

明 細 書

発明の名称：

異原子ドーブナノダイヤモンド粒子及び異原子ドーブナノダイヤモンド粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、異原子ドーブナノダイヤモンド粒子及び異原子ドーブナノダイヤモンドの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ダイヤモンドの発光センターは、ナノサイズで化学的に安定な蛍光性発色団であり有機物の蛍光体に多く見られる生体内での分解、褪色、明滅を示さないために、蛍光イメージングのプローブとして期待されている。また発光センター内で励起される電子のスピン情報を外部より計測できる場合もあることにより、ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance ; 光検出磁気共鳴法) や量子ビットとしての利用も期待されている。

[0003] 特許文献1は、Siなどの異原子をドーブしたナノダイヤモンドを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：W02020/195997

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の1つの目的は、蛍光強度及び蛍光物質の濃度がより高く、品質のよい異原子ドーブナノダイヤモンドの製造法及び異原子ドーブナノダイヤモンドを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の異原子ドーブナノダイヤモンド粒子及び異原子ドーブナ

ノダイヤモンド粒子の製造方法を提供するものである。

〔１〕 以下の(i)～(ii)の条件を満たす、異原子－Vacancy(異原子－V)センターに由来する蛍光発光ピークを有する異原子ドーブナノダイヤモンド粒子：

(i)前記粒子の１質量％水懸濁液１μLをガラス基板上に滴下し、１μmの空間分解能かつ１００μm×１００μmの試料範囲における１０１×１０１の点に対して顕微ラマン装置を用いて蛍光スペクトルを取得したときに、異原子－VセンターのZPL±Xnm ($0 \leq X \leq 5$)でのZPLピークの蛍光を発する輝点数の割合が５０％以上である、

(ii) 一次粒子の平均サイズが２～７０ nmである。

〔２〕 異原子がSi、Ge、Sn及びPbからなる群から選ばれる第１４族元素である、〔１〕に記載の異原子ドーブナノダイヤモンド粒子。

〔３〕 異原子がSiであり、(i)前記粒子の１質量％水懸濁液１μLをガラス基板上に滴下し、１μmの空間分解能かつ１００μm×１００μmの試料範囲における１０１×１０１の点に対して顕微ラマン装置を用いて励起光５３２ nmで蛍光スペクトルを取得したときに、Si－VセンターのZPL 738nm±Xnm ($0 \leq X \leq 5$)でのZPLピークの蛍光を発する輝点数の割合が５０％以上である、〔１〕又は〔２〕に記載の異原子ドーブナノダイヤモンド粒子。

〔４〕 異原子がGeであり、(i)前記粒子の１質量％水懸濁液１μLをガラス基板上に滴下し、１μmの空間分解能かつ１００μm×１００μmの試料範囲における１０１×１０１の点に対して顕微ラマン装置を用いて励起光５３２ nmで蛍光スペクトルを取得したときに、Ge－VセンターのZPL 602nm±Xnm ($0 \leq X \leq 5$)でのZPLピークの蛍光を発する輝点数の割合が５０％以上である、〔１〕又は〔２〕に記載の異原子ドーブナノダイヤモンド粒子。

〔５〕 前記粒子からラマン分光法で得られるsp²炭素とsp³炭素のピーク面積比(sp²炭素/sp³炭素)が０.０１～７.０である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の異原子ドーブナノダイヤモンド粒子。

〔６〕 以下の(a)及び/又は(b)の条件を満たす、〔１〕～〔５〕のいずれか

1 項に記載の異原子ドーパノダイヤモンド粒子：

(a)前記粒子のゼータ電位が -70mV ～ 70mV である、

(b)前記粒子を3wt%の濃度で水に分散させたときのpHが1～12である。

〔7〕 前記粒子の形状が球状、楕円体状又は多面体状である、〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の異原子ドーパノダイヤモンド粒子。

〔8〕 前記粒子のBET比表面積が $20\sim 900\text{ m}^2/\text{g}$ である、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の異原子ドーパノダイヤモンド粒子。

〔9〕 前記輝点数の割合が90%以上である、〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の異原子ドーパノダイヤモンド粒子。

〔10〕 爆轟法により製造した異原子ドーパノダイヤモンド原料を以下の(I)及び/又は(II)で処理することを含む、異原子ドーパノダイヤモンド粒子の製造方法：

(I) $500\sim 650^\circ\text{C}$ での酸化処理、

(II) $300\sim 1200^\circ\text{C}$ での水素化処理。

〔11〕 前記酸化処理を酸素濃度1～100%雰囲気で行う、〔10〕に記載の製造方法。

〔12〕 前記水素化処理を水素濃度1～100%雰囲気で行う、〔10〕に記載の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明の方法により、Siなどの異原子ドーパノダイヤモンド粒子、或いは該粒子のバルクもしくは粒子集団の蛍光濃度が格段に高くなり、これにより、蛍光イメージングのプローブ、ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance ; 光検出磁気共鳴法) や量子ビットとしての有用性がさらに向上した。

図面の簡単な説明

[0008] [図1] (a) 570°C で酸化処理したSiドーパノダイヤモンド粒子の蛍光顕微鏡画像、(b) 570°C で酸化処理後、 550°C で水素化処理されたSiドーパノダイヤモンド粒子の蛍光顕微鏡画像。

[図2]比較例1～4及び実施例1、2で得られたSiドープナノダイヤモンド粒子の sp^2 炭素と sp^3 炭素のピーク面積比（ sp^2 炭素/ sp^3 炭素）と輝点数の関係を示す。

[図3]比較例5において、470℃2時間気相酸化処理したGeV蛍光NDの蛍光画像。

[図4]実施例3において、520℃2時間気相酸化処理したGeV蛍光NDの蛍光画像。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の異原子ドープナノダイヤモンド粒子は、以下の(i)～(ii)の条件を満たす：

(i) 前記粒子の1質量%水懸濁液1 μ Lをガラス基板上に滴下し、1 μ mの空間分解能かつ100 μ m $\times$ 100 μ mの試料範囲における101 $\times$ 101の点に対して顕微ラマン装置を用いて蛍光スペクトルを取得したときに、異原子-VセンターのZPL $\pm$ Xnm ($0\leq X\leq 5$)でのZPLピークの蛍光を発する輝点数の割合が50%以上である、

(ii) 一次粒子の平均サイズが好ましくは2～70nm、より好ましくは2.5～60 nm、さらに好ましくは3～55 nm、特に好ましくは3.5～50 nmである。

輝点数を測定するための顕微ラマン装置としては、例えば、堀場製作所株式会社製の顕微レーザーラマン分光光度計LabRAM HR Evolutionが挙げられる。顕微ラマン装置を用いて励起光488nm、532 nm又は633nm、1 μ mの空間分解能かつ100 μ m $\times$ 100 μ mの試料範囲における101 $\times$ 101の点に対して高速マッピング、ZPL $\pm$ Xnm ($0\leq X\leq 5$)の輝点イメージングを行い、蛍光スペクトルを取得したときに、異原子-VセンターのZPL $\pm$ Xnm ($0\leq X\leq 5$)での蛍光を発する輝点数の割合は、好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上、最も好ましくは100%である。ZPL $\pm$ Xnm ($0\leq X\leq 5$)において、Xは0nm以上5nm以下の任意の数である。輝点イメージングは、ZPL($\pm$ 0nm)で行ってもよく、ZPL $\pm$ 0.5nm、ZPL $\pm$ 1nm、ZPL $\pm$ 2nm、ZPL $\pm$ 3nm、ZPL $\pm$ 4nm、ZPL $\pm$ 5nmなどの範囲で行ってもよく、最大の波長範囲はZPL $\pm$ 5nmである。

