

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4413157号  
(P4413157)

(45) 発行日 平成22年2月10日(2010.2.10)

(24) 登録日 平成21年11月27日(2009.11.27)

(51) Int.Cl. F I  
**C 3 0 B 29/04 (2006.01)** C 3 0 B 29/04 V

請求項の数 2 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-59566 (P2005-59566)</p> <p>(22) 出願日 平成17年3月3日(2005.3.3)</p> <p>(65) 公開番号 特開2005-247686 (P2005-247686A)</p> <p>(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)</p> <p>審査請求日 平成17年3月3日(2005.3.3)</p> <p>(31) 優先権主張番号 2004-014557</p> <p>(32) 優先日 平成16年3月4日(2004.3.4)</p> <p>(33) 優先権主張国 韓国 (KR)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 593114843                  韓国原子力研究所                  大韓民国大田直轄市儒城區徳津洞 1 5 0 番地</p> <p>(74) 代理人 100070150                  弁理士 伊東 忠彦</p> <p>(72) 発明者 パク ジェウォン                  大韓民国 テジョン ユソンーク バンソクードン 977 ホバン・リージェンシーヴィル・アパート106-1402</p> <p>(72) 発明者 リー ジェヒョン                  大韓民国 テジョン ソーク ウォルピョン-2ドン ハンアレム・アパート106-101 (番地なし)</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン注入と熱処理による発色したダイヤモンドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオン注入法による発色したダイヤモンドの製造方法において、  
 Nイオンを真空下で50～100keVのイオンエネルギーで加速させて $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ でダイヤモンド表面に注入する工程(工程1)及び前記Nイオンが注入されたダイヤモンドを真空又は不活性気体雰囲気下で500以上の温度で熱処理する工程(工程2)からなる発色したダイヤモンドの製造方法。

【請求項2】

前記不活性気体が、窒素、ヘリウムまたはアルゴンであることを特徴とする請求項1に記載の発色したダイヤモンドの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発色したダイヤモンドの製造方法に関し、詳細には、イオン注入と熱処理による発色したダイヤモンドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、天然状態でのダイヤモンドは、透明な無色から黒色までほとんど全ての色のものが産出される。この中で、不純物の混入がない無色のダイヤモンドが最も高い価値を

20

持ち珍しい色を発するものになるほど高い価値がある。しかし、工業用に使用するために人工的に合成されたダイヤモンドは、触媒に使用した物質等が残留して不純物を含んでいるため、ある特定の色を帯びている。この場合、強度や耐酸性面では優れているが宝石としての価値は、大きく落ちる。したがって、当該技術分野では天然及び合成ダイヤモンドに人為的に色を付加して前記の問題点を克服する方法が開発されている。

#### 【0003】

従来のダイヤモンド発色方法としては、放射能照射法、表面拡散法、イオン注入法等がある。

#### 【0004】

(1)放射能照射法は、線や線等の高エネルギー粒子を宝石表面部に露出させて点欠陥を誘発させることによって色を出させる原理で、放射能が宝石から継続放出されるため半減期を考慮した安全な数値まで下がるのに10年以上の長い時間が所要され商用化が難しい短所がある。

#### 【0005】

詳細には、ダイヤモンドの場合、高エネルギー粒子衝突により淡い黄色からファンシーブルー、グリーン、ブラウン、オレンジ、ベリーダークグリーンそしてイエローに変化できるという報告があり、このような高エネルギー粒子は、電子、中性子、陽性子、ガンマ線、アルファ粒子等を含む。ガンマ線(普通<sup>60</sup>Co使用)に露出時、青や黄色い中心を生成して茶色や茶色がかった緑色の外観を示し、中心の黄色は、熱処理により容易に除去される。また、ライナック処理(Linac treatment)といい、電子ビームに露出させる場合があるが、この場合深い青色(スカイブルーとも言われる)を生成し、後熱処理(冷却または加熱)により好ましくない残余黄色が除去される。原子炉で高速中性子に露出して青色を出す場合があり、詳細には中程度から暗い灰色がかった青の色相を出し、スチーリー(steeley)またはインキー(inky)と命名されたりし、後熱処理なしでも色相がそのまま維持されるという報告がある。原子炉で発色処理をした場合、電子ビーム加速機(Linac)処理と共に、商業的取引時に放射性活性(radioactivity)関係でNRCの規制及び許可が必要である。また、原子炉(Nuclear reactor)、及び電子ビーム加速機及び熱処理(Linac&Heat treating)からなる複合処理を通じて濃い青色を出したものは、エレクトラブルー、スーパーブルー、ニューブルー、スイスブルー、マックスブルー、アメリカンブルー、スーパースカイブルー等の商業的名称で呼ばれたりする。

