



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 161 093⁽¹³⁾ C2

(51) МПК⁷ В 44 В 7/00, В 23 К 26/00, В 28 D 5/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98102782/12, 17.07.1996

(24) Дата начала действия патента: 17.07.1996

(30) Приоритет: 17.07.1995 GB 9514558.7

(46) Дата публикации: 27.12.2000

(56) Ссылки: US 5149938 A, 22.09.1992. US 5410125 A, 25.04.1995. US 5334280 A, 02.08.1994. SU 1827336 A1, 15.07.1993.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 17.02.1998

(86) Заявка РСТ:
GB 96/01712 (17.07.1996)

(87) Публикация РСТ:
WO 97/03846 (06.02.1997)

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25,
стр.3, ООО "Городиский и Партнеры",
Емельянову Е.И.

(71) Заявитель:
ДЖЕРСАН ЭСТАБЛИШМЕНТ (LI)

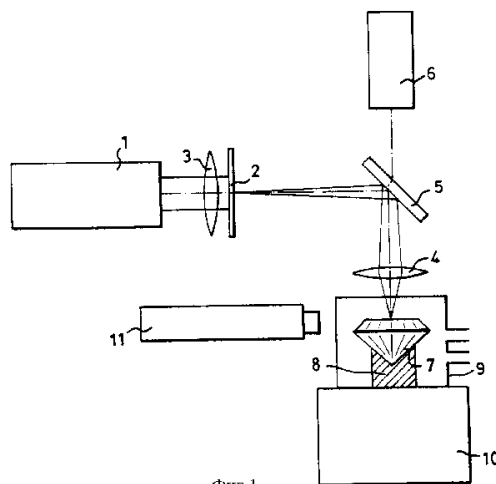
(72) Изобретатель: Джеймс Гордон Чартерс СМИТ
(GB),
Мартин КУПЕР (GB)

(73) Патентообладатель:
ДЖЕРСАН ЭСТАБЛИШМЕНТ (LI)

(54) СПОСОБ МАРКИРОВКИ БРИЛЛИАНТОВ

(57)

Предназначено для использования в ювелирной промышленности. На грань алмазного драгоценного камня наносят информационное клеймо, не видимое невооруженным глазом, путем облучения ультрафиолетовым лазером, имеющим длину волны короче 400 нм, совместно с маской для облучения поверхности камня потоком меньшим, чем 3 Дж/см² на импульс. Облучаемую область подвергают воздействию не менее чем 100 импульсов в присутствии реагента, который взаимодействует с алмазом и вызывает образование клейма. Обеспечивается образование клейма без существенного затемнения и снижения степени чистоты алмаза. 6 с. и 14 з.п.ф-лы, 3 ил.



Фиг.1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 161 093** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 44 B 7/00, B 23 K 26/00, B 28 D 5/00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

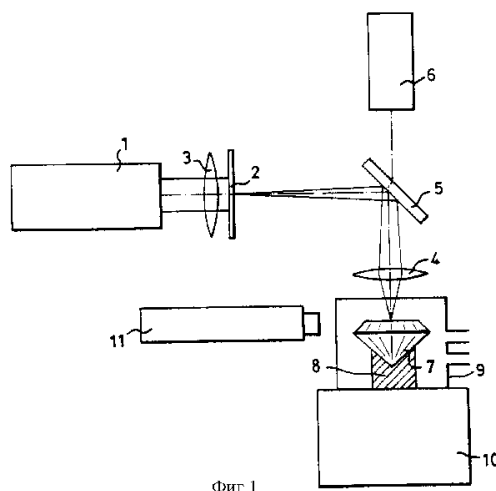
(21), (22) Application: **98102782/12, 17.07.1996**
(24) Effective date for property rights: **17.07.1996**
(30) Priority: **17.07.1995 GB 9514558.7**
(46) Date of publication: **27.12.2000**
(85) Commencement of national phase: **17.02.1998**
(86) PCT application:
GB 96/01712 (17.07.1996)
(87) PCT publication:
WO 97/03846 (06.02.1997)
(98) Mail address:
**129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery",
Emel'janovu E.I.**

(71) Applicant:
DZhERSAN EhSTABLISHMENT (LI)
(72) Inventor: **Dzhejms Gordon Charters SMIT
(GB),
Martin KUPER (GB)**
(73) Proprietor:
DZhERSAN EhSTABLISHMENT (LI)

(54) **METHOD FOR MARKING OF DIAMONDS**

(57) Abstract:

FIELD: jewelry industry. SUBSTANCE: an identification stamp is applied onto the facet of the diamond precious stone, the stamp is invisible by a naked eye, it is applied by irradiation by ultraviolet laser, having a wavelength shorter than 400 nm, jointly with a mask for irradiation of the stone surface by a flux lesser than 3 J/sq.cm per pulse. The area to be irradiated is subjected to the influence of at least 100 pulses in the presence of a reagent, which interacts with the diamond and causes formation of the stamp. The stamp is formed without essential darkening and reduction of the degree of diamond finish. EFFECT: enhanced quality. 20 cl, 3 dwg, 2 ex



Фиг.1

Настоящее изобретение относится к способу нанесения на шлифованную грань алмазного драгоценного камня информационного клейма, невидимого для невооруженного глаза, включающему в себя использование ультрафиолетового излучения или иного излучения для облучения поверхности соответствующей части алмаза. "Невидимый для невооруженного глаза" означает невидимый для (невооруженного) глаза эксперта или опытного сортировщика (оценщика) алмазов. Информационное клеймо (которое можно назвать штампом) может служить для алмаза идентификационным знаком, но не идентификатором отдельного алмаза и в общем случае могло бы нести другую информацию, подобно знаку качества или торговому ярлыку. Стандартно, информационное клеймо будет сложным знаком, а не просто точкой.

Подобные информационные клейма рассмотрены в патенте США N 5410125, со столбца 1, строки 40 по столбец 2, строку 2, однако технология нанесения на алмазы информационных клейм рассматривается также в патентах США N 4392476, 4467172, 5149938 и 5334280, подобная технология рассматривается в патенте США N 4912298 в отношении очковых линз. В EP 0567129, патенте США N 4478677, WO 90/03661, статье Гейса в Appl. Phis. Lett. 55(22), страницы 2295-2297, в статье Харано в Advances in New Diamond Science and Technology, MYU Токио 1994, страницы 497-500, в статье Ротшильда в J. Vac.Sci. Technol. B4 (1); янв. /фев. 1986, страницы 310-314, в статье Ротшильда в Proceedings of the SPIE, 1986, том 633, Optical Microlithography V (1986), страницы 51-57, в статье Серцела в Lasers & Opttronics, сентябрь 1988, страницы 69-72 и в статье Серцела в Proceedings of the SPIE, том 998, страницы 76-83 рассматривается подобная технология.