ZPLの波長（ピークトップの波長）は、蛍光センターの構造により変わることもあるため、「 $ZPL \pm Xnm$ ($0 \leq X \leq 5$)」の範囲のZPLピークの蛍光を発する輝点数を測定し、その割合を算出した。例えば、SiVの場合、ZPLが738nm($\pm 0nm$)の場合と、ZPLが738nmから少しずれる場合の両方が考えられるが、ZPLが少しずれる場合でも、既知のZPL(738nm)から5nm超ずれることは考えられないので、 $ZPL \pm Xnm$ ($0 \leq X \leq 5$) の範囲内には収まる。

ZPLピーク波形は顕微ラマン装置に記憶されているので、 101×101 の各点において $ZPL \pm Xnm$ ($0 \leq X \leq 5$) の範囲内で、ZPLピークの有無を判断し、ZPLピークがあれば輝点ありとしてカウントされる。例えば、ZPLのずれが0nmの場合、ZPL、 $ZPL \pm 0.5nm$ 、 $ZPL \pm 1nm$ 、 $ZPL \pm 2nm$ 、 $ZPL \pm 3nm$ 、 $ZPL \pm 4nm$ 、 $ZPL \pm 5nm$ のいずれで測定してもZPLピークの蛍光を発する輝点数は変わらないことになる。 $ZPL \pm Xnm$ ($0 \leq X \leq 5$) は、ZPLピークの蛍光を発する輝点を確実に捕捉するための波長範囲を設定したものである。輝点数は、最大で $101 \times 101 = 10201$ であり、輝点数が10201個のとき、異原子-Vセンターの $ZPL \pm Xnm$ ($0 \leq X \leq 5$) での蛍光を発する輝点数の割合は100%になる。輝点数の割合が50%以上のとき、輝点数は5101個以上になる。輝点数の測定は、ガラス基板上の中心部、中間層、外周部のいずれで行ってもよいが、好ましくは少なくともサンプル塗布部の内側で行う。輝点数の割合は、中心部、中間層、外周部の少なくとも1つで好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上、最も好ましくは100%であればよく、より好ましくは中心部、中間層、外周部の少なくとも2つで好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上、最も好ましくは100%であればよく、最も好ましくは中心部、中間層、外周部の全てで好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上、最も好ましくは100%である。なお、中心部とは、ドロップ塗布した懸濁液が最後に乾燥する箇所を意味し、外周部とは塗布部の外周にコーヒリング状の形成される厚みのある塗布部を意味する。中間層は外周部と中心部の間を意味する。一次粒子の平均サイズは、粉末X線回折法(XRD)の分析結果から、シェラーの式により求めるこ

とができる。XRDの測定装置は、例えば全自動多目的X線回折装置（株式会社リガク製）を挙げることができる。

[0010] 本発明の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子からラマン分光法で得られる $s p^2$ 炭素と $s p^3$ 炭素のピーク面積比（ $s p^2$ 炭素/ $s p^3$ 炭素）は、好ましくは0.01～7、0.05～3、好ましくは0.1～1.2、0.1～1より好ましくは0.1～0.5、さらに好ましくは0.1～0.3である。本発明の酸化処理により $s p^2$ 炭素の割合を低減し、蛍光強度を高めることができる。

$s p^2$ 炭素と $s p^3$ 炭素のピーク面積比（ $s p^2$ 炭素/ $s p^3$ 炭素）は、例えば325nmのレーザー、顕微ラマン分光装置を用いて、顕微ラマン分光法により測定することができる。 $s p^2$ 炭素のピーク面積は 1250cm^{-1} と 1328cm^{-1} 付近に現れる2つのピークの合計の面積を指し、 $s p^3$ 炭素のピーク面積は 1500cm^{-1} と 1590cm^{-1} 付近に現れる2つのピークの合計の面積を指す。顕微ラマン分光装置としては、例えば顕微レーザーラマン分光光度計LabRAM HR Evolution（堀場製作所株式会社製）を使用することができる。

1つの実施形態において、本発明の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子は、プラス又はマイナスのゼータ電位を有する。異原子ドーパナノダイヤモンド粒子の好ましいゼータ電位は、好ましくは -70mV 以上もしくは 70mV 以下であり、より好ましくは -60mV 以上もしくは 30mV 以下である。本発明の好ましい1つの実施形態において、異原子ドーパナノダイヤモンドのゼータ電位は、好ましくは $-70\sim 70\text{mV}$ 、より好ましくは $-60\sim 30\text{mV}$ である。

[0011] 本発明の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子を3wt%の濃度で水に分散させたときのpHは、好ましくは1～12である。

本発明の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子の形状は、特に限定されないが、好ましくは球状、楕円体状又は多面体状が挙げられる。

[0012] 本発明の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子のBET比表面積は、好ましくは $20\sim 900\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $25\sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $30\sim 700\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $35\sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $50\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ より好ましくは $200\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積は、窒素吸着により測定することができる。BET比表面積の測定装置は、例えばBELSORP-mi

niII（マイクロトラック・ベル株式会社製）を挙げることができる。BET比表面積は、例えば以下の条件で測定することができる。

- ・測定粉末量：40mg
- ・予備乾燥：120℃、真空中で3時間処理
- ・測定温度：-196℃（液体窒素温度）

[0013] 本発明の異原子ドーパナノダイヤモンドの異原子含有量は、好ましくは0.0001～10.0質量%、より好ましくは0.0001～5.0質量%、さらに好ましくは0.0001～1.0質量%である。異原子含有量は、例えば誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、XRF、SIMS（二次イオン質量分析）により測定することができる。異原子ドーパナノダイヤモンドの異原子含有量は、異原子がSi、Ge、Sn、Pbなどの第14族元素の場合、アルカリ融解後、酸性溶液として定量することができる。

本発明の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子における異原子-Vセンターの濃度は、好ましくは $1 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ 以上であり、より好ましくは $2 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ である。異原子-Vセンターの濃度は、例えば共焦点レーザー顕微鏡、または蛍光吸光分光装置を利用することで特定できると推定される。なお、蛍光吸光分析による異原子-Vセンターの濃度の決定は、文献(DOI 10.1002/pssa.201532174)を参照できる。

[0014] 本明細書において、異原子は、B、P、Si、S、Cr、Sn、Al、Ge、Li、Na、K、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、Hg、Ga、In、Tl、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te、Co、Xe、F、Y及びランタノイドからなる群から選ばれ、好ましくはSi、Ge、Sn、B、P、Ni、Ti、Co、Xe、Cr、W、Ta、Zr、Zn、Ag、Pb及びランタノイドからなる群から選ばれ、さらに好ましくはSi、Ge、Sn、B、P、Ni、Ti、Co、Xe、Cr、W、Ta、Zr、Zn、Ag及びPbからなる群から選ばれる。

ナノダイヤモンドにドーパされる好ましい異原子は、Si、Ge、Sn及

びP bからなる群から選ばれる第14族元素、B(ホウ素)、P(リン)、N iであり、より好ましい異原子は、S i、B、Pである。

[0015] 1つの好ましい実施形態において、本発明の製造方法で得られるナノダイヤモンド粒子は、S i、G e、S n及びP bからなる群から選ばれる第14族元素、B、P、N iからなる群から選ばれる少なくとも1種と他の異原子の少なくとも1種を含む。

