

## 論文

## ジュエリー用ダイヤモンドのカラー描画技術の開発

谷口 昌平\*<sup>1)</sup> 渡邊 宝\*<sup>2)</sup> 齊藤 幸典\*<sup>3)</sup>

## Development of color drawing processes for diamond by Ion beam

Shohei Taniguchi\*<sup>1)</sup>, Takara Watanabe\*<sup>2)</sup>, Yukinori Saito\*<sup>3)</sup>

In order to draw marks on a gem diamond, three processes using an ion accelerator were investigated. The results of trails using a 0.1mm pencil beam method, a photo-resist method and a photo-resist and silver deposition method clarified that drawing with an ion beam is possible. The drawn marks were colored yellow-green, brown and black. Analysis by a laser Raman scattering spectroscopy suggests that the diamonds were colored by deformations in the diamond crystal.

キーワード: イオン照射, ダイヤモンド, カラー化, 描画技術

Keywords: Ion irradiation, Diamond, Coloring, Drawing technology

## 1. はじめに

ダイヤモンドは透明無色で大きいものが高価値である。しかしほとんどのダイヤモンドは透明度が低く、小さいものは工業用に選別されることもある。一方、ジュエリーにカラーダイヤモンドを使用するデザインが多くなり、需要が伸びてきている。そこで、価値の低いダイヤモンドをカラー化してジュエリー用として利用できるように、カラー化処理が行われている。現在、カラー化法として、高压高温 (HPHT) 処理, 電子線照射処理, 中性子線処理, ラジウム処理などが開発されている<sup>(1)~(5)</sup>。

また、ダイヤモンドの保証価値を高めるために、ブランド名や鑑定書番号を刻印する方法が開発されており、プラズマエッチング法, レーザー刻印法が知られている。これらの方法は、ダイヤモンド表面を削り、文字を書く方法であるので、様々な色で文字を書くことはできない。

以上の様に現状のカラー化技術は、ダイヤモンド全体をカラー化する技術であり、刻印する技術はダイヤモンド表面に凹凸を形成することにより文字を書く技術である。

これまで、イオン照射によるカラー化は可能であることが示され、そのカラーはイオンの原子番号が低いとグリーン系の色、高いとブラウン・ブラック、その中間は黄緑あるいはブラウンとグリーンの間色となることが明らかになった。また、イオン照射量を増やしていくと、色濃度が濃くなることが明らかになった<sup>(6)~(8)</sup>。そこで、ダイヤモンドの任意の部分のみをカラー化することにより、カラーの文字やマークなどを描画する技術を開発することを目的に、高エネルギーイオン照射によるカラー描画法を検討し

た。

## 2. 実験方法

**2.1 試料および処理条件** ダイヤモンド試料は直径約1~2mm (1/15カラット以下)のブリリアントカットしたメレダイヤモンドを用いた。

図1に示す描画法を検討した。(a) ビーム走査法: 金属プレートに開けた穴を通してイオンビームを取り出し、走査することで描画する方法。(b) フォトレジストマスク法: フォトレジストを塗布し、ガラスマスクに描いたマーク等を紫外線露光し、エッチング後イオン照射を行う方法。(c) フォトレジスト+銀蒸着マスク法: 銀蒸着膜を付けた後、フォトレジストを塗布し、(b)と同様に露光後、イオン照射を行う方法。イオン照射は、イオン種を珪素 (Si)、金 (Au) イオン、エネルギーを1.5 MeV~3 MeV、照射量を $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>の範囲で行った。

**2.2 ラマン分光分析** カラー化の原因を検討するために、レーザーラマン分光分析装置 (in Via Raman Microscope; RENISHAW 社) を用いて分析を行った。YAG レーザー (波長:532 nm) により、測定範囲を約10 μmとし測定を行った。