Сравнительно недавно опубликованы статьи по взаимодействию хорошего качества алмазов с интенсивным импульсным ультрафиолетовым излучением подобным тому, которое генерируется эксимерными лазерами. Если говорить об алмазах, то в большинстве статей речь идет о поликристаллических алмазных или "алмазоподобных" пленках, выращенных путем химического парового напыления (ХПН), ХПН-вещества часто бывают низкого оптического качества и могут содержать существенное количество углерода, связанного в графитоподобной (sp^2) конфигурации, а не в чисто алмазной (sp^3) конфигурации. Вследствие различия в структуре эти ХПН-вещества вряд ли будут взаимодействовать с ультрафиолетовым излучением таким же образом, как вещество высококачественного алмаза.

Желательно иметь возможность наносить информационное клеймо таким способом, который не является сложным, который дает устойчивые результаты, который не занимает слишком много времени, который приводит к минимальному загрязнению и исключает всякую опасность повреждения алмаза; желательно также наносить как можно менее заметное клеймо, которое, однако, при соответствующем увеличении и условиях наблюдения было бы различимо и читаемо,

иначе говоря, идентифицируемо.

Сущность изобретения

Согласно предлагаемому способу, информационное клеймо, не видимое невооруженным глазом, наносится на отшлифованную грань алмазного драгоценного камня посредством облучения соответствующей части поверхности грани излучением с длиной волны меньше, чем примерно 400 нм, в присутствии реагента, который реагирует с облученной частью поверхности грани и приводит к образованию клейма, причем поток излучения ниже уровня, при котором в образуемом клейме присутствует существенное затемнение, иначе говоря, ниже уровня, при котором образуемое клеймо снижает степень чистоты алмаза, иначе говоря, ниже порога абляции алмаза.

Изобретение также обеспечивает маркировку данным способом драгоценных камней, имеющих отшлифованную грань, и аппаратуру для осуществления данного способа, состоящую из: средства для установки алмазного драгоценного камня; источника излучения и оптической установки, приспособленной для облучения поверхности шлифованной грани драгоценного камня импульсным излучением с длиной волны меньше, чем примерно 400 нм, с потоком в области облучения не больше чем примерно 3 Дж/см² на импульс и числом импульсов, падающих на область облучения не меньше чем примерно 100; а также средства обеспечения присутствия в области облучения реагента, который вступает в реакцию с облучаемой частью поверхности грани и вызывает образование клейма без существенного затемнения в создаваемом клейме. В изобретенном способе подходящие условия травления создаются посредством облучения желаемой области или областей образца интенсивным, предпочтительно ультрафиолетовым светом, например, импульсным излучением, создаваемым ArF эксимерными лазерами. Поскольку облучение может быть избирательно направлено только на области, где предполагается травление, на поверхность не нужно накладывать никаких покрытий, защищающих от травления.

Абляция

Под абляцией в данном случае понимается процесс, в котором интенсивное излучение, к примеру, создаваемое импульсным ультрафиолетовым лазером, поглощается в тонком слое у поверхности бриллианта, вызывая либо резкий разогрев слоя до высокой температуры, либо разрушение химических связей в слое, так что часть слоя испаряется или выбрасывается из материала. Это по существу означает физический переход твердого вещества в пар без участия каких-либо иных реагентов. Испарившееся вещество может реагировать с любым из присутствующих реагентов. Разогретый углерод, испаренный в процессе абляции, легко реагирует с атмосферным кислородом, образуя окись и двуокись углерода. Однако абляция могла бы иметь место даже в отсутствие подобного реагента. Принято считать, что абляция невозможна, если поток импульсного излучения (энергия одного импульса на единицу площади облучаемой поверхности) меньше пороговой величины. При аномально низких, пороговых

значениях потока можно наблюдать абляцию в ХПН алмазных и алмазоподобных пленках. Можно ожидать, что наличие в этих материалах неалмазного углерода отрицательно сказывается на стойкости вещества к облучению.

Фазовые переходы

При нагревании до высоких температур алмаз имеет тенденцию переходить в неалмазные формы. Это может приводить к нарастанию частично неалмазного слоя в области облучения. Едва возникнув, слой начинает поглощать излучение более интенсивно, чем поглощал бы чистый алмаз. Последующие энергетические импульсы могут в таком случае вызывать абляцию измененного слоя. Очевидно, порог абляции для такой измененной поверхности будет ниже, чем для исходного алмаза. Коль скоро абляция началась, на дне клейма продолжается процесс образования неалмазных фаз углерода, поддерживающий абляцию.

Затемнение

Под "затемнением" здесь понимается увеличенная оптическая плотность, вызванная образованием серых или черных пятен или отложений вследствие присутствия аморфного углерода или другого неалмазного углерода, причиной чего может быть, к примеру, отложение испаренного углерода или фазовый переход с образованием слоя измененного материала на или под поверхностью алмаза. Существенное затемнение - это затемнение достаточно сильное, чтобы сделать клеймо достаточно заметным, чтобы снизить стоимость камня, который по стандарту считается затемненным, если имеет пятно, видимое эксперту, использующему 10-кратную лупу (т. е. эксперту, чей невооруженный глаз снабжен 10-кратной лупой) или (более строгая проверка) видимый под 10-кратным микроскопом, например, GIA "Gemolite™".

Алмазы классифицируются по степени чистоты. Признаются разные шкалы классификации, например, используемые GIA, но все они находятся в разумном согласии друг с другом. Бездефектный бриллиант (GIA FL) не содержит никаких включений, прожилок или иных дефектов внутри бриллианта и никаких дефектов на поверхности бриллианта, которые препятствовали бы свободному прохождению света через бриллиант. Проверка основана на деталях, наблюдаемых через 10-кратную лупу. Вообще, детали, максимальный размер которой меньше 5 микрон, не поддаются обнаружению с помощью 10-кратной лупы. Если, к примеру, на грань подобного бриллианта нанести клеймо, видимое через 10-кратную лупу, то степень чистоты, а следовательно, и ценность бриллианта уменьшится, что было бы нежелательно. Всякое затемнение делает клеймо гораздо более заметным. Таким образом, дополнительно или альтернативно, нежелательным затемнением можно считать такое затемнение, которое снижает степень чистоты бриллианта. Для менее чистых бриллиантов допустимо клеймо гораздо более видимое, поскольку наличие клейма, которое, к примеру, хорошо различимо через 10-кратную лупу, не так повлияет на стоимость бриллианта, как уже повлияли

отчетливо видимые включения.

Используя настоящее изобретение, можно достичь еще меньшего затемнения. Так, вооружившись 10- или 100- или 200- кратным оптическим микроскопом, например, геммологическим микроскопом, или используя 50- или 200- или 800-кратный металлургический микроскоп, например, Zeiss Ultraphot, производство Карл Цейс, можно не обнаружить никакого затемнения; может не быть никакого обнаружимого неалмаза и, вообще, никакого неалмаза.