他の好ましい実施形態において、本発明の製造方法で得られるナノダイヤモンド粒子は、S i、B、P、N iからなる群から選ばれる少なくとも1種と他の異原子の少なくとも1種を含む。本発明の製造方法で得られるナノダイヤモンド粒子にドーピングされる異原子の数は、好ましくは1～5種、より好ましくは1～4種、さらに好ましくは1種、2種又は3種である。

[0016] 本発明の製造方法で使用される異原子ドーピングナノダイヤモンド原料は、例えば、少なくとも1種の爆薬と少なくとも1種の異原子化合物を含む爆薬組成物を混合する工程、得られた混合物を密閉容器内で爆発させる工程を含む爆轟法により製造することができる。容器としては、金属製容器、合成樹脂製容器が挙げられる。爆薬と異原子化合物は、圧搾法(pressing)、注填法(casting)によって成形することが好ましい。爆薬と異原子化合物の粒子(乾燥粉体)を作るための方法として、晶析法、破碎法、スプレーフラッシュ法(spray flash evaporation)が挙げられる。

異原子ドーピングナノダイヤモンド原料は、酸化処理及び/又は水素化処理を行うことで、蛍光強度を高めることができる。好ましくは、酸化処理及び水素化処理を行い、より好ましくは先に酸化処理を行い、その後に水素化処理を行う。

[0017] 酸化処理は、温度が重要であり、470℃以下ではsp²炭素の割合を低減して蛍光強度を高めることはできない。酸化処理の温度の下限は、好ましくは500℃、510℃、520℃、530℃、540℃、550℃であり、上限は650℃、640℃、630℃、620℃、610℃、600℃、590℃である。最も好ましい酸化処理温度は550～590℃である。酸化処理における雰囲気中の酸素濃度は、好ましくは1～100 v

/v%、1～50 v/v%、1～25 v/v%、より好ましくは1～10 v/v%である。酸化処理の時間は、好ましくは0.5～20時間、0.5～10時間、1～5時間より好ましくは1～3時間である。

水素化処理温度も重要であり、水素化処理温度の下限は、好ましくは300℃、350℃、400℃、410℃、420℃又は430℃であり、水素化処理温度の上限は、好ましくは1200℃、1210℃、1220℃又は1230℃である。水素化処理における雰囲気中の水素濃度は、好ましくは1～100 v/v%、1～50 v/v%、1～25 v/v%より好ましくは1～10 v/v%である。水素化処理の時間は、好ましくは1～10時間、2～9時間、3～8時間より好ましくは4～7時間である。

[0018] 本発明の製造方法で得られる好ましい異原子ドーパナノダイヤモンド粒子は、異原子-Vセンターによる蛍光発光ピークを有する。蛍光発光ピークの波長は、例えば異原子がケイ素を含む場合、好ましくは720～770 nm、より好ましくは730～760 nmであり、異原子がゲルマニウムを含む場合、好ましくは580～630 nm、より好ましくは590～620 nmであり、異原子がスズを含む場合、好ましくは590～650 nm、より好ましくは600～640 nmであり、異原子が鉛を含む場合、好ましくは540～600 nm、より好ましくは550～590 nmである。

[0019] 本発明の1つの好ましい実施形態において、異原子がリン、ホウ素以外である異原子-Vacancyセンターの蛍光を発する、本発明の製造方法で得られる異原子ドーパナノダイヤモンド粒子は、さらにリン及び/又はホウ素がドーパされていてもよい。これらの原子（B及び/又はP）が導入されることにより、B及び/又はP以外の異原子-Vセンターやその他ドーパされた異原子に由来する欠陥（発光中心）の電荷を調整し、蛍光を安定させる効果があると考えられる。また、本発明の製造方法で得られる異原子ドーパナノダイヤモンド及び本発明の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子は、NVセンターによる蛍光発光を含んでいてもよい。NVセンターは窒素と空孔（Vacancy）による発光中心で、575nm付近および/または637nm付近にZPL（ゼロフォノンライン）によるピークを持つ幅広い蛍光スペクトルを持ち、例えば532nm励起で550～800nm程度の幅広い蛍光スペクトルを持つ。例えばリン、ホウ素などの蛍光に直接

関係しない異原子をドーピングしたときに、NVセンター強度が強くなる可能性があり、好ましい。本発明のより好ましい1つの実施形態において、Siドーブナノダイヤモンド粒子の蛍光発光ピークは、ZPL (Zero Phonon Line) と言われる約738nmの鋭いピークを含む。なお、Ge-VのZPLは約602nm、Sn-VのZPLは約620nm、Pb-VのZPLは約552nmである。

[0020] 本発明の製造方法で得られる異原子ドーブナノダイヤモンド粒子における少なくとも1種の異原子Vセンターの濃度は、好ましくは $1 \times 10^{10} / \text{cm}^3$ 以上であり、より好ましくは $2 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ である。この異原子Vセンターの濃度は、ナノダイヤモンドが2以上の異原子Vセンターを含む場合、その合計の濃度である。異原子Vセンターの濃度は、例えば共焦点レーザー顕微鏡、または蛍光吸光分光装置を利用することで特定できると推定される。なお、蛍光吸光分析による異原子Vセンターの濃度の決定は、文献(DOI 10.1002/pssa.201532174)を参照できる。

異原子化合物は、少なくとも1種の異原子（炭素以外の原子）を含む化合物であり、有機化合物と無機化合物のいずれであってもよい。

[0021] 本発明の製造方法で得られる異原子ドーブナノダイヤモンドの一次粒子の平均サイズは、好ましくは2～70 nm、より好ましくは2.5～60 nm、さらに好ましくは3～55 nm、特に好ましくは3.5～50 nmである。一次粒子の平均サイズは、粉末X線回折法(XRD)の分析結果から、シェラーの式により求めることができる。XRDの測定装置は、例えば全自動多目的X線回折装置（株式会社リガク製）を挙げることができる。

[0022] 本発明の製造方法で得られる異原子ドーブナノダイヤモンド粒子の炭素含有量は、好ましくは70～99質量%、より好ましくは75～98質量%、さらに好ましくは80～97質量%である。

本発明の製造方法で得られる異原子ドーブナノダイヤモンド粒子の水素含有量は、好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.2～4.5質量%、さらに好ましくは0.3～4.0質量%である。

本発明の製造方法で得られる異原子ドーブナノダイヤモンド粒子の窒素含

有量は、好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.2～4.5質量%、さらに好ましくは0.3～4.0質量%である。

本発明の製造方法で得られる異原子ドーパナノダイヤモンドの炭素、水素、窒素の含有量は、元素分析により測定することができる。

[0023] 本発明の製造方法で得られる異原子ドーパナノダイヤモンドの異原子含有量は、好ましくは0.0001～10.0質量%、より好ましくは0.0001～5.0質量%、さらに好ましくは0.0001～1.0質量%である。異原子含有量は、例えば誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)、XRF、SIMS（二次イオン質量分析）により測定することができ、異原子ドーパナノダイヤモンドはアルカリ融解後、酸性溶液として定量することができる。また、異原子含有量は、ナノダイヤモンドが2以上の異原子を含む場合、それらの合計の含有量である。

[0024] 本発明の製造方法で得られる好ましい1つの実施形態の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子は、ラマン分光法により、ラマンシフトのチャートにおいてダイヤモンド、グラファイト、表面ヒドロキシ基(OH)、表面カルボニル基(CO)に特徴的なピークを特定できる。ラマンシフトチャートにおけるダイヤモンドに特徴的なピークは1100～1400 cm^{-1} であり、グラファイトに特徴的なピークは1450～1700 cm^{-1} であり、表面ヒドロキシ基(OH)に特徴的なピークは1500～1750 cm^{-1} であり、表面カルボニル基(CO)に特徴的なピークは1650～1800 cm^{-1} である。ダイヤモンド、グラファイト、表面ヒドロキシ基(OH)、表面カルボニル基(CO)に特徴的なピークの面積は、ラマン分光装置により示される。ラマン光源のレーザー波長は、例えば325nm又は488nmである。ラマン分光装置としては、共焦点顕微ラマン分光装置（例えば、商品名：顕微レーザーラマン分光光度計 LabRAM HR Evolution、堀場製作所株式会社製）を使用することができる。

