

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 440**

21 Número de solicitud: 201200446

51 Int. Cl.:

B41M 5/26 (2006.01)

B44C 3/10 (2006.01)

A44C 17/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

24.04.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.11.2013

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

26.07.2013

Fecha de la concesión:

02.04.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.04.2014

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2013/000093

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ (100.0%)
OTRI-Vicerrectorado de I+D+I - C/ Benito Pérez
Galdós s/n
11002 Cádiz (Cádiz) ES**

72 Inventor/es:

**MOLINA RUBIO, Sergio Ignacio;
HERRERA COLLADO, Miriam;
HERNANDEZ SAZ, Jesus y
DELGADO GONZALEZ, Francisco Javier**

54 Título: **Procedimiento para la mejora del contraste óptico en la elaboración de grabados a nanoescala**

57 Resumen:

Procedimiento para la mejora del contraste óptico en la elaboración de grabados a nanoescala.

El marcado de piedras preciosas y otros cristales mediante nanograbado es muy importante en joyería para permitir un estricto control de los mismos durante su distribución y compra-venta. Además, permite convertirlos en piezas exclusivas y/o añadirles un valor sentimental seleccionando cuidadosamente el motivo que será grabado en el mismo. Sin embargo, debido al carácter translúcido de la mayoría de piedras preciosas, la visualización del nanograbado por medios ópticos no está optimizada.

El objeto de la invención es la mejora en el contraste óptico de nanograbados realizados en piedras preciosas mediante la deposición de materiales en el nanograbado, preferentemente metales preciosos. Dicha mejora puede ocurrir porque la deposición de un material opaco aumenta la reflexión y la absorción de la luz respecto de la piedra translúcida, y/o porque la deposición de metales nanoestructurados puede producir efectos plasmónicos.

ES 2 431 440 B2

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA MEJORA DEL CONTRASTE ÓPTICO EN LA ELABORACIÓN DE GRABADOS A NANOESCALA.

SECTOR DE LA TÉCNICA

5 La invención presenta un procedimiento para mejorar el contraste óptico de nanograbados realizados en piedras preciosas y otros materiales de joyería y relojería que combina el uso de haces de iones focalizados y la deposición a escala nanométrica de un material con un índice de reflexión y/o absorción mayor que aquel donde se realiza el grabado. Estos nanograbados se caracterizan por
10 presentar una mejor visibilidad óptica que los producidos mediante el uso, sólo o combinado con otras técnicas, de haces de iones focalizados sobre la superficie de piedras preciosas. Los materiales depositados a escala nanométrica generalmente son (aunque no se limitan a) metales preciosos como oro, plata o platino, en los cuales también se producen efectos plasmónicos por la activación de plasmones
15 de superficie que no aparecen a macroescala, y que pueden constituir una causa adicional de mejora del contraste y visibilidad de los nanograbados. Los nanograbados pueden tener diversas aplicaciones, como posibilitar la futura identificación de la piedra preciosa o marcar una joya para darle exclusividad y/o con fines decorativos o sentimentales. La invención se engloba en el campo de la
20 Nanotecnología.

ESTADO ANTERIOR A LA TÉCNICA

El mercado de piedras preciosas a escalas no visibles al ojo humano tiene una gran importancia en la industria de la joyería. El elevado valor de las piedras
25 preciosas hace necesario el poder identificarlas de forma inequívoca durante el proceso de distribución de las piedras, en el engastado en joyas, durante el proceso de compra-venta e incluso en momentos posteriores. Esto puede conseguirse mediante la introducción de un número de serie o una marca característica y permanente en la piedra. Además, el mercado de piedras preciosas
30 puede tener otras aplicaciones. Por ejemplo, personalizar una joya, dándole

exclusividad mediante la introducción de un grabado único e individualizado, o dotar a la joya de un valor emocional añadido mediante el grabado de una frase o una imagen que represente un sentimiento de la persona que regala o posee la joya.