Измененное вещество, образовавшееся в результате фазового перехода, имеет свойство поглощать свет. Строго говоря, слой измененного вещества, можно сказать, представляет собой существенное затемнение, если, к примеру, этот слой поглощает 5% или 10% света, хотя это не было количественно определено и не ограничено. Измененное вещество не содержит неразрушенной алмазной структуры, хотя может быть кристаллическим, и, таким образом, в нем присутствует некий неалмазный углерод. Внешний вид измененного материала так или иначе зависит от морфологии слоя. Если она по существу плоская, вещество может иметь почти металлический блеск, подобный блеску кристаллического графита. Чтобы обеспечить чистоту клейма, образовавшийся первоначально сероватый измененный слой можно немедленно вытравить благодаря реакции с газом, если интенсивность удаления потенциально гораздо больше интенсивности образования измененного слоя. Тем не менее по окончании травления на дне клейма может оставаться очень тонкий измененный слой, который нельзя характеризовать как существенное затемнение; другими словами, очень тонкий плоский измененный слой как часть информационного клейма на грани отшлифованного алмаза не может быть настолько видимым, чтобы снизить ценность камня, что было бы нежелательно.

Хотя изобретение касается, главным образом, нанесения клейм, не видимых невооруженным глазом и также не видимых невооруженным глазом, снабженным 10-кратной лупой, возможно, что в будущем подобные клейма, представляющие собой углубления, станут приемлемыми, даже если будут видимы через 10-кратную лупу или просто невооруженным глазом. Тем не менее специально изобретенные процедуры полезны в создании возможности наносить такие более видимые клейма без затемнения или чрезмерного затемнения и, таким образом, избавляют от необходимости в выпуклых клеймах.

Преимущества изобретения

Избегая значительного, иначе говоря, нежелательного затемнения, можно сильно уменьшить различимость клейм. Если нет нежелательного затемнения, то нет и необходимости в последующем удалении каких-либо черных или серых пятен (например, посредством химических процессов, подобных окислению), которое может вообще оказаться бесполезным, если затемнение вызвано фазовым переходом внутри алмаза. Если не требуется удалять черные или серые пятна, можно маркировать твердые камни. Возможность маркировки

твердых камней также обеспечивается тем, что можно работать на относительно низких энергиях, что исключает чрезмерное нагревание камня в целом (считается, что рост температуры камня в целом составляет порядка 0.5 °C, скажем, для 20pt. камня (0.04г), хотя это зависит от размера камня и размера наносимого клейма); при работе на относительно низких энергиях также отпадает необходимость в охлаждении и исчезает опасность повреждения камня. Таким образом, изобретение позволяет маркировать алмазы без образования каких-либо нежелательных побочных продуктов и без риска повредить алмаз тем или иным способом.

Изобретение позволяет также наносить очень неглубокие клейма контролируемым способом. Отсутствие существенного затемнения и мелкость делает клейма невидимыми для глаза, и они практически невидимы для невооруженного глаза, снабженного 10-кратной лупой. Однако клейма можно легко наблюдать, используя микроскопную технику, которая высвечивает кромки клейма подобно освещению темного поля. В качестве такой техники можно использовать металлургический микроскоп. С другой стороны, можно получить точный трехмерный образ клейма при помощи интерференционного микроскопа типа "Micromap™", производство Микромап оф Туксон, Аризона. Из-за отсутствия существенного затемнения видимость клейма достигается исключительно за счет глубины клейма. Не видимое невооруженным глазом клеймо может находиться на грани качественно отшлифованного алмаза (предпочтительно в середине, точнее, в геометрическом центре, где его легко найти) без какого-либо ущерба для цены алмаза, т.е. в месте, доступном для маркировки и для проверки после того, как бриллиант будет установлен в оправе. Тем не менее при желании клеймо может быть нанесено на другую грань, к примеру, на боковую грань.

Форма и размер информационного клейма. Изобретение позволяет наносить с высоким разрешением очень сложные клейма, к примеру, клейма, имеющие зоны разной глубины, или рисунки из тонких линий, или различные профили поперечного сечения, так чтобы клейма несли большое количество информации и чтобы их было нелегко подделать. Информационному клейму может быть придана та или иная форма посредством соответствующей технологии облучения. Однако, поскольку лазерное сканирование на практике может оказаться чересчур медленным, можно воспользоваться технологией маскирования, и такой способ хорошо известен. Известно немало способов вытравливания или выжигания до разных глубин, например:

а) использование последовательности наложенных друг на друга масок, чтобы подвергать разные участки образца воздействию различных доз облучения, или

б) использование полутонных масок (обычно точки на маске не разрешаются оптической системой), или

в) использование масок с переменным пропусканием.

Хотя клеймо обычно имеет прямоугольный поперечный профиль, ширина которого

значительно больше глубины, при внесении соответствующих изменений можно создать профиль, отличный от прямоугольного. Преимущественное клеймо имеет высоту символа порядка 50 микрон, толщину линии символа 2-3 микрон и общую ширину 200-250 микрон, но эти показатели могут быть соответствующим образом изменены. Клейма имеют глубину предпочтительно не более 100, 50 или 30 нм и предпочтительно не менее 1, 3, 5 или 8 нм, при этом преимущественная глубина находится в пределах от примерно 10 до примерно 20 нм. Можно наносить и более глубокие клейма, например, до 1 микрона и больше, но они могут быть легче различимы, и их изготовление занимает больше времени.

Травление

Хотя механизм реакции неизвестен, травление алмаза происходит путем удаления вещества в процессе возбуждаемой излучением химической реакции между камнем и газом, т.е. излучение создает на поверхности камня условия, позволяющие реагенту взаимодействовать с камнем, возможно, с образованием вышеупомянутого измененного слоя. При определенных условиях, например, при недостаточном парциальном давлении кислорода при обработке определенной кристаллографической грани алмаза, на поверхности алмаза может наблюдаться светло-серый или сероватый слой, что объясняется наличием вышеупомянутого измененного слоя, который по большей части остался не вытравленным; сероватый слой такой толщины часто считается нежелательным, его можно удалить или вообще избежать его образования путем повышения парциального давления кислорода. Что касается кислорода, считается, что кислород абсорбируется поверхностью алмаза, а затем вступает в реакцию с поверхностью, когда ее нагревают облучением, для выделения окиси углерода или двуокиси углерода. Однако может быть и так, что присутствие ультрафиолетового света при облучении играет важную роль в самой реакции, поскольку такой свет способен разрушать различные химические связи, задействованные в процессе, или что для процесса важны свободные радикалы кислорода, образовавшиеся при облучении.

В общем, поскольку изобретение отработано ниже порога абляции, очевидно, что реагент реагирует непосредственно с алмазом и не удаляет аморфные сажеобразные отложения и что аморфный углерод не образуется. Следует думать, что соответствующая часть поверхности камня нагревается до температуры ниже температуры графитизации, которая для большинства алмазов составляет около 1800 °C, хотя при наличии воздуха черный слой может начать образовываться при температуре порядка 700 °C.

Реагенты

Для реакции с алмазом можно использовать любой подходящий реагент, и возможные газы обсуждаются в патенте США N 5334280. Преимущественный реагент должен быть текучим (газообразный), предпочтительно газ, и преимущественный газ - это окисляющий газ, например воздух; хотя возможно использовать газы, отличные

от кислорода, процесс травления становится менее эффективным при исключении кислорода из зоны облучения.