本発明の製造方法で得られる好ましい1つの実施形態の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子において、ダイヤモンドのピーク面積(D)とグラファイトのピーク面積(G)の比(D/G)は、好ましくは0.2～9、より好ましくは0.3～8、さらに好ましくは0.5～7である。

[0025] 本発明の製造方法で得られる好ましい1つの実施形態の異原子ドーパノダイヤモンド粒子において、表面ヒドロキシ基(OH)のピーク面積(H)とダイヤモンドのピーク面積(D)の比(H/D)は、好ましくは0.1~5、より好ましくは0.1~4.0、さらに好ましくは0.1~3.0である。

本発明の製造方法で得られる好ましい1つの実施形態の異原子ドーパノダイヤモンド粒子において、表面カルボニル基(CO)のピーク面積(C)とダイヤモンドのピーク面積(D)の比(C/D)は、好ましくは0.01~1.5、より好ましくは0.03~1.2、さらに好ましくは0.05~1.0である。

ナノダイヤモンド粒子のラマン分析手法として、文献(例えば、Vadym N. Mochalin et al., NATURE NANOTECHNOLOGY, 7(2012)11-23、特にFigure 3)を参照することができる。

[0026] 本発明の他の1つの好ましい実施形態において、本発明の製造方法で得られる異原子ドーパノダイヤモンド粒子の表面に少なくとも1種の酸素官能基末端及び／又は少なくとも1種の水素末端を有していてもよい。酸素官能基末端としては、OH、COOH、CONH₂、C=O、CHOなどが挙げられ、OH、C=O、COOHが好ましい。水素末端としては、炭素数1~20のアルキル基が挙げられる。

本発明の製造方法で得られる異原子ドーパノダイヤモンド粒子の表面に少なくとも1種の酸素官能基末端が存在することで、ナノダイヤモンド粒子の凝集が抑制されるので好ましい。本発明の製造方法で得られる異原子ドーパノダイヤモンド粒子の表面に少なくとも1種の水素末端が存在することで、ゼータ電位がプラスになり、酸性水溶液中で安定的かつ高分散するので好ましい。

[0027] 本発明の他の1つの好ましい実施形態において、本発明の製造方法で得られる異原子ドーパノダイヤモンド粒子はコアシェル構造を有していてもよい。本発明の製造方法で得られるコアシェル構造の異原子ドーパノダイヤモンド粒子のコアは少なくとも1種の異原子がドーパされたナノダイヤモンド粒子である。このコアは、異原子Vセンターを有し、蛍光を発するもので

あることが好ましい。シェルは非ダイヤモンド被覆層であり、sp²炭素を含んでいてもよく、さらに酸素原子を含有することが好ましい。シェルはグラファイト層であってもよい。シェルの厚さは、好ましくは5 nm以下、より好ましくは3 nm以下、さらに好ましくは1 nm以下である。シェルは表面に親水性官能基を有していてもよい。

[0028] 本発明の製造方法で得られた異原子ドーブナノダイヤモンド粒子の形状は、好ましくは球状、楕円体状或いはそれらに近い多面体状である。

本発明の製造方法において、爆轟法における爆薬と異原子化合物の混合は、溶媒の存在下或いは非存在下のいずれであってもよく、混合後に圧搾法もしくは注填法により成形することができる。

爆薬、異原子化合物の平均粒子径は、好ましくは10mm以下、より好ましくは5mm以下、さらに好ましくは1mm以下である。なお、これらの平均粒子径は、レーザ回折・散乱法、光学顕微鏡、ラマン法により測定することができる。

爆発により得られた生成物は、本発明のさらに精製工程、ポスト処理工程に供することができる。精製工程は、混酸処理、アルカリ処理の一方又は両方を含むことができる。好ましい精製工程は混酸処理工程である。

[0029] 爆薬と異原子化合物を含む爆薬組成物を容器内で爆発させると、異原子ドーブナノダイヤモンドの他に、グラファイト、金属不純物、異原子単体、異原子酸化物などが生成する。グラファイトと金属不純物は混酸処理で除去することができる、異原子がSi、Ge、Sn、Pbなどの第14族元素の場合、第14族元素単体（Si、Ge、Sn、Pb）と第14族元素酸化物（SiO₂、GeO₂、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂など）はアルカリ処理で除去することができる。

混酸は、濃硫酸と濃硝酸の混酸を挙げることができ、好ましくは濃硫酸：濃硝酸＝1：1（体積比）の混酸を挙げることができる。混酸処理の温度は50～200℃であり、混酸処理の時間は0.5～24時間である。

[0030] アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金

属水酸化物を挙げることができる。アルカリ処理の温度は30～150℃であり、アルカリ処理の時間は0.5～24時間である。

ポスト処理工程は、アニーリングを含むことができる。アニーリング処理により、異原子ドーパナノダイヤモンド中のドーパされた異原子と欠陥(Vacancy)が出会い、異原子Vセンターを形成することができる。任意の工程であるが、アニーリングの前に空孔形成工程を行ってもよい。空孔形成工程は、イオンビーム又は電子ビームの照射により行う。空孔形成工程を行わなくてもアニーリングにより異原子Vセンターは形成されるが、空孔形成工程の後のアニーリングを行うことでより多くの異原子Vセンターが形成され得る。イオンビーム照射又は電子ビーム照射により導入する空孔密度は、上限はダイヤモンドが破壊されてしまう濃度 ($>1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の空孔濃度) により限定されるが、下限に関しては例えば $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以上、さらに $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以上である。イオンビームは、好ましくは水素 (H) 又はヘリウム (He) のイオンビームである。例えば、水素のイオンビームのエネルギーは、好ましくは10～1500 keVであり、ヘリウムのイオンビームのエネルギーは、好ましくは20～2000 keVである。電子線のエネルギーは、好ましくは500～5000 keVである。

アニーリングの温度は、好ましくは800℃以上であり、アニーリング時間は30分以上である。

[0031] 爆薬としては、特に限定されず、公知の爆薬を広く用いることができる。具体例としては、トリニトロトルエン (TNT)、シクロトリメチレントリニトラミン (ヘキソゲン、RDX)、シクロテトラメチレンテトラニトラミン (オクトゲン)、トリニトロフェニルメチルニトラミン (テトリル)、ペンタエリスリトールテトラニトレート (PETN)、テトラニトロメタン (TNM)、トリアミノトリニトロベンゼン、ヘキサニトロスチルベン、ジアミノジニトロベンゾフロキサンなどが挙げられ、これらを1種単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0032] 以下に具体例が記載されている異原子化合物は、単なる例示であり、公知の異原子化合物が広く使用できる。

異原子がケイ素の場合、有機のケイ素化合物としては、

・ アセトキシトリメチルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、トリアセトキシメチルシラン、アセトキシトリエチルシラン、ジアセトキシジエチルシラン、トリアセトキシエチルシラン、アセトキシトリプロピルシラン、メトキシトリメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリメチルフェノキシシランなどの低級アルキル基を有するシラン、

