accomplished by means of a

focused ion beam, in which the marking is
seen by a naked eye. EFFECT: enhanced
quality of diamond. 44 cl

RU
2 199 447
C2

RU
2 199 447
C2

Предыдущий уровень техники

Настоящее изобретение относится к способу маркирования поверхности алмаза или драгоценного камня. Маркировка может представлять собой любой маркировочный знак, но изобретение конкретно направлено на нанесение на алмаз или драгоценный камень информационного маркировочного знака, хотя изобретение не ограничивается такой маркировкой. Алмаз может быть, например, промышленно изготовленным алмазом, таким как в форме вытянутой проволоки или алмазного оптического элемента, хотя изобретение представляет особый интерес для маркирования ювелирных алмазов, например для нанесения маркировки, которая невидима невооруженным глазом или невидима глазом с помощью лупы с 10-кратным увеличением, когда маркировка может наноситься на отшлифованную грань драгоценного камня, не нарушая степень его чистоты или цвета. Когда используется лупа, то внешний вид оценивается по международным принятым параметрам для классификации чистоты, т. е. при использовании 10-кратной ахроматической, апланатической лупы при нормальном свете, причем белом диффузном свете, а не свете в виде пятна. Маркировка может использоваться для индивидуальной идентификации драгоценного камня с помощью порядкового номера или в виде знака сорта или качества. Обычно маркировка должна быть видна при подходящих увеличении и условиях обзора, и, будучи нанесенной на драгоценный камень, она не должна умалять стоимость или внешний вид камня и предпочтительно не должна давать чернение.

В W097/03846 дано подробное описание характера маркировок, которые могут быть нанесены, и описано нанесение маркировок путем облучения ювелирного алмаза излучением ультрафиолетового лазера с использованием проекционного шаблона. В патенте США 4 425 769 описано выполнение идентифицирующей маркировки на алмазе или другом драгоценном камне путем нанесения фоторезиста на поверхность, формирования контактной маски с помощью фотографического метода и травления драгоценного камня через эту маску путем катодной бомбардировки ионизированным газом, для обеспечения травления распылением. При травлении распылением плохо регулируется глубина нанесения маркировки и получается низкое разрешение.

Обычно желательнее выполнять маркировку с улучшенным разрешением и при меньшем времени, требующемся для нанесения этой маркировки, так чтобы, например, можно было наносить порядковые номера.

Изобретение

Согласно первому объекту настоящего изобретения поверхность алмаза или драгоценного камня маркируется с помощью сфокусированного ионного пучка, причем маркировка невидима невооруженным глазом. Изобретение распространяется на алмаз или драгоценный камень, на который нанесена маркировка предложенным в изобретении способом, и на устройство для осуществления этого способа.

Маркирование может быть выполнено

путем непосредственного "письма" на поверхности алмаза или драгоценного камня сфокусированным ионным пучком, т. е. в обычной терминологии - путем перемещения сфокусированного ионного пучка относительно драгоценного камня. Как правило, используются ионы галлия, но в альтернативных вариантах могут использоваться и другие подходящие ионы. За счет ограничения дозы облучения можно, по существу, исключить распыление атомов углерода, распыление, которое вызывает непосредственное удаление материала; это позволяет наносить маркировку с регулируемой глубиной и хорошим разрешением. При ограничении дозы облучения, но обеспечивая достаточную дозу, падающие ионы вызывают разупорядочение кристаллической решетки. В случае алмаза это приводит к превращению алмаза в графитовую структуру или другую неалмазную структуру, которая затем может быть очищена, например, используя кислоту или нитрат калия, растворенный в кислоте, для того чтобы оставить теневой маркировочный знак глубиной не менее 10 нм и/или не более 70 нм, более предпочтительно глубиной не менее 20 нм, и/или не более чем примерно 50 нм, обычно глубиной примерно 30 нм, без заметного почернения. В качестве альтернативы для кислотной очистки может быть использовано плазменное травление.

Однако в предпочтительном варианте разупорядоченный слой, полученный на алмазе или драгоценном камне с помощью ионного пучка, удаляется с помощью сильно окисляющего реагента, такого как расплавленный нитрат калия. Этот способ позволяет получать маркировку при более низких дозах облучения и поэтому - за меньшее время при заданном токе пучка. В альтернативном варианте для получения маркировочных знаков, которые имеют характерные особенности с более высоким разрешением, такие как дифракционные решетки, может использоваться пучок более слабой интенсивности, дающий меньший размер пятна.