\*1) ライフサイエンスグループ

\*2) 有限会社ゼロポイント

\*3) 山梨大学大学院医学工学総合研究部

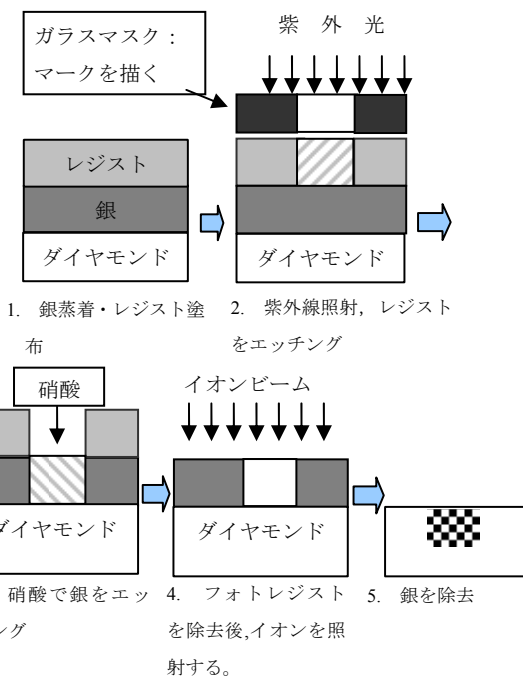
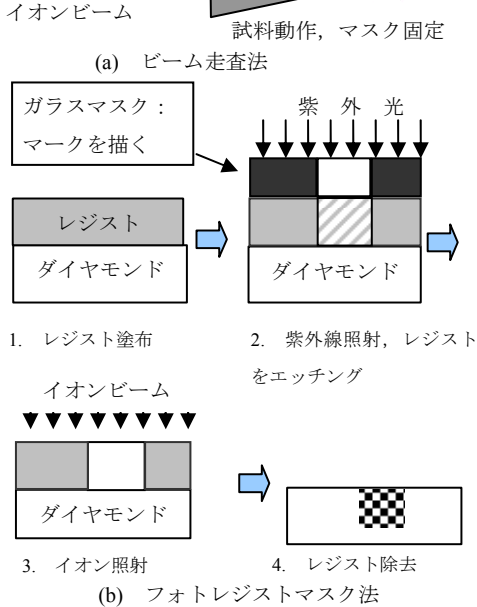
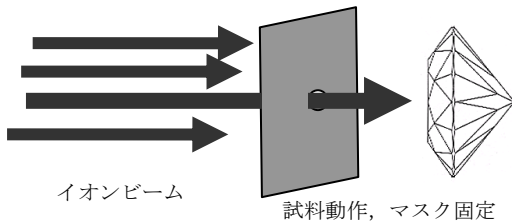


図1. ダイヤモンド描画法

### 3. 結果および考察

**3.1 イオン照射によるカラー描画** 図2にビーム走査法により矩形にカラー化したダイヤモンドの写真を示す。0.1 mmの孔にイオンビームを通し、サンプルをXYステージにより走査した。その結果、走査した形に線が描画できることが示された。

図3にフォトレジストマスク法により、数字「12357」を描画したダイヤモンドの写真を示す。Auイオンを  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 照射した結果、文字が描画できることが明らかになった。しかし、 $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> に照射量を増加すると、フォトレジストが炭化し、描画できなかった。これはイオン照射時の温度上昇が原因と考えられる。

図4にフォトレジスト+銀蒸着マスク法により、様々な星座のマークを描画した写真を示す。銀蒸着膜を用いることにより、イオン照射時のマスクの炭化や変形が起こらず、マーキングができた。しかし、(a)～(c)に示すSiイオン、3 MeVで照射したものは、全体的にカラー化してしまい、マーキングが出来なかった。これは、銀蒸着膜の厚さ約200 nmに対して、Siイオンの飛程が約1 μmと大きいためにマスクされた部分もSiイオンが透過してしまったことが原因である。そのため、イオンの飛程を銀蒸着の膜厚以下にするために、イオン種を原子番号の高いAuとし、エネルギーを1.5 MeVとして照射した。このときのAuイオンの銀膜における飛程は約150 nmである。その結果を(d)～(f)に示す。この場合は、マーキングが可能であった。以上の結果から、イオンの飛程よりも銀蒸着膜が薄いとイオンが透過してしまい、全体が着色してしまうので、エネルギーやイオン種を適切に選択し、膜厚よりもイオンの飛程を短くする必要があることが明らかになった。