Излучение

Можно воспользоваться любым подходящим источником излучения, однако в настоящее время единственными подходящими источниками среди коммерчески доступных (промышленно применимых) являются лазеры. Можно использовать любую подходящую длину волны, но предпочтительно работать в ультрафиолетовом диапазоне, т. е. на длине волны короче, чем примерно 400 нм. Поскольку все известные алмазы непрозрачны для излучения с длиной волны меньше примерно 225 нм (и в большинстве своем непрозрачны для длины волны меньше примерно 300 нм), длина волны, или, по крайней мере, длина волны значительной доли, скажем, больше, чем примерно 50%, энергии в излучении или в ультрафиолетовом или в видимом излучении, предпочтительно не больше чем примерно 225 нм или примерно 300 нм. Это приводит к тому, что излучение поглощается только в поверхностном слое камня, проникая лишь на несколько микрон в глубь камня, так что большая часть энергии идет на нагревание отдельных частей, подлежащих маркированию, не приводя к существенному нагреванию всей массы камня. При желании можно использовать больше чем один источник излучения.

Интенсивность пульсации и травления

Было бы очень желательно, чтобы источник излучения был импульсным, ибо использование множественных импульсов делает процесс контролируемым в том смысле, что глубина маркирования примерно пропорциональна количеству импульсов; так что, как отмечено выше, можно контролировать процесс нанесения очень мелких клейм; при желании глубину можно контролировать в течение процесса, используя, например, чувствительную интерферометрическую технику с соответствующей обратной связью. Если скорость травления существенно меняется в зависимости от ориентации кристалла или типа алмаза, ориентация/тип алмаза должны быть заданы до начала травления. Преимущественно должно быть большое количество импульсов на участок или пятно облучения, к примеру, не меньше чем примерно 100, 500 или 800 импульсов; однако чтобы процесс оставался в разумных временных пределах, число импульсов преимущественно не должно превышать примерно 5000, 3000 или 1500; преимущественное значение около 1000 импульсов.

Таким образом, сочетание малого потока на импульс и большого количества импульсов можно использовать во избежание повреждения камня при нанесении клейма достаточно глубокого, чтобы его можно было наблюдать с помощью, скажем, микроскопной техники. Большое количество импульсов дает возможность работать под порогом абляции и получать клейма, видимые посредством микроскопной техники. Скорость удаления относительно низка и предпочтительно не превышает примерно 0.1 или 0.05 или 0.03 или 0.02 нм на импульс. Разумно ожидать, что

максимальная скорость травления в случае импульсного облучения не превысит примерно одного атомного слоя на импульс. Это будет приблизительно 0.18 нм на импульс. Максимальная скорость травления, достигнутая до сих пор, составляет приблизительно 23% указанного значения, т.е. 0.042 нм на импульс. Возможно, этот показатель можно улучшить, используя, например, различные реагентные газы или смесь газов, или изменяя давление или концентрацию реагентов, или используя негазообразные реагенты. Дальнейшего увеличения интенсивности можно добиться, поддерживая весь объем камня при температуре либо выше, либо ниже комнатной температуры. По мере того как становятся доступными другие источники интенсивного излучения с различными длительностями импульсов, можно обнаружить, что один из этих источников в каком-то отношении превосходит ArF эксимерный лазер, предпочтительно в данный момент. Удаленное количество предпочтительно не меньше, чем примерно 0.0025 или 0.005 или 0.008 или 0.01 нм на импульс.

Процесс имеет слишком низкую скорость, чтобы быть полезным для пиления и формирования структур на глубине, к примеру, больше 10 микрон внутри алмаза. Однако он идеально пригоден для нанесения очень неглубоких клейм на поверхность отшлифованного алмаза.

Частота повторения

Частота повторения предпочтительно должна быть не больше чем примерно 500 или 200 Гц, чтобы обеспечить достаточное тепловое рассеяние, хотя в ходе эксперимента использовалась частота повторения порядка 20 Гц.

Поток

Если не оговорено обратное, потоки - это все, что падает на облучаемый участок (энергия, попадающая на поверхность соответствующей части камня). Во избежание повреждения камня нужно избегать абляции. Поток должен быть низким и предпочтительно не выше чем примерно 5 или 3, или 2.5 или 2, или 1.2 Дж/см² (Джоуль/см²) на импульс. В экспериментальной установке абляция наблюдалась, когда поток превышал 2-3 Дж/см² на импульс, точное значение зависит от образца, хотя другая аппаратура может давать какое-то другое значение. Поскольку скорость травления быстро возрастает с возрастанием потока, желательно использовать настолько большой поток, насколько это совместимо с вышеупомянутым требованием избегать абляции, т.е. удерживать реакцию ниже порога абляции. Поток предпочтительно должен быть не меньше примерно 0.05 или 0.1 или 0.15 или 0.2 Дж/см² на импульс; преимущественное значение порядка 0.85 Дж/см² на импульс, когда длительность импульса приблизительно равна 30 наносекундам и длина волны равна 193 нм - это эквивалентно пиковой мощности 28•10⁶ Дж/сек/см², падающей на облучаемую область. Если применяются различные длительности импульса и длины волны, поток должен быть соответственно скорректирован. Поскольку поток измеряется в расчете на импульс, возможно, другая технология при значительно меньшей длительности импульса

даст возможность сделать желательные значения потока существенно меньшими, чем указано выше.

Средство установки алмаза

Совместно с вышесказанным или независимо от него, средство установки для установки драгоценного камня для обработки его грани может состоять из средства (например, одной или более плоских контрольных поверхностей) определения контрольной плоскости и регулируемого средства поддержки камня для крепления камня в таком положении, чтобы его грань была параллельна контрольной плоскости. В простом варианте осуществления средство установки может представлять собой поддерживающую деталь с плоской поверхностью, определяющей контрольную плоскость, прорези в плоской поверхности предназначены для приема камня, а пространство в указанных прорезях - для приема непрочного материала между тыльной стороной камня и поддерживающей деталью.

Преимущественные варианты осуществления

Изобретение будет в дальнейшем описано на примерах со ссылкой на сопутствующие чертежи, в которых:

Фиг. 1 представляет собой схематический вид, частично в разрезе, первого аппарата, с помощью которого осуществляется настоящее изобретение;

Фиг. 2 представляет собой схематический вид, частично в разрезе, второго аппарата, с помощью которого осуществляется настоящее изобретение; и

Фиг. 3 представляет собой график глубины травления в расчете на импульс в нм в зависимости от количества кислорода в мбар.

Фиг. 1

Для освещения маски 2, состоящей из слоя хрома, осажденного на подложку из плавленого кварца, был использован ArF эксимерный лазер (длина волны = 193 нм) 1, а именно "Questec 2000". Пропускающие области маски 2 представляли собой буквы "альфа" высотой примерно 1.25 мм. Вместо этой могли быть использованы другие типы масок, и на маске 2 могли быть другие детали, отличные от буквы "альфа".