[0033] ・ トリクロロメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、クロロトリメチルシラン、トリクロロエチルシラン、ジクロロジエチルシラン、クロロトリエチルシラン、トリクロロフェニルシラン、ジクロロジフェニルシラン、クロロトリフェニルシラン、ジクロロジフェニルシラン、ジクロロメチルフェニルシラン、ジクロロエチルフェニルシラン、クロロジフルオロメチルシラン、ジクロロフルオロメチルシラン、クロロフルオロジメチルシラン、クロロエチルジフルオロシラン、ジクロロエチルフルオロシラン、クロロジフルオロプロピルシラン、ジクロロフルオロプロピルシラン、トリフルオロメチルシラン、ジフルオロジメチルシラン、フルオロトリメチルシラン、エチルトリフルオロシラン、ジエチルジフルオロシラン、トリエチルフルオロシラン、トリフルオロプロピルシラン、フルオロトリプロピルシラン、トリフルオロフェニルシラン、ジフルオロジフェニルシラン、フルオロトリフェニルシラン、トリブロムメチルシラン、ジブロムジメチルシラン、ブロムトリメチルシラン、ブロムトリエチルシラン、ブロムトリプロピルシラン、ジブロムジフェニルシラン、ブロムトリフェニルシランなどのハロゲン原子を有するシラン、

[0034] ・ ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、ヘキサプロピルジシラン、ヘキサフェニルジシラン、オクタフェニルシクロテトラシランなどのポリシラン

- ・ トリエチルシラザン、トリプロピルシラザン、トリフェニルシラザン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサエチルシクロトリシラザン、オクタエチルシクロテトラシラザン、ヘキサフェニルシクロトリシラザンなどのシラザン、

- ・ シラベンゼン、ジシラベンゼンなどの芳香環にケイ素原子が組み込まれた芳香族シラン

- ・ トリメチルシラノール、ジメチルフェニルシラノール、トリエチルシラノール、ジエチルシランジオール、トリプロピルシラノール、ジプロピルシランジオール、トリフェニルシラノール、ジフェニルシランジオールなどの水酸基含有シラン

[0035] ・ テトラメチルシラン、エチルトリメチルシラン、トリメチルプロピルシラン、トリメチルフェニルシラン、ジエチルジメチルシラン、トリエチルメチルシラン、メチルトリフェニルシラン、テトラエチルシラン、トリエチルフェニルシラン、ジエチルジフェニルシラン、エチルトリフェニルシラン、テトラフェニルシランなどのアルキルもしくはアリール置換シラン、

- ・ トリフェニルシリルカルボン酸、トリメチルシリル酢酸、トリメチルシリルプロピオン酸、トリメチルシリル酪酸などのカルボキシル基含有シラン、

[0036] ・ ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサプロピルジシロキサン、ヘキサフェニルジシロキサンなどのシロキサン、

- ・ メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、トリエチルシラン、トリプロピルシラン、ジフェニルシラン、トリフェニルシランなどのアルキル基もしくはアリール基と水素原子を有するシラン、

- ・ テトラキス（クロロメチル）シラン、テトラキス（ヒドロキシメチル）シラン、テトラキス（トリメチルシリル）シラン、テトラキス（トリメチルシリル）メタン、テトラキス（ジメチルシラノリル）シラン、テトラキス（トリ（ヒドロキシメチル）シリル）シラン、テトラキス（ニトレートメチル）シラン、

などが挙げられる。

[0037] 無機ケイ素化合物としては、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、窒化ケイ素、酸化炭化ケイ素、窒化炭化ケイ素、シラン、或いはケイ素をドーブした炭素材料等が挙げられる。ケイ素をドーブする炭素材料としては黒鉛、グラファイト、活性炭、カーボンブラック、ケッチェンブラック、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボン、アセチレンブラック、カーボンファイバー、メソポーラスカーボンなどが挙げられる。

ホウ素化合物としては、例えば、無機ホウ素化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。

無機ホウ素化合物としては、例えば、オルトホウ酸、二酸化二ホウ素、三酸化二ホウ素、三酸化四ホウ素、五酸化四ホウ素、三臭化ホウ素、テトラフルオロホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸マグネシウムなどが挙げられる。

[0038] 有機ホウ素化合物としては、例えば、トリエチルボラン、(R)-5, 5-ジフェニル-2-メチル-3, 4-プロパノ-1, 3, 2-オキサザボロリジン、ホウ酸トリイソプロピル、2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン、ビス(ヘキシレングリコラト)ジボロン、4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル)-1H-ピラゾール、tert-ブチル-N-[4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 2, 3-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]カルバメート、フェニルボロン酸、3-アセチルフェニルボロン酸、三フッ化ホウ素酢酸錯体、三フッ化ホウ素スルホラン錯体、2-チオフェンボロン酸、トリス(トリメチルシリル)ボラートなどが挙げられる。

リン化合物としては、例えば、無機リン化合物、有機リン化合物などが挙げられる。無機リン化合物としては、ポリリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

[0039] 有機リン化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェ

ート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジブチルホスフェート、エチルジプロピルホスフェート、2-エチルヘキシルジ(p-トリル)ホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)p-トリルホスフェート、トリトリルホスフェート、ジ(ドデシル)p-トリルホスフェート、トリス(2-ブトキシエチル)ホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、ジブチルフェニルホスフェート、フェニルビスドデシルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、p-トリルビス(2, 5, 5'-トリメチルヘキシル)ホスフェート、クレジルー2, 6-キシレニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェート、トリス(t-ブチルフェニル)ホスフェート、トリス(i-プロピルフェニル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)フェニルホスフェート、トリ(ノニルフェニル)ホスフェート、フェニルビスネオペンチルホスフェートなどのリン酸エステル、

1, 3-フェニレン ビス(ジフェニルホスフェート)、1, 4-フェニレン ビス(ジキシレニルホスフェート)、1, 3-フェニレン ビス(3, 5, 5'-トリメチルヘキシルホスフェート)、ビスフェノールA ビス(ジフェニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニル ビス(ジキシレニルホスフェート)、1, 3, 5-フェニレン トリス(ジキシレニルホスフェート)などの縮合リン酸エステル、

トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイトなどの亜リン酸エステル、

1, 3-フェニレン ビス(ジフェニルホスファイト)、1, 3-フェニレン ビス(ジキシレニルホスファイト)、1, 4-フェニレン ビス(3, 5, 5'-トリメチルヘキシルホスファイト)、ビスフェノールA ビス(ジフェニルホスファイト)、4, 4'-ビフェニル ビス(ジキシレニルホ

スファイト)、1, 3, 5-フェニレン トリス (ジキシレニルホスファイト) などの亜リン酸エステルが挙げられる。

ゲルマニウム化合物としては、メチルゲルマン、エチルゲルマン、トリメチルゲルマニウムメトキシド、ジメチルゲルマニウムジアセテート、トリブチルゲルマニウムアセテート、テトラメトキシゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、イソブチルゲルマン、三塩化アルキルゲルマニウム、三塩化ジメチルアミノゲルマニウム等の有機ゲルマニウム化合物、としては、ニトロトリフェノール錯体($\text{Ge}_2(\text{n t p})_2\text{O}$)、カテコール錯体($\text{Ge}(\text{c a t})_2$) 又はアミノピレン錯体($\text{Ge}_2(\text{a p})_2\text{C l}_2$)等のゲルマニウム錯体、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド等のゲルマニウムアルコキシドが挙げられる。