Глубина разупорядочения решетки определяется пределом (проникновения) ионов. Для галлия с энергией 50 кэВ этот предел составляет приблизительно 30 нм. Минимальная доза облучения может быть $10^{13}/\text{см}^2$, но предпочтительно приблизительно $10^{14}/\text{см}^2 - 10^{15}/\text{см}^2$. Однако хорошая маркировка может быть нанесена и при довольно умеренных дозах, предпочтительная максимальная доза составляет приблизительно $10^{16}/\text{см}^2$ или даже вплоть до приблизительно $10^{17}/\text{см}^2$. Однако доза зависит от того, какие ионы используются и от их энергии (измеряемой в кэВ). Доза ионного пучка представляет собой полное число падающих ионов на единицу площади на поверхность образца во время выполнения маркирования. Ток пучка может быть приблизительно 1 нА, а энергия пучка не менее чем приблизительно 10 кэВ, или приблизительно 30 кэВ, и/или не более чем приблизительно 100 кэВ, или приблизительно 50 кэВ. Возможны и другие величины тока пучка - приблизительно 0,5 нА или приблизительно 0,1 нА.

Обнаружено, что, если глубину маркировки представить на графике в виде

зависимости от дозы ионного пучка для серий с различными энергиями пучка, то наблюдается увеличение глубины маркировки при увеличении энергии пучка. Параметры маркировки могут быть оптимизированы путем выбора из комбинаций доза/энергия значений, которые приводят к получению требующейся глубины маркировки.

Область, на которую наносится маркировка и/или окружающая ее область, может быть покрыта электропроводящим слоем, например золотом, до формирования маркировочного знака, так чтобы перед маркированием с помощью ионного пучка было обеспечено электрическое соединение для предотвращения накопления заряда. Толщина золота или другого покрытия изменяет зависимость глубины маркировки от энергии пучка и дозы, и, следовательно, она может выбираться так, чтобы оптимизировать выполняемую маркировку.

Могут быть использованы и другие подходящие способы для уменьшения накопления заряда. Один из способов заключается в том, что до формирования маркировочного знака маркируемую область облучают ионным пучком с низкой энергией, например, приблизительно от 3 до приблизительно до 10 кэВ, для того чтобы модифицировать поверхность алмаза и превратить ее в электропроводящую, причем обеспечивается электрическое соединение с этой областью. В предпочтительном варианте ионный пучок, используемый для маркирования, может быть использован вместе с устройством для нейтрализации заряда, таким как электронная пушка с широким пучком, такая, как описана в патенте США 4 639 301, для предотвращения накопления заряда на поверхности алмаза.

В соответствии со вторым объектом настоящего изобретения предлагается способ маркирования поверхности алмаза или драгоценного камня, включающий этапы: облучения, по меньшей мере, части упомянутого алмаза или драгоценного камня для формирования на нем поврежденного разупорядоченного слоя или разупорядоченного слоя кристаллической решетки и удаления упомянутого разупорядоченного слоя, используя окисляющий реагент.

Дополнительное преимущество второго объекта настоящего изобретения по сравнению с кислотной очисткой состоит в том, что не образуется никаких кислотных паров и, кроме того, не требуется избавляться от использованной кислоты, благодаря чему улучшается безопасность процесса, а также появляются выгоды экономические и экологические.

Окисляющий реагент предпочтительно представляет собой расплавленный нитрат калия. Алмаз или драгоценный камень предпочтительно покрывается нитратом калия и нагревается до температуры приблизительно 380-550 °С в течение от нескольких минут до нескольких часов, предпочтительно приблизительно в течение одного часа.

Однако другие подходящие сильные окисляющие реагенты включают расплавленные соединения, такие как соли щелочных металлов. Подходящие соединения могут быть в виде X_nY_m , где в

качестве группы X может быть $Li^+ Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ или другие катионы, а в качестве группы Y может быть $OH^-, NO_3^-, O_2^{2-}, O^{2-}, CO_3^{2-}$ или другой анион; для сохранения баланса по электрическому заряду могут быть использованы целые числа n и m. Могут использоваться смеси соединений. Также могут присутствовать воздух или другие кислородсодержащие соединения.

Использование таких окисляющих реагентов для удаления разупорядоченного слоя позволяет выполнять маркировку с требующейся глубиной при использовании относительно низких доз ионов.