#### 【0006】

しかし、ガンマ線と中性子照射を除くたいの場合、近接表面の色相だけを変化させ、雨傘状カラーゾーン(umbrella like color zonaton)または不均一彩色を誘発する。

#### 【0007】

(2)表面拡散法は、ダイヤモンド周辺に粉末または液状形態の金属成分を位置させて特定温度に温度を上昇させ、熱拡散により表面部分から金属成分を拡散させる方法であり、金属拡散源の酸化を防止できる高温炉さえあれば可能であり、経済的な長所がある。面方向による拡散程度の差異により不均一な色相変化が可能であるが、ダイヤモンドのような小型宝石には、肉眼判別が不可能な程度に簡単な方法である。詳細には、このような方法は、コーティングやベーキングで色相変化を誘発する方法で、コーティングが非常にうまくできればコーティングの痕迹もなしに色相を本物そっくりに変化させられるが、コーティング膜が剥がれると醜くなり色相が原状復帰する欠点がある。

#### 【0008】

茶色(brownまたはpale brown)ダイヤモンドを高圧で加熱して、カラーセンター(color center)を除去したり減らしたりして無色またはパールピンクまたはパールブルーになるようにして販売する場合がある。この方法は、GEで開発されペガサスオーバーシーズリミテッド社から販売され「GE POL」宝石と命名された。

#### 【0009】

最後に、イオン注入法は、金属イオンを高真空下で加速させてダイヤモンド表面に注入

10

20

30

40

50

する方法で、イオンの種類により多様な発色が可能な特徴を持っている。しかし、高価なイオン注入設備が必要で、イオン注入の深さが表面から1 $\mu$ m以内であるため最終色相の質感が天然石より劣り、表面損傷が進行する欠点がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、従来のイオン注入法による発色したダイヤモンドの製造方法の問題点を解決するためのものであり、より簡単に少ない費用で発色したダイヤモンドを製造でき、ダイヤモンドに均一な色相を付与できる発色したダイヤモンドの製造方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記目的を達成するために、本発明は、イオン注入法による発色したダイヤモンドの製造方法において、

Nイオンを真空下で50～100keVのイオンエネルギーで加速させて $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>でダイヤモンド表面に注入する工程(工程1)及び前記Nイオンが注入されたダイヤモンドを真空又は不活性気体雰囲気下で500以上の温度で熱処理する工程(工程2)からなる発色したダイヤモンドの製造方法を提供する。

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

20

【0013】

本発明の発色したダイヤモンドの製造方法は、ダイヤモンドに光学的バンドギャップ変化を誘発できるイオンを注入することにより、発色変化が発生する現象を利用したものである。ダイヤモンドは、置換型不純物を添加したり空孔を発生させることにより色相が変化するが、詳細には炭素で構成されたダイヤモンド結晶の炭素格子点に特定イオンが誘入されると、各々電子ドナーと電子アクセプターとして作用し、バンドギャップが可視光線波長領域内の電子エネルギー転移水準になるようにすることにより発色変化を誘発する。