[0040] スズ化合物としては、例えば、酸化スズ (II)、酸化スズ (IV)、硫化スズ (II)、硫化スズ (IV)、塩化スズ (II)、塩化スズ (IV)、臭化スズ (II)、フッ化スズ (II)、酢酸スズ、硫酸スズなどの無機スズ化合物、テトラメチルスズのようなアルキルスズ化合物、モノブチルスズオキシドのようなモノアルキルスズオキシド化合物、ジブチルスズオキシドのようなジアルキルスズオキシド化合物、テトラフェニルスズのようなアリースズ化合物、ジメチルスズマレエート、ヒドロキシブチルスズオキサイド、モノブチルスズトリス (2-エチルヘキサノエート) などの有機スズ化合物などが挙げられる。

ニッケル化合物としては、例えば、塩化ニッケル (II)、臭化ニッケル (II)、ヨウ化ニッケル (II) 等の二価のハロゲン化ニッケル、酢酸ニッケル (II)、炭酸ニッケル (II) などの無機ニッケル化合物、ニッケルビス (エチルアセトアセテート)、ニッケルビス (アセチルアセトナート) などの有機ニッケル化合物などが挙げられる。

[0041] チタン化合物としては、例えば、二酸化チタン、窒化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムなどの無機チタン化合物、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テ

トラブチロキシチタン等のテトラアルコキシチタン；チタン酸テトラエチレングリコール、チタン酸ジ-*n*-ブチルビス（トリエタノールアミン）、ビス（アセチルアセトン）酸ジ-イソプロポキシチタン、オクタン酸イソプロポキシチタン、トリメタクリル酸イソプロピルチタン、トリアクリル酸イソプロピルチタン、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ブチルメチルピロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルジ（ジラウリルホスファイト）チタネート、ジメタクリルオキシアセテートチタネート、ジアクリルオキシアセテートチタネート、ジ（ジオクチルホスフェート）エチレンチタネート、トリ（ジオクチルリン酸）イソプロポキシチタン、イソプロピルトリス（ジオクチルピロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルピロホスフェート）オキシアセテートチタネート、トリス（ジオクチルピロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリ-*n*-ドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリロイルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（*N*-アミノエチル-アミノエチル）チタネートなどの有機チタン化合物などが挙げられる。

[0042] コバルト化合物としては、例えば、コバルト無機酸塩、コバルトハロゲン化合物、酸化コバルト、水酸化コバルト、ジコバルトオクタカルボニル、コバルト水素テトラカルボニル、テトラコバルトドデカカルボニル、アルキリジントリコバルトノナカルボニルなどの無機コバルト化合物、コバルトトリス（エチルアセトアセテート）、コバルトトリス（アセチルアセトナート）、コバルトの有機酸塩（例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン

酸塩、ステアリン酸塩；メタンスルホン酸塩、エタンスルホン酸塩、オクタンスルホン酸塩、ドデカンスルホン酸塩などのアルキルスルホン酸塩（例えば、 C_{6-18} アルキルスルホン酸塩）；ベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、デシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などのアルキル基で置換されていてもよいアリールスルホン酸塩（例えば、 C_{6-18} アルキル-アリールスルホン酸塩））、有機コバルト錯体等が挙げられる。錯体を構成する配位子としては、OH（ヒドロキシ）、アルコキシ（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）、アシル（アセチル、プロピオニルなど）、アルコキシカルボニル（メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど）、アセチルアセトナート、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子（塩素、臭素など）、CO、CN、酸素原子、 H_2O （アコ）、ホスフィン（トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど）のリン化合物、 NH_3 （アンミン）、NO、 NO_2 （ニトロ）、 NO_3 （ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

[0043] キセノン化合物としては、例えば、 XeF_2 、 XeF_4 、 XeF_6 、 $XeOF_2$ 、 $XeOF_4$ 、 XeO_2F_4 などのフッ化物、 XeO_3 、 XeO_4 などの酸化物、キセノン酸 $Xe(OH)_6$ とその塩 Ba_3XeO_6 など、過キセノン酸 H_4XeO_6 とその塩 Na_4XeO_6 、金属カルボニルとの錯体 $M(CO)_5Xe$ （ $M = Cr, Mo, W$ ）、水和物などが挙げられる。

クロム化合物としては、例えば、アセチルアセトンクロムなどのクロムアセチルアセトン錯体、クロム（III）イソプロポキシドなどのクロムアルコキシド、酢酸クロム（III）、二酢酸ヒドロキシクロム（III）などの有機酸クロム、トリス(アリル)クロム、トリス(メタリル)クロム、トリス(クロチル)クロム、ビス(シクロペンタジエニル)クロム（即ち、クロモセン）、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロム（即ち、デカメチルクロモセン）、ビス(ベンゼン)クロム、ビス(エチルベンゼン)クロム、ビス(メシチレン)クロム、ビス(ペンタジエニル)クロム、ビス(2,4-ジメチルペンタジ

エニル)クロム、ビス(アリル)トリカルボニルクロム、(シクロペンタジエニル)(ペンタジエニル)クロム、テトラ(1-ノルボルニル)クロム、(トリメチレンメタン)テトラカルボニルクロム、ビス(ブタジエン)ジカルボニルクロム、(ブタジエン)テトラカルボニルクロム、及びビス(シクロオクタテトラエン)クロムなどの有機クロム化合物が挙げられる。

[0044] タングステン化合物としては、例えば、三酸化タングステン、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウムなどの無機タングステン化合物、エチルボリルエチリデン (ethylborylethylidene) 配位子等のホウ素原子配位タングステン錯体；カルボニル配位子やシクロペンタジエニル配位子、アルキル基配位子、オレフィン系配位子等の炭素原子配位タングステン錯体；ピリジン配位子、アセトニトリル配位子等の窒素原子配位タングステン錯体；ホスフィン配位子、ホスファイト配位子等の配位したリン原子配位タングステン錯体；ジエチルカルバモジチオラト配位子等が配位した硫黄原子配位タングステン錯体などの有機タングステン化合物などが挙げられる。

タリウム化合物としては、例えば、硝酸タリウム、硫酸タリウム、フッ化タリウム、塩化タリウム、臭化タリウム、ヨウ化タリウムなどの無機タリウム化合物、トリメチルタリウム、トリエチルタリウム、トリイソブチルタリウムなどのトリアルキルタリウム、ジアルキルタリウムハライド、アルケニルジアルキルタリウム、アルキニルジアルキルタリウム、トリフェニルタリウム、トリトリルタリウムなどのアリールタリウム、ジアリールタリウムハライド、2-エチルヘキサン酸タリウム、マロン酸タリウム、ギ酸タリウム、タリウムエトキシド、タリウムアセチルアセトナートなどの有機タリウム化合物が挙げられる。

[0045] ジルコニウム化合物としては、例えば、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、フッ化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウムなどの無機ジルコニウム化合物、ジルコニウムn-プロポキシド、ジルコニウムn-ブトキシド

、ジルコニウムt-ブトキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニルアセテート、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトナート、ジルコニウムビスアセチルアセトナート、ジルコニウムエチルアセトアセテート、ジルコニウムアセチルアセトナートビスエチルアセトアセテート、ジルコニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート、ジルコニウムトリフルオロアセチルアセトナートなどの有機ジルコニウム化合物などが挙げられる。

亜鉛化合物としては、例えば、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ドデカン酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナート、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、カルバミン酸亜鉛等が挙げられる。

[0046] 銀化合物としては、例えば、酢酸銀、ピバル酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、安息香酸銀等の有機銀化合物；硝酸銀、フッ化銀、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、硫酸銀、酸化銀、硫化銀、テトラフルオロホウ酸銀、ヘキサフルオロリン酸銀(AgPF_6)、ヘキサフルオロアンチモン酸銀(AgSbF_6)等の無機銀化合物等が挙げられる。