В предпочтительном варианте алмаз или драгоценный камень облучается ионным пучком, как в первом объекте настоящего изобретения, а наиболее предпочтительно облучается пучком ионов галлия. Предпочтительный вариант способа по второму объекту приводит к тому, что процесс осуществляется очень эффективно, причем каждый падающий ион галлия в конечном счете приводит к удалению приблизительно 2,700 атомов углерода. В большинстве других материалов, отличных от алмаза, эта цифра будет приблизительно 1-10.

Именно это свойство алмаза позволяет получать относительно большие структуры, такие как буквенно-цифровые знаки, покрывающие площадь 0,43 мм на 0,16 мм за довольно небольшое время, приблизительно 10 секунд.

Способы, предложенные в настоящем изобретении, также могут использоваться для маркирования поверхности искусственных драгоценных камней, таких как драгоценные камни из карбида кремния, описанные в W097/09470.

Пример

Ювелирный алмаз устанавливается на подходящем держателе, и его грань покрывается слоем золота. Образец помещается в вакуумированную камеру, оснащенную источником сфокусированного ионного пучка, таким как источник, изготавливаемый FEI или Micrion, причем держатель обеспечивает электрическое соединение со слоем золота для предотвращения накопления заряда на поверхности алмаза. Используя сфокусированный пучок при растровой развертке или аналогичной развертке пучка, например, с помощью электростатического отклонения пучка (в альтернативном варианте может перемещаться алмаз, но это менее практично), маркировочный знак "прописывается" на алмазной грани, доза ионного облучения 10^{15} - 10^{16} /см², при этом используется галлиевый ионный источник с током пучка 1 нА и энергией пучка 30-50 кэВ. Образец вынимается из вакуумной камеры и подвергается кислотной очистке для удаления разупорядоченного слоя и слоя золота. Получается теньевая маркировка обычно глубиной примерно 30 нм без заметного почернения.

Настоящее изобретение описано на конкретном примере, но в рамках изобретения могут быть выполнены различные модификации, которые являются эквивалентными описанным признакам.

Формула изобретения:

1. Способ маркирования поверхности

драгоценного камня, включающий формирование маркировочного знака с помощью сфокусированного ионного пучка, в котором маркировка невидима невооруженным глазом.

2. Способ маркирования поверхности драгоценного камня, включающий формирование маркировочного знака с помощью сфокусированного ионного пучка, причем, по существу, без распыления, в котором маркировка невидима невооруженным глазом.

3. Способ маркирования поверхности алмаза, включающий формирование маркировочного знака с помощью сфокусированного ионного пучка, в котором маркировка невидима невооруженным глазом.

4. Способ маркирования поверхности алмаза, включающий формирование маркировочного знака с помощью сфокусированного ионного пучка, причем, по существу, без распыления, в котором маркировка невидима невооруженным глазом.

5. Способ по п.1 или 2, в котором драгоценный камень представляет собой драгоценный камень из карбида кремния.

6. Способ маркирования поверхности драгоценного камня, включающий этапы облучения, по меньшей мере, части упомянутого драгоценного камня для образования на нем разупорядоченного слоя и удаления упомянутого разупорядоченного слоя, используя окисляющий реагент.

7. Способ по п.6, в котором драгоценный камень представляет собой драгоценный камень из карбида кремния.

8. Способ маркирования поверхности алмаза, включающий этапы облучения, по меньшей мере, части алмаза для образования на нем разупорядоченного слоя и удаления упомянутого разупорядоченного слоя, используя окисляющий реагент.

9. Способ по любому из пп.6-8, в котором драгоценный камень или алмаз облучают, используя ионный пучок.

10. Способ по п.9, в котором драгоценный камень или алмаз облучают, используя сфокусированный ионный пучок.

11. Способ по п.9, в котором драгоценный камень или алмаз облучают, используя сфокусированный ионный пучок, причем, по существу, без распыления.

12. Способ по любому из пп.1-5, в котором поверхности драгоценного камня или алмаза облучают с помощью упомянутого сфокусированного ионного пучка для образования на нем разупорядоченного слоя, а упомянутый разупорядоченный слой удаляют, используя окисляющий реагент.