Полевая линза 3 была расположена позади маски 2, чтобы направлять свет лазера в уменьшающую линзовую систему (объектив) 4, представляющую собой двойную линзу с воздушной прослойкой, с фокусным расстоянием 20 мм и расположенную в 500 мм от маски 2. Остальные оптические компоненты, как, например, гомогенизатор луча и/или лазерный аттенуатор могут быть установлены между лазером 1 и маской 2, что хорошо известно специалистам по эксимерной лазерной литографии.

Отражающее ультрафиолет зеркало 5 вносит поворот в оптическую систему, чтобы позволить камерной системе 6, например CCD-камере, отслеживать процесс и действовать как средство настройки. Ультрафиолетовое зеркало 5 существенно прозрачно для видимого света, так что алмаз 7 можно наблюдать сквозь зеркало 5. Специалистам известно, что аналогичного результата можно достичь, используя и другие конфигурации. Как вариант, зеркало 5 и камерную систему 6 можно не использовать.

Уменьшающая линзовая система 4 создает изображение маски на поверхности алмаза 7 с 25-кратным уменьшением. Вместо этой можно использовать и другие оптические системы, включая те, в состав которых входят отражательные элементы. Можно использовать и другое уменьшение, при условии, что мощность лазера настроена так, чтобы поддерживать нужное значение потока.

Линзовая система 4 может быть снабжена апертурной диафрагмой, дабы управлять разрешением и глубиной фокуса изображающей системы. Специалистам известно, что пространственную когерентность системы изображения можно изменять, управляя тем, какая доля диафрагмы освещена лазерным лучом. Этого можно достичь, к примеру, изменяя конфигурацию полевой линзы 3. Высококогерентный источник может приводить к появлению в изображении артефактов, в особенности вблизи кромок деталей, где может наблюдаться "кольцевание". Это можно использовать как средство защиты. С другой стороны, артефакты могут быть устранены при освещении большей апертуры уменьшающей линзы. Один пригодный для этого способ заключается в том, чтобы поместить гомогенизатор луча между лазером 1 и маской 3.

В таком случае можно использовать больший средний поток, что увеличит скорость травления без опасности создания затемнений вблизи кромок деталей, где в противном случае имело бы место кольцевание. Дополнительное преимущество использования гомогенизатора луча состоит в гарантии равномерного освещения маски. Можно также управлять поляризацией лазера, чтобы изменять точный характер изображения.

Алмаз 7 представляет собой ограненный драгоценный камень, созданный посредством стандартной процедуры пиления, огранки, блокировки и шлифовки необработанного алмаза. Алмаз 7 имеет грань стандартного вида. Алмаз 7 установлен на цоколе 8 внутри газовой камеры или корпуса 9, что позволяет контролировать газовую атмосферу. Можно обойтись без корпуса 9, если маркировка производится в воздухе или если газ поддувается на образец через трубку или форсунку.

Корпус 9 или цоколь 8, если нет корпуса 9, установлен на платформе, способной перемещаться по трем осям. Для установки камня можно использовать две регулировки, перпендикулярные оптической оси. Третья регулировка используется для помещения алмаза 7 в фокус изображения, создаваемого уменьшающей линзовой системой 4. В целях упрощения операции используется микроскоп 11, позволяющий отслеживать положение грани.

Процесс можно организовать и по-другому, например, установить предварительно выровненные камни в кассету и затем маркировать их по очереди. Ориентация алмаза 7 может быть различной; например, его ось может быть горизонтальной. Процесс может быть автоматизирован.

Фиг. 2

По существу аппаратура на фиг. 2

аналогична той, что изображена на фиг. 1, и для аналогичных элементов используются те же самые обозначения.

Эксимерный лазер "Complex 205", производство Ламбда Физик ГмбХ, Геттинген, Германия, был настроен для работы с ArF, чтобы производить импульсное облучение длиной волны 193 нм. Генерируемый лазером луч имеет ширину приблизительно 10 мм и высоту 25 мм. Не предпринималось никаких попыток уменьшить ширину спектральной линии или дивергенцию лазера, хотя при желании это можно было сделать.

Чтобы направлять излучение от лазера к алмазу, подлежащему маркировке, использовалась аппаратура, поставленная Экзитек Лтд., Лонг Нанборо, Оксфордшир. Сначала луч входит в регулируемый лазерный attenuator 21. Он пропускает только часть падающего луча, обеспечивая, в конечном итоге, возможность регулировать поток, падающий на поверхность алмаза. Ослабленное таким образом излучение затем поступает в аноморфотный телескоп 22. В результате на его выходе образуется луч площадью приблизительно 20 мм².

Затем излучение посредством зеркала 23 направляется в двулинзовый матричный лучевой гомогенизатор 24. Первая линзовая матрица 25 делит луч на 36 отдельных лучей, каждый из которых индивидуально фокусируется перед попаданием в соответствующую линзу второй матрицы 26, что дает на выходе 36 расходящихся лучей. Выходная линза 27 отклоняет каждый луч так, чтобы они перекрывались в плоскости маски 2. Расстояние между матрицами 25 и 26 и расстояние до маски 2 делаются такими, чтобы облучение маски 2 представляло собой суперпозицию изображений каждой из линз первой матрицы 25. Это устройство создает в плоскости маски равномерно освещенную область площадью примерно 12 мм².

Между гомогенизатором 24 и маской 2 вставлены три зеркала 28, 29, 30. Это делает аппарат более компактным. Полевая линза 3, помещенная непосредственно перед маской 2, фокусирует индивидуальные освещающие лучи на входном зрачке уменьшающей линзы 4.

В случае нижеследующего примера 2 маска 2 представляет собой оптический испытательный шаблон, общеизвестный под названием "1951 USAF Test Pattern". Маска 2 сделана из хрома, осажденного на подложку из плавленного кварца. Испытательный шаблон позволяет измерить разрешение системы. С целью нанесения на алмазы информационных клейм вместо маски, содержащей лишь буквы "альфа", использовались бы другие маски. Маска 2 может быть составлена из совокупности элементарных масок. При этом отдельные компоненты маски 2 можно варьировать так, чтобы каждый алмаз 7 получал отчасти уникальное клеймо. Остальные части маски 2 можно оставлять неизменными, чтобы каждый алмаз 7 получал отчасти идентичное клеймо.

Отражающее ультрафиолет зеркало 5 вносит в оптическую систему поворот перед уменьшающей линзой 4, чтобы позволить CCD-камерной системе 6, чувствительной к видимому свету, отслеживать процесс и действовать как средство настройки, экран монитора изображен под номером 31.

Ультрафиолетовое зеркало 5 существенно прозрачно для видимого света, так что алмаз 7 можно наблюдать сквозь зеркало 5.

Однако малая и постоянная часть лазерного излучения (порядка 1%) все-таки проходит через зеркало 5. Вторая CCD-камера 32, чувствительная к ультрафиолетовому излучению, так называемый лучевой профилятор, создает изображение маски 2. Изображение, создаваемое лучевым профилятором 32, считывается и обрабатывается компьютером 33. Будучи откалиброванным, лучевой профилятор 32 позволяет измерять поток, падающий на поверхность алмаза 7 во время процесса. Для его калибровки был использован джоульметр (модель EM500 с головкой J50, производства Молектрон Детектор Инк., Портленд, Орегон, США), чтобы сравнить полную энергию, падающую на образец в расчете на импульс, с сигналом профилятора 32.