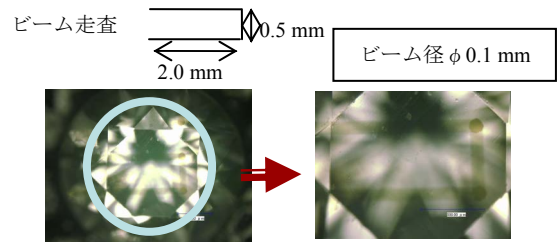


図2. ビーム走査法による描画



(a)照射前 (b)照射量：  
レジストを塗布し、 $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>  
現像した後 レジスト除去後 (c)照射量：  
 $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>  
レジストが炭化

図3. フォトレジストマスク法による描画

Auイオン照射, エネルギー: 3 MeV

**3.2 ラマン分光分析結果** 図5にAuイオン照射したダイヤモンドの照射量  $1 \sim 5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> のラマンスペクトルを示す。照射量が増加するごとにダイヤモンドのピーク強度が低下し、Gバンド付近にブロードなピークが現れることが明らかになった。Gバンドのピークは、グラファイト構造の不規則配列に起因すると考えられている。このことから、イオン照射量を増加していくとダイヤモンド構造が崩れ、不規則な構造に変化していると考えられた。

図6(a)に示すようにイオンが通過した領域では、イオンとダイヤモンド中の炭素原子の相互作用により、格子欠陥の形成や原子の移動が起こり、結晶構造の変化や結晶ひずみが発生し、その影響で着色すると示唆される。これらの変化は、イオン照射量が多くなるほど、あるいはイオン種の原子番号が大きくなるほど増加する。このため、カラーとイオン照射量やイオン種の関係は、図6(b)のような関係になると考えられる。

このように結晶構造や結晶ひずみを変化させカラー化する方法は、電子線や中性子などの放射線による着色と同類

の現象である。しかし数 MeV のイオンの場合、電子線や中性子と比較して、ダイヤモンド構造に与える影響は大きく、短時間処理で着色するという特長がある。また、透過力の高い電子線や中性子の場合はダイヤモンド全体がカラー化するのに対し、イオンビームは、透過力が低いためダイヤモンドの表面から数ミクロンの深さまでカラー化するという違いがある。またイオンビームは直進性が強いので、マークや文字の形に穴を形成したマスクを通して照射すると、その形にカラー化できることが特徴である。