- 5 Debido a que las marcas que se puedan introducir en una piedra preciosa no deben alterar la belleza natural de dicha piedra, es necesario que estas marcas no sean visibles al ojo humano. El límite de resolución del ojo humano es de unas 200 μ m, por lo que es necesario disponer de tecnología avanzada para poder introducir marcas de tamaño inferior a ese valor en la piedra preciosa y que sean nítidamente
- 10 observables con los instrumentos ópticos de aumento que puedan estar a disposición de la mayoría de los usuarios. Para ello, se ha propuesto la utilización de iones de haces focalizados en ultra alto vacío para introducir grabados en materiales como el acero para almacenamiento de datos (US Patent Number 5721687) y en diamantes (US Patent Number 6391215 B1). Estas marcas pueden
- 15 ser una combinación de caracteres alfanuméricos o también pueden ser marcas aleatorias irreproducibles incluso usando el mismo haz de iones sobre la misma superficie del mismo diamante (US2006/0144821 A1). Otra forma de marcar la superficie de piedras preciosas con haces de iones focalizados es mediante la implantación de iones de distinta naturaleza en la superficie, y por tanto sin
- 20 modificar la topografía de la misma (US Patent Number 2011/0031213 A1). Incluso se ha propuesto la automatización del marcaje mediante el control por ordenador del instrumento de iones focalizados (US Patent Number 6230071 B1).

Pese a los avances alcanzados en este campo, uno de los principales problemas de los nanograbados realizados en piedras preciosas es su escasa visibilidad por

25 medios ópticos a través de la reflexión de la luz en la superficie de la piedra o por transmisión de la luz a través de ella. Esto es debido al carácter translúcido de estas piedras, lo que hace que haya un contraste débil entre la zona grabada y la no grabada que limita la capacidad para resolver el patrón grabado en la piedra.

La presente invención tiene como objeto resolver el problema expuesto, proponiendo un método para mejorar el contraste entre la zona grabada y la no grabada de la superficie de una piedra preciosa u otro tipo de cristal cuando se observa por medios ópticos mediante la deposición de un material como los
5 metales preciosos (Au, Ag, Pt) a escala nanométrica en el surco del grabado.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

El mercado de piedras preciosas y otros materiales mediante nanograbado es una práctica indispensable en el sector de la joyería y la relojería ya que resulta
10 fundamental identificar dichas piedras para permitir un mayor control en su manejo y compra-venta, sobre todo en el caso de las piedras más valiosas. Otras aplicaciones del mercado individualizado de piedras preciosas son el convertirlas en piezas exclusivas y/o añadirles un valor sentimental seleccionando el motivo que será grabado en la misma. Con frecuencia, el nanograbado de las piedras
15 preciosas se hace atacando su superficie con haces de iones focalizados. Sin embargo, debido al carácter translúcido de la mayoría de piedras preciosas, la visualización del nanograbado por medios ópticos no es satisfactoria.

En la presente invención se propone un método para mejorar el contraste de nanograbados realizados con haces de iones focalizados en la superficie de piedras
20 preciosas y otros tipos de cristales mediante la deposición de materiales (generalmente metales) a escala nanométrica en el interior del surco del nanograbado. La deposición del material se lleva a cabo a alto vacío mediante CVD (Chemical Vapor Deposition, deposición en fase vapor) utilizando una fuente de inyección de gas. Los materiales que se pueden depositar son W, Pt, C y
25 Au, entre otros. Sin embargo, para la presente invención es preferible (aunque no limitante) utilizar metales preciosos como el Au y el Pt, para no disminuir el valor de las joyas en las que se incluyan piedras preciosas nanograbadas.

La mejora en el contraste del nanograbado cuando se observa con un microscopio óptico se produce por varias razones. Por un lado, debido a que el metal es opaco

se aumenta la reflexión de la luz en su superficie con respecto al surco realizado en la piedra preciosa translúcida, mejorando notablemente su visibilidad. Además, si se observa el grabado con luz transmitida a través del cristal la mayor capacidad de absorción de luz del material depositado produce un mayor contraste del nanograbado. Por otro lado, la deposición de metales nanoestructurados puede dar lugar a efectos plasmónicos, mediante los cuales se puede controlar el contraste del nanograbado. La forma de la superficie de un metal a nivel nanométrico determina el tipo de plasmones superficiales que se pueden acoplar y propagar a través de ella, controlando de este modo la interacción de la luz con la superficie.