【0014】

本発明は、前記原理を利用して、2工程からなる発色したダイヤモンドの製造方法を提供する。

30

【0015】

まず、工程1では、イオンを真空下で加速させてダイヤモンド表面に注入する。前記イオンは、ダイヤモンドに光学的バンドギャップ変化を誘発できるイオンであり、ダイヤモンド結晶内炭素格子点に前記イオンを誘入したり格子欠陥を生成したりして発色変化を誘発させる役割を担う。格子欠陥を生成するには、Nイオンの使用が好ましい。Nイオンの注入量は発色する色の濃さにより調節でき、イオンエネルギー50～100keV範囲で $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>で注入するのが好ましい。

【0016】

工程2では、前記イオンが注入されたダイヤモンドを熱処理して発色したダイヤモンドを製造する。

40

【0017】

前記熱処理は、イオン注入直後のダイヤモンドの幾何学的形状により不均一に発色したダイヤモンドに均一な色相を付与するためにもので、熱処理によりダイヤモンドに注入されたイオンを拡散させて表面に均一に分布させる役割をする。前記熱処理は、真空または不活性気体雰囲気下で行なう。ここで、不活性気体には、窒素、ヘリウムまたはアルゴンを使用できる。また、熱処理温度は、500以上で行ない、前記範囲未満の場合は注入されたイオンの十分な拡散が得られず、均一な色相を付与することができない。

【発明の効果】

【0018】

50

本工程では、イオン注入機を利用してダイヤモンド表面にイオンを注入するが、100keV以下の商業的イオン注入機を利用出来る。これにより、従来は金属イオンを注入するために高価なイオン注入機を使用しなければならなかったが、本発明では、このような問題点を解決することができる。

【0019】

熱処理によりダイヤモンドに注入されたイオンを拡散させて表面に均一に分布させることができる。また、前記イオン注入及び熱処理条件を調節してダイヤモンドに永久的な発色効果を付与することもできる。また、均一で永久的に発色するブラックダイヤモンドを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0021】

但し、下記の実施例は、本発明を例示するだけのものであって、本発明の内容が下記の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0022】

(発色したダイヤモンドの製造)

00.1カラットの人造及び天然ダイヤモンドをイオン注入機の真空容器照射ジグ(jig)に位置させた後、イオン源から引き出されたイオンを質量分析機で分離して1価窒素イオンを選択後、加速させてエネルギーを70keVにして $10^{17}/\text{cm}^2$ のイオン量で注入した。窒素イオンが注入されたダイヤモンドをアルゴン雰囲気中で650℃で2時間熱処理した。

【0023】

得られたダイヤモンドを、図1に示した。詳細には、左側写真は窒素イオン注入後、熱処理前のダイヤモンドで、右側写真は窒素イオン注入及び熱処理後に得られたダイヤモンドである。

【0024】

図1の熱処理前のダイヤモンドと熱処理後のダイヤモンドを比較すると、イオン注入直後のダイヤモンドは、不均一に発色しているが、これは、ダイヤモンドの幾何形状によるもので、これを不活性気体雰囲気中で熱処理することにより均一な黒色に変わったことが分かる。これは、熱処理により注入された窒素元素が拡散によって表面に均一に分布されたことを示している。イオン注入直後、薄い黄色が見られるが、これはダイヤモンド製作時にホウ素等の不純物が含有されているためである。

【0025】

(実験例1：X線光電子分光器を使用した注入窒素の化学状態分析)

窒素イオン注入後、熱処理により発色変化が起きる機構を明らかにするため、X線光電子分光器を使用して注入窒素のN1s化学状態を分析した。ここで、X線光電子分光器は、フィジカルエレクトロニクス(Physical Electronics)社のPhi 5800モデルを使用した。前記X線光電子分光器を使用してX線を試片に照射して、Nの1s電子の結合エネルギーを測定することによりNの化学結合状態を確認できる。分析の結果、窒素がダイヤモンドを構成する炭素と結合をしているなら使用環境に影響を受けずに発色効果が安定的であることを推定できる。

【0026】

結果は、図2乃至図4に示した。詳細には、図2はイオン注入直後のもので、図3はイオン注入後、アルゴン雰囲気下、650℃で2時間熱処理したもので、図4はイオン注入後、空气中、650℃で2時間熱処理したものである。