В данном варианте осуществления уменьшающая линза 4 имела фокусное расстояние приблизительно 68 мм. Система характеризовалась 10-кратным уменьшением и числовой апертурой 0.15. Относительно большая апертура требуется для того, чтобы вместить индивидуальные лучи, создаваемые гомогенизатором 24.

Алмаз 7 установлен на консоли 8 под уменьшающей линзой 4. Консоль облегчает позиционирование алмазной грани, подлежащей маркировке, чтобы она совпадала с плоскостью, заданной контрольной поверхностью или поверхностями, входящими в состав консоли 8, например, при использовании существенно цилиндрической консоли 8 с прорезями на верхней поверхности такими, что алмаз 7 целиком помещается под поверхность, в то время как его грань, подлежащая маркировке, находится на одном уровне с поверхностью, верхняя поверхность является главной контрольной поверхностью.

Чтобы удерживать алмаз 7, в прорези вносится малое количество материала 34, например, "PlasticineTM". Алмаз 7 затем вталкивается внутрь консоли 8 с помощью, например, плоской стеклянной пластинки, пока пластинка полностью не войдет в контакт с главной контрольной поверхностью. Дополнительно, если требуется расположить грань так, чтобы центр грани совпадал с центром консоли 8, можно использовать другие средства для центровки алмаза 7 перед тем, как окончательно посадить его на место. Однако если установке подложит табельная грань и алмаз 7 имеет форму круглого бриллианта, то коническая выемка в консоли может удовлетворительно центрировать алмаз 7 без дальнейшего вмешательства.

Вспомогательная поверхность может быть включена в консоль 8 на регулируемом расстоянии от главной контрольной поверхности. Эта поверхность может быть использована, чтобы поместить консоль 8 в подходящий держатель в кассете 35, чтобы, будучи позиционированной в кассете 35, поверхность, подлежащая маркировке, находилась в известном положении относительно кассеты 35. Сама кассета 35 установлена на платформе 10, способной перемещаться по трем осям так, чтобы

нужный участок поверхности мог быть помещен в фокус изображения маски, создаваемого уменьшающей линзой 4.

Камера 9, закрывающая алмаз 7 и консоль 8, снабжена окном 36, через которое излучение попадает внутрь. Кассета 35 представляет собой основание камеры 9. Для целей эксперимента камера 9 была сконструирована герметичной и подсоединялась к вакуумной насосной системе, что позволяло производить облучение при различных давлениях газов, находившихся в камере 9. Поскольку работать при пониженном давлении обычно нежелательно, в такой конструкции камеры 9 нет необходимости - действительно, поскольку травление и в воздухе происходит с удовлетворительной скоростью, без всего этого можно обойтись.

Можно прибегнуть к помощи лазерной дальномерной системы (не показана), к примеру, той, что поставляет Экситек. Она помогает обеспечивать совпадение поверхности алмаза с плоскостью наилучшего фокуса изображения маски. Для этого в камере 9 можно сделать еще два окна 37, 38. Это позволяет лучу дальномера проникать в камеру 9, где он отражается от поверхности алмаза 7, и выходить из камеры 9, чтобы попасть в датчик дальномера. В то время как производится фокусная регулировка платформы, точка пересечения (неподвижного) луча дальномера с гранью алмаза, подлежащей маркировке, перемещается. Видимое положение этой точки относительно (опять же неподвижного) датчика дальномера регистрируется. Первоначально выверенное, это положение можно использовать как меру высоты поверхности алмаза относительно изображения маски 2.

Пример 1 (использование аппаратуры согласно фиг. 1)

Лазер 1 генерировал импульсы длительностью приблизительно 30 наносекунд с частотой 20 Гц. Было бы предпочтительно использовать лазер с более высокой частотой повторения, к примеру, 200 Гц, чтобы быстрее закончить маркировку. Поток, падающий на алмаз 7, был установлен в диапазоне 0.2-1.2 Дж/см² на импульс, преимущественное значение которого около 0.85 Дж/см² на импульс. В воздухе (20% кислорода, 80% азота) для нанесения клейма глубиной 10-20 нм обычно требуется 1000 импульсов (50 секунд). Для данной совокупности условий процесса глубина клейма пропорциональна числу импульсов, используемых для его образования. Когда процесс осуществляется в воздухе, но с наддувом азота, т.е. в атмосфере азота с малым содержанием кислорода, скорость травления оказалась значительно ниже; отсюда можно заключить, что в атмосфере чистого азота не происходило бы никакого травления. При осуществлении процесса в условиях хорошего вакуума (10⁻⁶ мбар), никакого травления не наблюдалось.

Изготовленное клеймо представляло собой ряд букв "альфа" высотой приблизительно 50 микрон и было исследовано путем оптической микроскопии с использованием интерференционного микроскопа для измерения профилей глубины. Клейма были очень высокого

качества без каких-либо следов затемнения. Линии получились тончайшие, в 1.5 микрона. В случае более крупных клейм, дно клейма было гладкое, как поверхность шлифованного алмаза. Линии очень тонкой шлифовки, обыкновенно наблюдаемые на шлифованных алмазах, обнаруживают тенденцию воспроизводиться в данном процессе. Профиль глубины линий часто обнаруживал систематические флуктуации глубины вблизи кромок, так называемые когерентные артефакты. Это объясняется колебаниями лазерного потока, обусловленными эффектами дифракции и когерентностью лазерного источника.

Мелкие информационные клейма были нанесены на грани высококачественных бриллиантов. Эксперт не в состоянии был увидеть клейма через 10-кратную лупу и был удовлетворен тем, что наличие клейма не сказывается на чистоте, а стало быть, и стоимости камней.

Пример 2 (использование аппаратуры согласно фиг. 2)

Алмазные поверхности различной кристаллографической ориентации подвергались облучению посредством аппаратуры согласно второму варианту осуществления изобретения. Температура равнялась комнатной температуре. Маска 2 представляла собой 1951 USAF испытательную мишень. Каждая область облучения образца освещалась в течение 4 минут с частотой пульсации 50 Гц, чтобы выпустить 12000 импульсов.

Прежде всего было обнаружено, что изготовленные клейма были очень высокого качества, без каких-либо признаков когерентных артефактов, имеющих место в примере 1. Поскольку облучение было более однородным, появилась возможность работать на более высоких средних потоках, чем в Примере 1, без какой-либо опасности почернения или абляции вблизи кромок клейма. Конкретно, при работе в реагентной атмосфере кислорода при атмосферном давлении, максимальный поток, который мог безопасно использоваться, составлял примерно 1.8 Дж/см² для поверхностей с ориентацией <110>, 2.0 Дж/см² для поверхностей с ориентацией <111> и свыше 2.2 Дж/см² для поверхностей <100>.