5

10 La creación de plasmones superficiales en el rango óptico requiere de superficies con detalles menores a los 400nm, lo cual entra en el rango de trabajo del instrumento de haces de iones focalizados (FIB), de modo que mediante la deposición de metales con el FIB se puede controlar el color de los nanograbados y por tanto, mejorar el contraste de dicho grabado respecto de la superficie de la

15 piedra preciosa no grabada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

El objeto de la invención es la obtención de nanograbados de visibilidad mejorada en piedras preciosas y otros materiales utilizados en joyería y relojería para

20 identificar o exclusivizar dichas piezas. El nanograbado se realiza con el instrumento de iones focalizados FIB. Dicho instrumento dispone de una fuente de iones de metal líquido que se calienta, mojando una aguja de wolframio afilada donde se aplica un voltaje de extracción que provoca que la fuente líquida forme un cono afilado con una punta de pocos nanometros. Los iones se extraen de la

25 punta de este cono por emisión de campo, y son focalizados mediante lentes electrostáticas, alcanzando tamaños de haz de hasta 5nm. Los metales que se pueden utilizar para formar los haces de iones focalizados son Al, Au, B, Be, Cu, Ga, Ge, Fe, In, Li, P, Pb y Si, entre otros, aunque el más utilizado es el Ga debido a su baja temperatura de fusión y baja presión de vapor. Para realizar el

30 nanograbado, se puede utilizar cualquiera de los patrones disponibles en el

software de control del equipo FIB, o se introduce una imagen bitmap (formato .bmp) en dicho software de control. La resolución de la imagen tendrá un efecto determinante en los efectos plasmónicos de la deposición de metal, como se indicará más adelante. Mediante el software de control del FIB, se programan los

5 parámetros de realización del nanograbado. Para realizar el nanograbado, el voltaje del haz de iones es de entre 1 y 50kV, preferiblemente entre 20kV y 30kV, y la corriente del haz de iones es de entre 1pA y 20nA, preferiblemente de 15nA a 20nA. En la presente invención, por nanograbado se entiende cualquier grabado que consta de líneas cuya anchura y profundidad sea inferior a una micra,

10 pudiendo ser caracteres alfanuméricos, imágenes o cualquier otro símbolo, detalle o característica.

La deposición de cualquier material opaco en el nanograbado mejora su visibilidad al microscopio óptico debido a que aumenta la reflexión de la luz en su superficie con respecto al surco realizado en la piedra preciosa translúcida, y

15 aumenta la absorción de luz cuando se observa con luz transmitida. Al utilizar materiales metálicos y según el tamaño de la deposición, además pueden producirse efectos plasmónicos, mediante los cuales se puede controlar el contraste del nanograbado. Esto es debido a que se puede controlar el tipo de plasmones superficiales que se pueden acoplar y propagar a través de la superficie

20 del metal, controlando de este modo la interacción de la luz con la superficie. Para crear plasmones superficiales en el rango óptico en un metal, es necesario que tenga una superficie con detalles menores a los 400nm, lo cual se puede conseguir haciendo una deposición de metal con el FIB. De este modo, controlando el tamaño de la deposición realizada, se puede controlar el color de

25 los nanograbados realizados, mejorando sustancialmente su visibilidad.

Según lo dicho, para mejorar la visibilidad del nanograbado se deposita un material (preferentemente aunque no de forma exclusiva, metales) en el surco del nanograbado, pudiendo ser W, Pt, C o Au entre otros, mediante CVD utilizando una fuente de inyección de gas. Para la presente invención es preferible utilizar

30 metales preciosos como Au, Ag o Pt, para no disminuir el valor de las joyas en las

que se incluyan piedras preciosas nanograbadas. El Au tiene la ventaja de ser químicamente estable en el medioambiente, sin embargo tiene la desventaja de tener un precio mucho más elevado.