【0027】

図2から分かるように、イオン注入直後のダイヤモンドは窒素元素の存在が顕著であり非化学量論比的(non-stoichiometric)C-N化合物を形成している。このような理由でイオン注入直後のダイヤモンドは、不均一な黒色をしている(図1左側参照)。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 8 】

図3から分かるように、イオン注入後、アルゴン雰囲気下で熱処理したダイヤモンドは、密度が下がったけれど化学量論比的(Stoichiometric)C-N(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)化合物を形成する傾向を示している。このような理由で熱処理後、ダイヤモンドは均一な黒色をしていて、またこのような発色効果が一時的ではなく永久的彩色であることを示している。

## 【 0 0 2 9 】

これに比べて、図4から分かるように、イオン注入後、空气中で熱処理したダイヤモンドは窒素が検出されなかった。

## 【 0 0 3 0 】

(実験例2：熱処理時の熱処理雰囲気による発色効果測定)

熱処理雰囲気による発色効果を確認するために、実施例1で製造した黒色ダイヤモンドと実施例1と同じ方法を実施してアルゴン雰囲気ではなく大気中で製造したダイヤモンドの色を視覚で比較した。

## 【 0 0 3 1 】

結果は、図5に示した。詳細には、上側写真は実施例1で製造したダイヤモンドで、下側の写真は大気中で熱処理したダイヤモンドを示したものである。

## 【 0 0 3 2 】

図5から分かるように、ダイヤモンドに窒素イオンを注入後、大気中熱処理をした時、発色効果が無くなるのが分かる。これは、熱処理条件の重要性を示す例で、窒素イオン注入量 $10^{17}/\text{cm}^2$ でイオン注入した後、大気中650 で2時間熱処理した結果、イオン注入後に変化した発色効果が再び元に戻ることを示している。これは、注入した窒素イオンがダイヤモンドの構成元素である炭素と反応して安定した化合物を形成する前に空気に接触して熱処理をすると注入された元素が再び還元され発色効果が消えてしまうものと考えられる(黒色ダイヤの中央が他の色に見えるのは顕微鏡光の反射のためである。肉眼とは無関係)。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 3 3 】

上述したように、本発明の発色したダイヤモンドの製造方法は、ダイヤモンドに光学的バンドギャップ変化を誘発できるイオンを注入することにより、従来の金属イオンを注入するイオン注入法に比べて簡単で少ない費用で発色したダイヤモンドを製造でき、熱処理を行なうことにより、ダイヤモンドに均一な色相を付与できる。それだけではなく、本発明の製造方法は、一種以上のイオンを混合注入することができ、多様な発色を現わすダイヤモンドを製造でき、イオン注入と熱処理条件により永久的な発色効果を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 3 4 】

【図1】本発明で窒素イオンをイオン量 $10^{17}/\text{cm}^2$ で注入した直後及び注入後、アルゴン雰囲気下650 で2時間熱処理したダイヤモンドの発色変化を示した写真である。