13. Способ по любому из пп.6-12, в котором окисляющий реагент представляет собой, по меньшей мере, одно соединение формулы X_nY_m , где группа X - Li^+ , Ma^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ или другой катион, а группа Y - OH^- , NO_3^- , O_2^{2-} , O^{2-} , CO_3^{2-} или другой анион; целые числа n и m используются для поддержания баланса зарядов.

14. Способ по любому из пп.6-12, в котором окисляющий реагент представляет собой нитрат калия.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, включающий этапы облучения, по меньшей мере, части драгоценного камня или алмаза ионным пучком для образования на нем разупорядоченного слоя и удаления

упомянутого разупорядоченного слоя, по существу, покрывая разупорядоченный слой расплавленным нитратом калия.

16. Способ по любому из пп.1-5, в котором поверхность драгоценного камня или алмаза облучают с помощью упомянутого сфокусированного ионного пучка для образования на нем разупорядоченного слоя, а упомянутый разупорядоченный слой удаляют, используя кислоту.

17. Способ по любому из пп.6-12, в котором упомянутый разупорядоченный слой удаляют, используя окисляющий реагент, растворенный в кислоте.

18. Способ по п.17, в котором упомянутый разупорядоченный слой удаляют, используя нитрат калия, растворенный в кислоте.

19. Способ по любому из пп.1-5, 9-18, включающий покрытие упомянутой поверхности электропроводящим слоем до операции формирования маркировочного знака.

20. Способ по п.19, в котором слой представляет собой слой золота.

21. Способ по любому из пп.1-5, 9-18, в котором область, на которую наносится маркировка, облучают пучком ионов с низкой энергией до формирования маркировочного знака для того, чтобы модифицировать поверхность алмаза так, чтобы она стала электропроводящей.

22. Способ по пп.1-5, 9-18, в котором маркируемая область одновременно облучается с использованием устройства для нейтрализации электрического заряда.

23. Способ по любому из пп. 1-5, 9-22, в котором маркировочный знак формируется при дозе облучения не более чем примерно $10^{17}/\text{см}^2$.

24. Способ по п.23, в котором маркировка формируется при дозе облучения не более чем примерно $10^{16}/\text{см}^2$.

25. Способ по п.23, в котором маркировка формируется при дозе облучения не более чем примерно $10^{15}/\text{см}^2$.

26. Способ по п.23, в котором маркировка формируется при дозе облучения не менее чем примерно $10^{14}/\text{см}^2$.

27. Способ по п.23, в котором маркировка формируется при дозе облучения не менее чем примерно $10^{13}/\text{см}^2$.

28. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором маркировка формируется при дозе облучения не менее чем примерно $10^{15}/\text{см}^2$.

29. Способ по п.28, в котором глубина маркировки составляет не менее чем 10 нм.

30. Способ по п.28, в котором глубина маркировки составляет не менее чем примерно 20 нм.

31. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором глубина маркировки составляет не более чем примерно 100 нм.

32. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором глубина маркировки составляет не более чем около 70 нм.

33. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором глубина маркировки составляет не более чем примерно 50 нм.

34. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором глубина маркировки составляет не более чем примерно 30 нм.

35. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором маркировка содержит

знаки, высота которых составляет примерно 50 мкм.

36. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором маркировка содержит линии шириной примерно 2 - 3 мкм.

37. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором маркировка содержит линии, для которых соотношение ширины и глубины больше, чем примерно 20:1.

38. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором маркировка представляет собой информационную маркировку.

39. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором маркировка невидима глазом при использовании лупы с 10-кратным увеличением.

40. Способ по любому из пп. 6-11, 12, 14, 17 и 18, в котором маркировка невидима невооруженным глазом.

41. Способ по любому из предыдущих

пунктов, в котором сфокусированный полный пучок перемещается относительно драгоценного камня, тем самым осуществляя запись на драгоценном камне.

5 42. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором маркировка наносится на отшлифованную грань драгоценного камня или алмаза.

43. Способ по одному из пп.3, 4, 8-12, отличающийся тем, что алмаз является ювелирным алмазом.

10 44. Драгоценный камень или алмаз, на который нанесена маркировка с помощью способа по любому из предыдущих пунктов.

Приоритеты по пунктам:

15 23.05.1997 по пп.1-4, 9-11, 16, 19-24, 28-31, 33-44;

24.12.1997 по пп.6, 8, 12-15, 17, 18, 25-27;

22.05.1998 по пп.5, 7, 32.

20

25

30

35

40

45

50

55

60