Чтобы понять, насколько существенно реагентная атмосфера, была произведена серия облучений при различных давлениях кислорода. Давления изменялись в пределах от 10⁻⁶ мбар до 1000 мбар (1000 мбар = 10⁵ Па). Для измерения давления от 10⁻⁶ до 10⁻³ мбар применялся манометр Пеннинга. Манометр Пирани перекрывал диапазон от 10⁻³ до 10² мбар. Механический шкальный (круглый) манометр перекрывал диапазон от 10² до 10³ мбар. Было тщательно проверено, что показания разных манометров согласуются друг с другом на пересечении диапазонов их применения. Однако возможны систематические погрешности измерения давления. Чтобы регулировать давление, кислород непрерывно подавался из цилиндра через регулятор, расходомер и игольчатый клапан. Для давлений свыше 10⁻¹ мбар это не имело смысла, поскольку аппарат изначально находился под требуемым давлением, когда насос был еще отключен.

Глубины клейм измерялись "Microtar"ом для областей, где испытательный шаблон был хорошо разрешен. Вычислялась скорость травления (глубина на импульс). Типичный набор результатов отображен на графике, приведенном на фиг. 3. Для того образца скорость травления при давлении кислорода 1000 мбар и потоке порядка 1.8 Дж/см² была около 0.042 нм на импульс, что эквивалентно примерно 0.23 атомных слоев на импульс. Поверхность образца имела ориентацию <111>. При таких условиях информационное клеймо удовлетворительной глубины (к примеру, 10 нм) могло быть нанесено в течение примерно 5 секунд (около 250 импульсов).

При понижении давления интенсивность травления падала до тех пор, пока при минимальном давлении, достигнутом в приборе (6.5•10⁻⁶ мбар), скорость травления не упала до примерно 1.7% от интенсивности при 1000 мбар. Если бы образец не был подвергнут воздействию значительно большего количества импульсов, чем желательно для маркировки (12000 вместо примерно 250), клеймо, наносимое при минимальном давлении, было бы слишком мелким, чтобы его можно было наблюдать.

При средних давлениях (т.е. от 10⁻² до 10 мбар) наблюдалось сложное и часто аномальное поведение. Было обнаружено, что в зависимости от ориентации образца и значения потока интенсивность травления иногда остается постоянной или даже уменьшается при повышении давления кислорода. Тщательное исследование образца с использованием металлургического микроскопа показало, что это аномальное поведение связано с наличием частично неалмазных "измененных" слоев вещества на дне клейма. Поскольку образовавшиеся слои темнее окружающего алмаза, они делают клеймо более видимым, чем хотелось бы.

Более того, когда образец был облучен в условиях, заведомо приводящих к образованию нежелательных слоев (т.е. давление кислорода 1 мбар и 1.7 Дж/см² для образца <110>), чтобы создать наблюдаемый слой, впоследствии облучен при более высоком давлении (например, 100 мбар), измененный слой был быстро удален. Следовательно, можно заключить, что образование измененных слоев связано с попытками осуществлять травление при недостаточной подаче кислорода. При наличии достаточного количества кислорода измененные слои исчезли так же быстро, как и возникли.

Настоящее изобретение было описано выше исключительно на примерах и поддается модификации, сохраняющей общий характер (смысл) изобретения.

Формула изобретения:

1. Способ нанесения на шлифованную грань алмазного драгоценного камня (7) информационного клейма, которое невидимо для невооруженного глаза, по которому облучают соответствующую часть поверхности грани излучением, имеющим длину волны короче, чем примерно 400 нм, в присутствии реагента, который реагирует с облучаемой частью поверхности грани и вызывает образование клейма, отличающийся тем, что облучающий поток

образуют ниже уровня, при котором возникает существенное затемнение.

2. Способ нанесения на шлифованную грань алмазного драгоценного камня (7) информационного клейма, которое невидимо для невооруженного глаза, по которому облучают соответствующую часть поверхности грани излучением, имеющим длину волны короче, чем примерно 400 нм, в присутствии реагента, который реагирует с облучаемой частью поверхности грани и вызывает образование клейма, отличающийся тем, что облучающий поток образуют ниже уровня, при котором образуемое клеймо снижает степень чистоты алмаза.

3. Способ нанесения на шлифованную грань алмазного драгоценного камня (7) информационного клейма, невидимого для невооруженного глаза, по которому облучают соответствующую часть поверхности грани излучением, имеющим длину волны короче, чем примерно 400 нм, в присутствии реагента, который реагирует с облучаемой частью поверхности грани и приводит к образованию клейма, отличающийся тем, что облучающий поток образуют ниже порога абляции алмаза и ниже уровня, при котором в образуемом клейме возникает существенное затемнение.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что излучение является импульсным и соответствующая часть подвергается облучению не менее чем примерно 100 импульсов на облучаемую область.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что излучение является импульсным и поток, падающий на облучаемую область, не превышает примерно 3 Дж/см² на импульс.

6. Способ нанесения на шлифованную грань алмазного драгоценного камня (7) информационного клейма, по которому облучают соответствующую часть поверхности грани импульсным излучением, имеющим длину волны короче, чем примерно 400 нм, в присутствии реагента, который реагирует с облучаемой частью поверхности и вызывает образование клейма, отличающийся тем, что поток, падающий на облучаемую область, не превышает примерно 3 Дж/см² на импульс и тем, что облучаемую область подвергают воздействию не менее чем примерно 100 импульсов.

7. Способ по п.5 или 6, отличающийся тем, что излучение является импульсным и что поток, падающий на облучаемую поверхность, не превышает примерно 2 Дж/см² на импульс.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что при образовании клейма отсутствует возникновение какого-либо существенного затемнения.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что образуемое клеймо невидимо невооруженным глазом, снабженным 10-кратной лупой.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что какой-либо поддающийся обнаружению неалмазный углерод отсутствует в создаваемом клейме.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что соответствующую часть подвергают облучению излучением, имеющим длину

волны меньше 225 нм.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что излучение является импульсным и что глубину указанного клейма отслеживают в течение процесса и регулируют числом посылаемых импульсов.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что информационное клеймо наносится на грань алмазного камня (7).

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанным реагентом является газ.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что указанным реагентом является оксидирующий газ.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что указанным реагентом является воздух.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что информационное клеймо имеет глубину не более чем примерно 100 нм.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что информационное клеймо имеет глубину не менее чем примерно 1 нм.

19. Алмазный драгоценный камень, на шлифованную грань которого нанесено

информационное клеймо посредством способа по любому из предшествующих пунктов.

20. Устройство для нанесения на шлифованную грань алмазного драгоценного камня (7) информационного клейма, невидимого для невооруженного глаза, содержащее средство (8) установки алмазного драгоценного камня (7), источник излучения (1) и оптическое средство (2 - 5 или 2 - 5 и 21 - 30) для облучения поверхности шлифованной грани драгоценного камня импульсным излучением, имеющим длину волны меньше, чем примерно 400 нм, а также средство (9), обеспечивающее присутствие у облучаемой поверхности реагента, который реагирует с облучаемой частью поверхности грани и вызывает образование клейма, отличающееся тем, что источник излучения и оптическое средство таковы, что поток, падающий на облучаемую поверхность, не превышает примерно 3 Дж/см² на импульс и образован ниже порога абляции алмаза, а также тем, что устройство управляется таким образом, чтобы облучаемая поверхность подвергалась воздействию не менее чем примерно 100 импульсов.