【図2】本発明でイオン注入直後の発色したダイヤモンドのX-線光電子分光器による窒素の化学状態を分析したグラフである。

【図3】本発明でイオン注入後、アルゴン雰囲気下、650 で2時間熱処理した発色したダイヤモンドのX-線光電子分光器による窒素の化学状態を分析したグラフである。

【図4】イオン注入後空气中、650 で2時間熱処理した発色したダイヤモンドのX-線光電子分光器による窒素の化学状態を分析したグラフである。

【図5】本発明でダイヤモンドに窒素イオンを注入後、アルゴン雰囲気及び大気中で熱処理したダイヤモンドを比較した写真である。

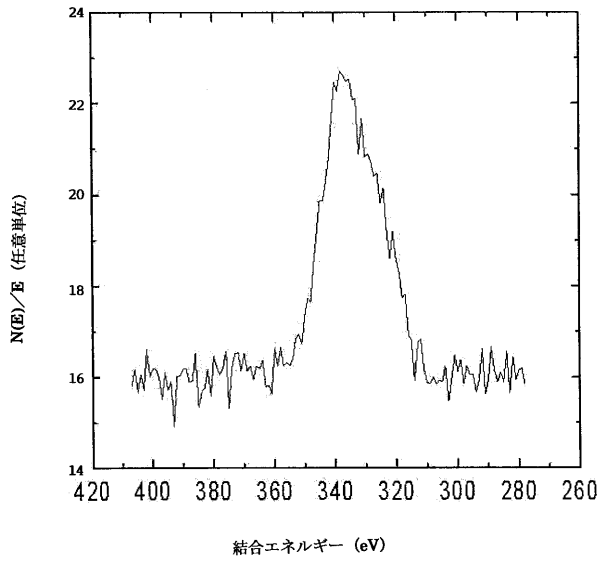
10

20

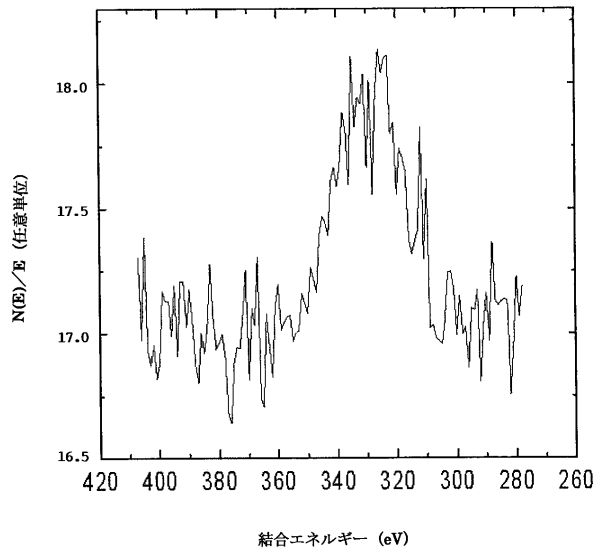
30

40

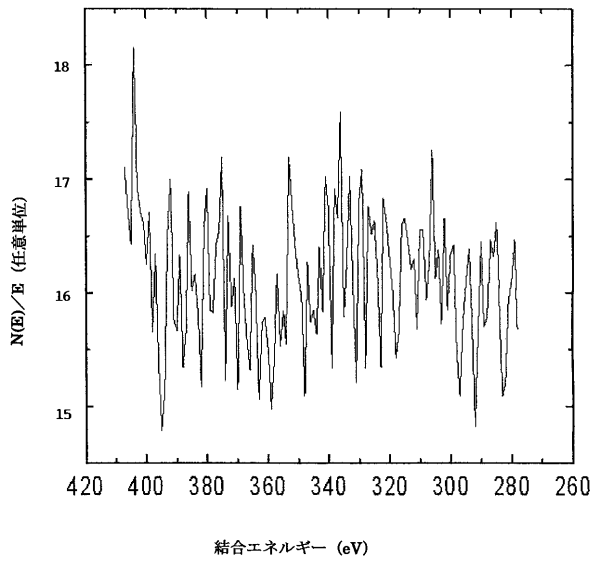
【 図 2 】



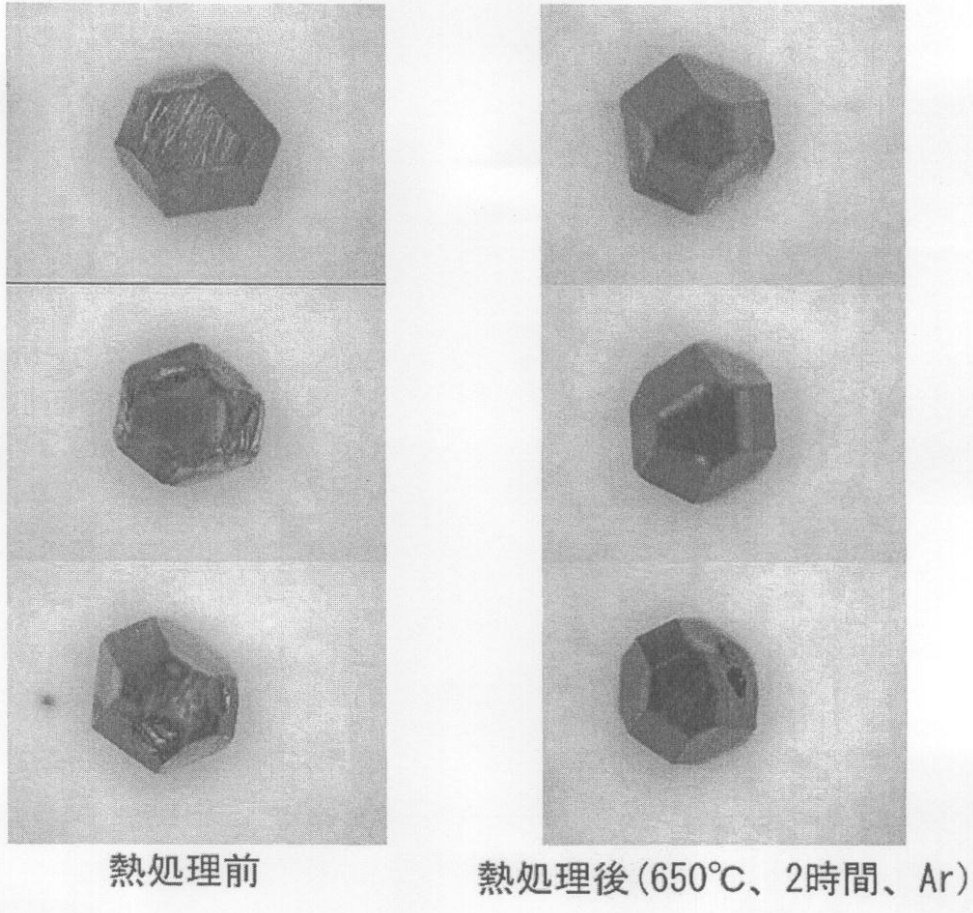