5 Para la deposición del material, se pueden utilizar los patrones disponibles en el software de control del FIB, pudiendo hacerse la deposición en forma de línea o en forma de partículas independientes. Por otro lado, también se puede realizar introduciendo en el software de control del FIB la misma imagen utilizada para el nanograbado, realizándose la deposición de forma automatizada. Para que se produzcan efectos plasmónicos en el metal depositado, es necesario que la
10 resolución de la imagen y el tamaño final del nanograbado sobre la superficie de la piedra guarden una relación tal que el pixel tenga un tamaño suficientemente pequeño y controlado. De este modo, controlando el número de píxeles en cada zona del nanograbado (así como las condiciones de voltaje y corriente de la deposición) se podrá controlar el tamaño de la deposición de metal, la cual deberá
15 estar en el rango que produzca plasmones superficiales que se acoplen con los fotones incidentes de luz visible.

La deposición de metal se puede hacer asistida por electrones o por iones. La deposición asistida por electrones es más lenta pero produce una erosión menor en la superficie del material donde se deposita. En su caso, se utilizaría un voltaje de
20 entre 0.5kV y 50kV, preferiblemente 20-30kV, y una corriente de entre 1pA y 100nA, preferiblemente 80pA-8nA. Para piedras muy duras como el diamante, es recomendable utilizar la deposición asistida por iones, donde se utiliza un voltaje de entre 1kV y 50kV, preferiblemente 20-30kV y una corriente de entre 1pA y 20nA, preferiblemente 8-10nA.

25 La deposición de un metal realizada en el interior de un nanograbado tiene una mayor durabilidad que si se realiza directamente en la superficie de la piedra, debido a que al estar dentro de un surco de la piedra está protegida frente a impactos mecánicos externos. Sin embargo, la presente invención se extiende a deposiciones de materiales realizadas con las condiciones anteriores pero

directamente sobre la superficie de la piedra preciosa, sin necesidad del nanograbado previo.

EJEMPLO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN.

- 5 La invención se va a aplicar a la creación de un nanograbado de visibilidad mejorada realizado en la superficie de un diamante. Para ello, se graban dos líneas de 10 μ m de longitud y 100nm de ancho en la superficie del diamante utilizando un haz de iones focalizados de Ga, trabajando a un voltaje de 30kV y una corriente de 7nA. Tras esto, se realiza una deposición de Pt en el surco de una de
10 las líneas grabadas utilizando el haz de iones a un voltaje de 30kV y una corriente de 38pA.

- Por observación directa, se ha encontrado que existe un aumento notable del contraste entre el grabado donde se deposita Pt y la superficie del diamante, con respecto al grabado sin Pt. Además, utilizando un microscopio invertido Nikon
15 Eclipse MA200 se han tomado imágenes a un aumento de 200x de ambos grabados y se ha medido el contraste entre el grabado y la superficie del diamante en ambos casos. Se ha encontrado que la deposición de Pt, para una amplia variedad de condiciones de iluminación, ha supuesto un aumento significativo del contraste del nanograbado.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Procedimiento para mejorar la visibilidad por medios ópticos de nanograbados realizados en piedras preciosas y otros materiales usados en joyería y relojería caracterizado porque se basa en la deposición de un material nanoestructurado en fase vapor (CVD) asistida por un haz de electrones o de iones, que mejora el contraste óptico por efectos plasmónicos.
- 10
2. Procedimiento para mejorar la visibilidad por medios ópticos de nanograbados según reivindicación 1, donde el voltaje del haz de iones que se utiliza para la deposición por CVD es de entre 1kV y 50kV, preferiblemente 20-30kV y la corriente del haz de iones es de entre 1pA y 20nA, preferiblemente 8-10nA.
- 15
3. Procedimiento para mejorar la visibilidad por medios ópticos de nanograbados según reivindicación 1, donde el voltaje del haz de electrones que se utiliza para la deposición por CVD es inferior a 50kV, preferiblemente 20-30kV, y la corriente es de entre 1pA y 100nA,
- 20
- preferiblemente 80pA-8nA.