30

35

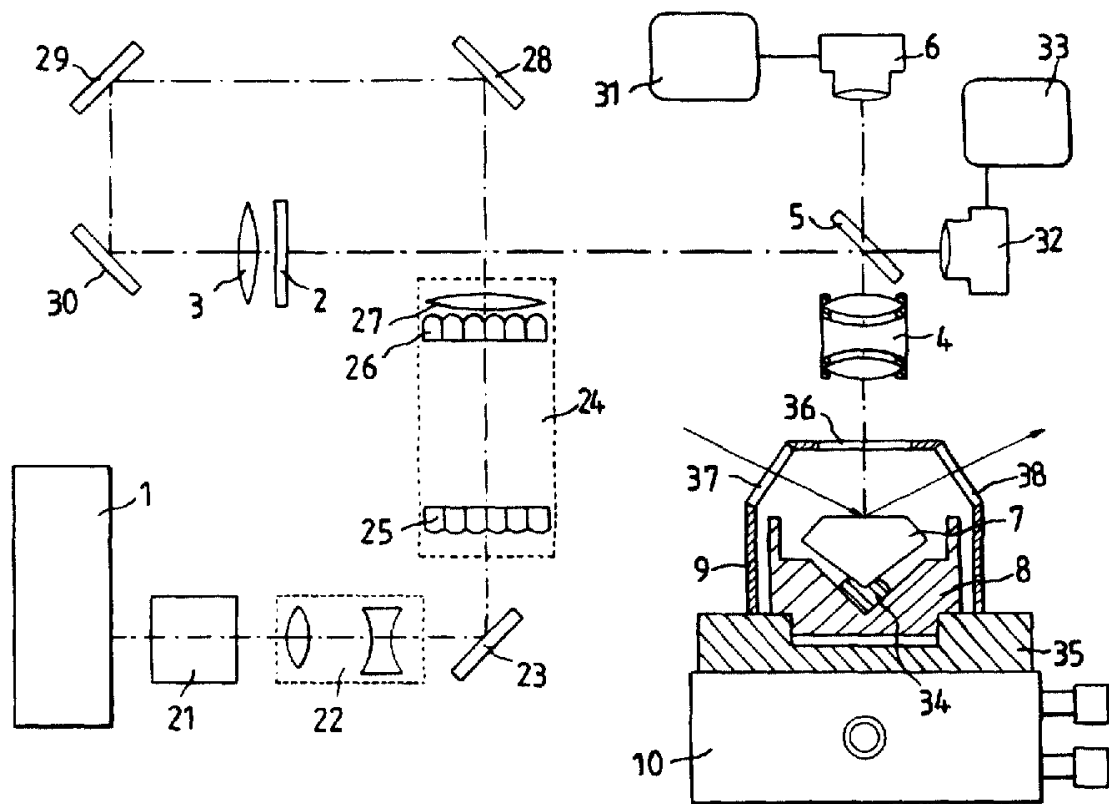
40

45

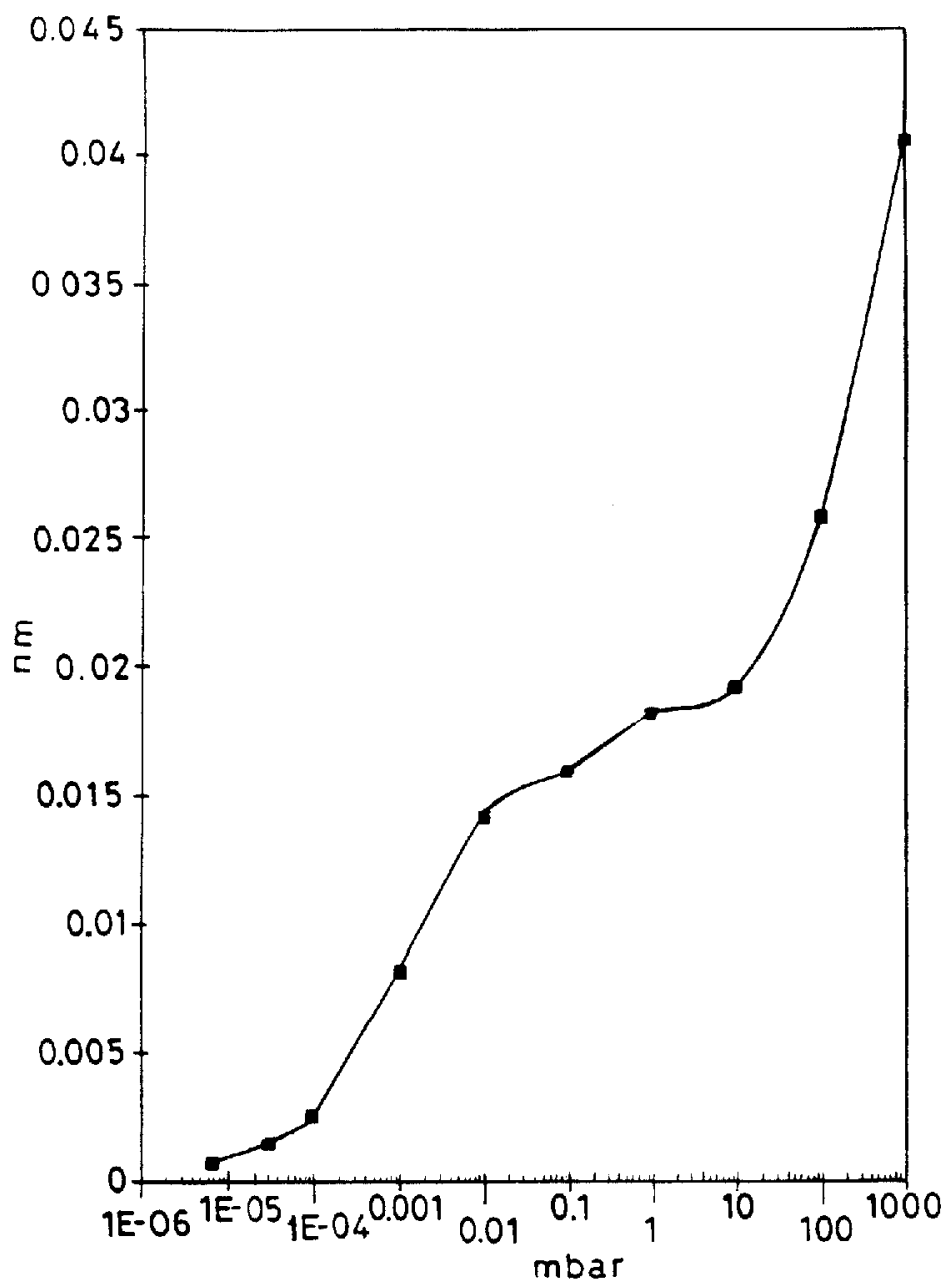
50

55

60



Фиг.2



Фиг.3