鉛化合物としては、例えば、一酸化鉛(PbO)、二酸化鉛(PbO_2)、鉛丹(Pb_3O_4)、鉛白($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$)、硝酸鉛($\text{Pb(NO}_3)_2$)、塩化鉛(PbCl_2)、硫化鉛(PbS)、黄鉛(PbCrO_4 、 Pb(SCrO_4)、 $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$)、炭酸鉛(PbCO_3)、硫酸鉛(PbSO_4)、フッ化鉛(PbF_2)、4フッ化鉛(PbF_4)、臭化鉛(PbBr_2)、ヨウ化鉛(PbI_2)等の無機鉛化合物、酢酸鉛($\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$)、4カルボン酸鉛($\text{Pb(OCOCH}_3)_4$)、テトラエチル鉛($\text{Pb(CH}_3\text{CH}_2)_4$)、テトラメチル鉛($\text{Pb(CH}_3)_4$)、テトラブチル鉛($\text{Pb(C}_4\text{H}_9)_4$)等の有機鉛化合物が挙げられる。

[0047] アルミニウム化合物としては、例えば、酸化アルミニウムなどの無機アルミニウム化合物、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、イソプロポキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム、ト

リブトキシアルミニウム等のアルコキシ化合物；トリアセトキシアルミニウム、トリステアラートアルミニウム、トリブチラートアルミニウム等のアシロキシ化合物；アルミニウムイソプロピレート、アルミニウム *sec*-ブチレート、アルミニウム *tert*-ブチレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、トリス（ヘキサフルオロアセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（*n*-プロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（*iso*-プロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（*n*-ブチルアセトアセテート）アルミニウム、トリスサリチルアルデヒドアルミニウム、トリス（2-エトキシカルボニルフェノラート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルケニルジアルキルアルミニウム、アルキニルジアルキルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのアリールアルミニウム、ジアリールアルミニウムハライドなどの有機アルミニウム化合物などが挙げられる。

[0048] バナジウム化合物としては、例えば、バナジン酸およびメタバナジン酸、ならびにこれらのアルカリ金属塩無機バナジウム化合物、トリエトキシバナジル、ペンタエトキシバナジウム、トリアミロキシバナジル、トリイソプロポキシバナジル等のアルコキシド；ビスアセチルアセトネートバナジル、バナジウムアセチルアセトネート、バナジルアセチルアセトネート、バナジウムオキシアセチルアセトネート等のアセトネート；ステアリン酸バナジウム、ピバリン酸バナジウム、酢酸バナジウム等の有機バナジウム化合物が挙げられる。

ニオブ化合物としては、例えば、五塩化ニオブ、五フッ化ニオブなどのハロゲン化物、硫酸ニオブ、ニオブ酸、ニオブ酸塩などの無機ニオブ化合物、ニオブアルコキシドなどの有機ニオブ化合物などが挙げられる。

[0049] タンタル化合物としては、例えば、 $TaCl_5$ 、 TaF_5 などの無機タンタ

ル化合物、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TaH}_3$ 、 $\text{Ta}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_5$ などの有機タンタル化合物などが挙げられる。

モリブデン化合物としては、例えば、三酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸マグネシウム、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸バリウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、リンモリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウム、ケイモリブデン酸、二硫化モリブデン、二セレン化モリブデン、ニテル化モリブデン、ホウ化モリブデン、ニケイ化モリブデン、窒化モリブデン、炭化モリブデン等の無機モリブデン化合物、ジアルキルジチオリン酸モリブデン、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン等の有機モリブデン化合物が挙げられる。

マンガン化合物としては、例えば、マンガンの水酸化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、塩化物及び炭酸塩などの無機マンガン化合物、シュウ酸マンガン、アセチルアセトネート化合物、あるいはメトキシド、エトキシド、ブトキシド等のマンガンアルコキシドを含む有機マンガン化合物が挙げられる。

[0050] 鉄化合物としては、例えば、フッ化鉄(ⅠⅠ)、フッ化鉄(ⅠⅠⅠ)、塩化鉄(ⅠⅠ)、塩化鉄(ⅠⅠⅠ)、臭化鉄(ⅠⅠ)、臭化鉄(ⅠⅠⅠ)、ヨウ化鉄(ⅠⅠ)、ヨウ化鉄(ⅠⅠⅠ)、酸化鉄(ⅠⅠ)、酸化鉄(ⅠⅠⅠ)、四酸化三鉄(ⅠⅠ、ⅠⅠⅠ)、硫酸鉄(ⅠⅠ)、硫酸鉄(ⅠⅠⅠ)、硝酸鉄(ⅠⅠ)、硝酸鉄(ⅠⅠⅠ)、水酸化鉄(ⅠⅠ)、水酸化鉄(ⅠⅠⅠ)、過塩素酸鉄(ⅠⅠ)、過塩素酸鉄(ⅠⅠⅠ)、硫酸アンモニウム鉄(ⅠⅠ)、硫酸アンモニウム鉄(ⅠⅠⅠ)、酸化タングステン酸鉄(ⅠⅠⅠ)、四バナジン酸鉄(ⅠⅠⅠ)、セレン化鉄(ⅠⅠ)、三酸化チタン鉄(ⅠⅠ)、五酸化チタン二鉄(ⅠⅠⅠ)、硫化鉄(ⅠⅠ)、硫化鉄(ⅠⅠⅠ)、りん化二鉄(ⅠⅠ)、りん化三鉄(ⅠⅠ)、りん化鉄(ⅠⅠⅠ)などの無機鉄化合物；酢酸鉄(ⅠⅠ)、酢酸鉄(ⅠⅠⅠ)、ぎ酸鉄(ⅠⅠ)、三ぎ酸鉄(ⅠⅠⅠ)、酒石酸鉄(ⅠⅠ)、酒石酸鉄(ⅠⅠⅠ)ナトリウム、乳酸鉄(ⅠⅠ)、

シュウ酸鉄(ⅠⅠ)、シュウ酸鉄(ⅠⅠⅠ)、クエン酸アンモニウム鉄(ⅠⅠⅠ)、ラウリン酸鉄(ⅠⅠⅠ)、ステアリン酸鉄(ⅠⅠⅠ)、三パルミチン酸鉄(ⅠⅠⅠ)、ヘキサシアノ鉄(ⅠⅠ)酸カリウム、ヘキサシアノ鉄(ⅠⅠⅠ)酸カリウム、ビス(2, 4-ペンタンジオナト)ジアクア鉄(ⅠⅠ)、トリス(2, 4-ペンタンジオナト)鉄(ⅠⅠⅠ)、トリス(オキサラト)鉄(ⅠⅠⅠ)酸カリウム、トリス(トリフルオロメタンスルホン酸)鉄(ⅠⅠⅠ)、p-トルエンスルホン酸鉄(ⅠⅠⅠ)、ジメチルジチオカルバミン酸鉄(ⅠⅠⅠ)、ジエチルジチオカルバミン酸鉄(ⅠⅠⅠ)、フェロセン等の有機鉄化合物が挙げられる。

[0051] 銅化合物としては、例えば、シュウ酸銅、ステアリン酸銅、ギ酸銅、酒石酸銅、オレイン酸銅、酢酸銅、グルコン酸銅、サリチル酸銅などの有機銅化合物、炭酸銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅、リン酸銅、ハイドロタルサイト、スチヒタイト、パイロライト等の天然鉱物などの無機銅化合物が挙げられる。