【 図 3 】



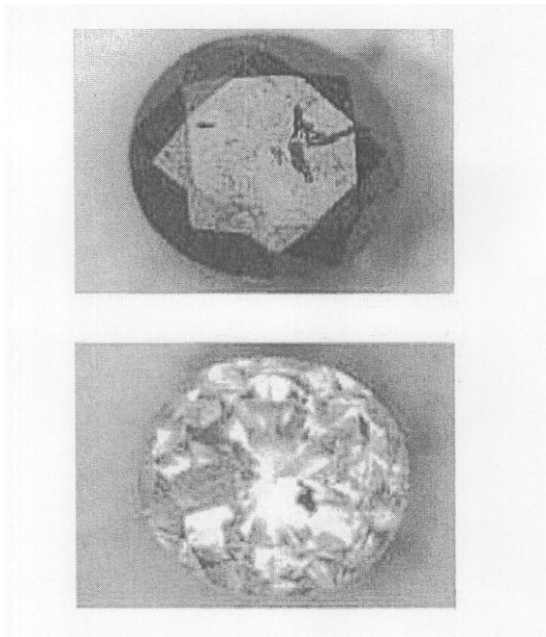
【 図 4 】



【 図 1 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ソン チャンウォン

大韓民国 テグ スソン - ク メホ - ドン ハナタウン 109 - 1109 (番地なし)

(72)発明者 チェー ビョンホ

大韓民国 テジョン ユソン - ク ソンガン - ドン チョンソル・アパート513 - 606

審査官 小柳 健悟

(56)参考文献 特開昭54 - 004297 (JP, A)

特開平05 - 024991 (JP, A)

特開平01 - 131014 (JP, A)

特開平06 - 219895 (JP, A)

特開平06 - 166594 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 29/04