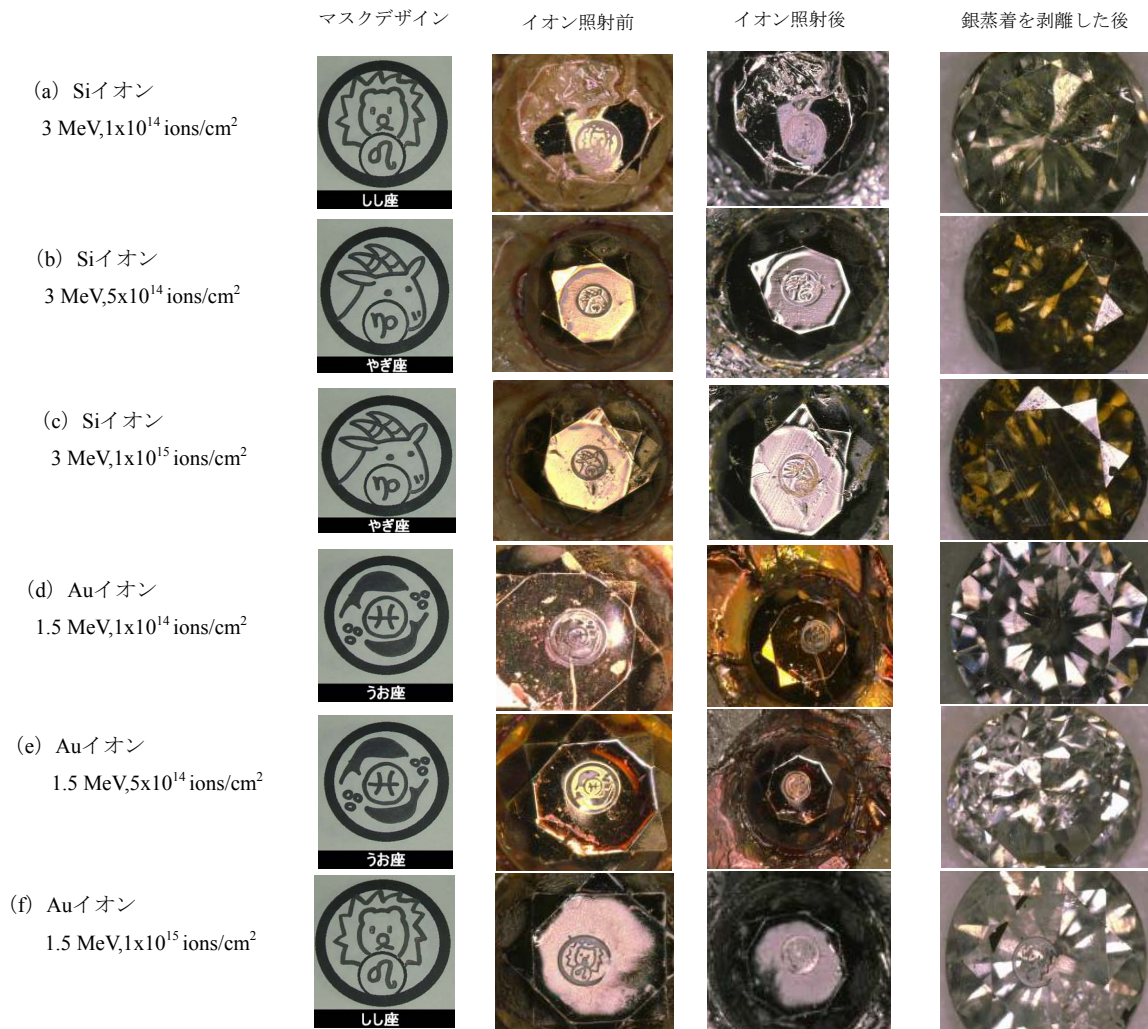


図4. フォトリジスト+銀蒸着マスク法による描画

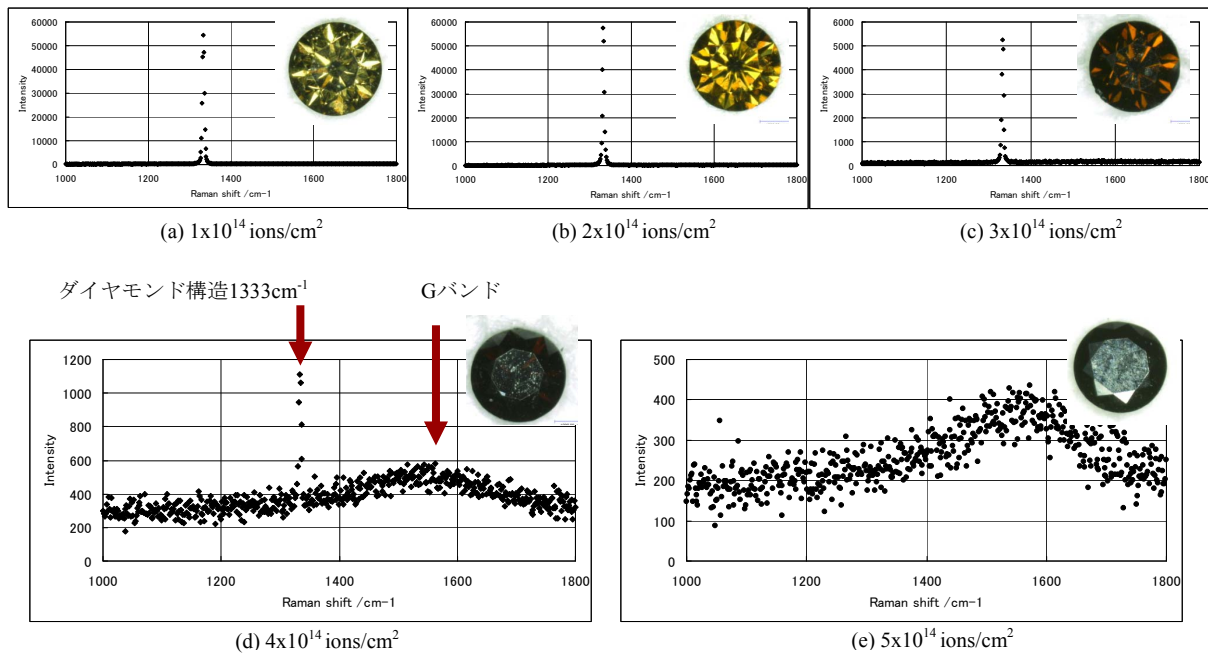
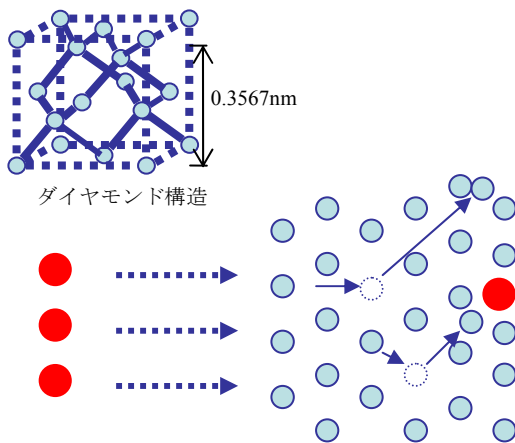


図5. Auイオン照射量とラマンスペクトルの関係

メッセージやオリジナルマークを任意に描画できるので、オリジナルジュエリーの作製にも寄与できると考えられる。

(平成 21 年 7 月 7 日 受付, 平成 21 年 9 月 5 日 再受付)



(a)イオンによる格子欠陥, 歪の発生

グリーン→イエローグリーン→ブラウン→ブラック	
小	← 格子欠陥, 結晶性の乱れ → 大
小	←イオンの原子番号 (照射量が等しい場合) →大
小	←イオンの照射量 (イオン種が同じ場合) →大

(b)結晶構造変化とカラーの関係

図6. イオン照射によるカラー化

#### 4. まとめ

イオンビームによる描画技術は、カラー文字やロゴを傷つけることなく描画できる技術であるという特長を持つ。この方法により、ダイヤモンド表面に鑑定書番号やブランドロゴなどを描画でき、信頼性の向上につながる。さらに、

#### 文 献

- (1) 梅田巖, 飯田孝一: 「ダイヤモンドの放射線着色」, 放射線と産業, Vol.63, p.36-40 (1994)
- (2) 梅田巖: 「陽子線照射によるダイヤモンドの着色試験」, 放射線と産業, Vol.67, pp.56-57 (1995)
- (3) 依田六郎: 「宝石としてのダイヤモンド」, 材料科学, Vol.22, No.1 pp.35-38 (1985)
- (4) F. H. Pough, A. A. Schulke: 「The Recognition of Surface Irradiated Diamonds」, GEMS & GEMOLOGY, Vol.VII, No.1 pp.3-11 (1951)
- (5) A. T. Collins: 「The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy」, Diamond and related materials, Vol.12, No.10/11 pp.1976-1983 (2003)
- (6) 谷口昌平, 他: 「イオン照射によるダイヤモンド表面へのカラー文字描画法」, 表面技術協会第 116 回講演大会講演要旨集, pp.174(2007)
- (7) 谷口昌平: 「イオン照射によるダイヤモンドへのカラー描画技術」, Isotope News, No.644, pp.11-13(2007)
- (8) 谷口昌平, 他: 「イオン照射によるダイヤモンドのカラー化技術」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第 2 号, pp.112-113(2007)