カドミウム化合物としては、例えば、フッ化カドミウム、塩化カドミウム、臭化カドミウム、ヨウ化カドミウム、酸化カドミウム、炭酸カドミウムなどの無機カドミウム化合物、フタル酸カドミウム、ナフタル酸カドミウムなどの有機カドミウム化合物が挙げられる。

[0052] 水銀化合物としては、例えば、塩化第二水銀、硫酸水銀、硝酸第二水銀などの無機水銀化合物、メチル水銀、塩化メチル水銀、エチル水銀、塩化エチル水銀、酢酸フェニル水銀、チメロサル、パラクロロ安息香酸水銀、フルオレセイン酢酸水銀などの有機水銀化合物が挙げられる。

ガリウム化合物としては、例えば、テトラフェニルガリウム、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ガリウム等の有機ガリウム化合物、オキソ酸ガリウム、ハロゲン化ガリウム、水酸化ガリウム、シアン化ガリウムなどの無機ガリウム化合物が挙げられる。

インジウム化合物としては、例えば、トリエトキシインジウム、2-エチルヘキサン酸インジウム、インジウムアセチルアセトナートなどの有機イン

ジウム化合物、シアン化インジウム、硝酸インジウム、硫酸インジウム、炭酸インジウム、フッ化インジウム、塩化インジウム、臭化インジウム、ヨウ化インジウムなどの無機インジウム化合物が挙げられる。

[0053] ヒ素化合物としては、例えば、三酸化二ヒ素、五酸化二ヒ素、三塩化ヒ素、五塩化ヒ素、亜ヒ酸、ヒ酸、及びそれらの塩として、亜ヒ酸ナトリウム、亜ヒ酸アンモニウム、亜ヒ酸カリウム、ヒ酸アンモニウム、ヒ酸カリウムなどの無機ヒ素化合物、カコジル酸、フェニルアルソン酸、ジフェニルアルソン酸、p-ヒドロキシフェニルアルソン酸、p-アミノフェニルアルソン酸、及びそれらの塩として、カコジル酸ナトリウム、カコジル酸カリウム等の有機ヒ素化合物が挙げられる。

アンチモン化合物としては、例えば、酸化アンチモン、燐酸アンチモン、 KSb(OH) 、 NH_4SbF_6 などの無機アンチモン化合物、有機酸とのアンチモンエステル、環状アルキル亜アンチモン酸エステル、トリフェニルアンチモンなどの有機アンチモン化合物が挙げられる。

ビスマス化合物としては、例えば、トリフェニルビスマス、2-エチルヘキサン酸ビスマス、ビスマスアセチルアセトナートなどの有機ビスマス化合物、硝酸ビスマス、硫酸ビスマス、酢酸ビスマス、水酸化ビスマス、フッ化ビスマス、塩化ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマスなどの無機ビスマス化合物が挙げられる。

[0054] セレン化合物としては、例えば、セレノメチオニン、セレノシステイン、セレノシスチン等の有機セレン化合物、セレン酸カリウム等のアルカリ金属セレン酸塩、亜セレン酸ナトリウム等のアルカリ金属亜セレン酸塩を含む無機セレン化合物が挙げられる。

テルル化合物としては、例えば、テルル酸及びその塩、酸化テルル、塩化テルル、臭化テルル、ヨウ化テルル及びテルルアルコキシドが挙げられる。

マグネシウム化合物としては、例えばエチルアセトアセテートマグネシウムモノイソプロピレート、マグネシウムビス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートマグネシウムモノイソプロピレート、マグネシウ

ムビス（アセチルアセトナート）などの有機マグネシウム化合物、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどの無機マグネシウム化合物が挙げられる。

- [0055] カルシウム化合物としては、例えば、2-エチルヘキサン酸カルシウム、カルシウムエトキシド、カルシウムメトキシド、カルシウムメトキシエトキシド、カルシウムアセチルアセトナートなどの有機カルシウム化合物、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化カルシウム、シアン化カルシウム、フッ化カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウムなどの無機カルシウム化合物が挙げられる。

異原子がLi、Na、K、Cs、S、Sr、Ba、F、Y、ランタノイドの異原子化合物は、公知の有機又は無機の化合物が使用できる。

異原子化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0056] 爆薬と異原子化合物を含む混合物中の爆薬の割合は、好ましくは80～99.9999質量%、より好ましくは85～99.999質量%、さらに好ましくは90～99.99質量%、特に好ましくは95～99.9質量%であり、異原子化合物の割合は、好ましくは0.0001～20質量%、より好ましくは0.001～15質量%であり、さらに好ましくは0.01～10質量%であり、特に好ましくは0.1～5質量%である。また、爆薬と異原子化合物を含む混合物中の異原子含量は、好ましくは0.000005～10質量%、より好ましくは0.00001～8質量%、さらに好ましくは0.0001～5質量%、特に好ましくは0.001～3質量%、最も好ましくは0.01～1質量%である。

爆薬と異原子化合物の混合は、両者が固体の場合には粉体混合してもよく、溶融してもよく、適当な溶媒に溶解ないし分散させて混合してもよい。混合は、攪拌、ビーズミリング、超音波などにより行うことができる。

- [0057] 好ましい1つの実施形態において、爆薬と異原子化合物を含む爆薬組成物は、さらに冷却媒体を含む。冷却媒体は、固体、液体、気体のいずれであってもよい。冷却媒体を使用する方法として、爆薬と異原子化合物の混合物を

冷却媒体中で起爆する方法が挙げられる。冷却媒体としては、不活性ガス（窒素、アルゴン、CO）、水、氷、液体窒素、異原子含有塩の水溶液、結晶水和物などが挙げられる。異原子含有塩としては、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム、ケイ酸アンモニウム、ケイ酸テトラメチルアンモニウムなどが挙げられる。冷却媒体は、例えば水や氷の場合、爆薬重量に対して5倍程度使用することが好ましい。

[0058] 本発明の1つの好ましい実施形態において、爆薬と異原子化合物を含む混合物は、爆薬の爆発によって生成された高圧高温条件下での衝撃波による圧縮によってダイヤモンドに変換される(爆轟法)。爆薬の爆発の際に、ダイヤモンド格子に異原子が組み込まれる。ナノダイヤモンドの炭素源は、爆薬と有機異原子化合物であり得るが、爆薬と異原子化合物を含む混合物が異原子を含まない炭素材料をさらに含む場合、この炭素材料もナノダイヤモンドの炭素源となり得る。

本発明のSiドーパナノダイヤモンド粒子は、異原子化合物としてSi化合物を使用し、本発明の製造方法に従い製造することができる。

実施例

[0059] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

(A) 蛍光NDの測定方法

(I) サンプル準備

- ・ ナノダイヤ粉体を水に分散し、スラリーを調製する。濃度は1質量%である。

- ・ ナノダイヤスラリーを1 μ L取り、カバーグラスに滴下し、室温で乾燥する。乾燥後のサンプルはカバーグラスの表面で丸い形状を形成する。そのままの状態で蛍光測定を実施する。

(II) 蛍光測定

- ・ サンプルのセット

顕微ラマン分光装置にサンプルをセットし、100倍対物レンズを使用し、測定

を行う。サンプル表面にレンズの焦点を合わせ、さらに、励起光のレーザー（532nm）の焦点をサンプル表面に合わせる。

[0060] (B) 測定条件の設定

顕微ラマン装置に付いている「Swift」という機能でマッピング測定を行う。

測定蛍光スペクトルの範囲設定：

SiVの場合は700nmから800nmまでの100nm幅

GeVの場合580nmから680nmまでの100nm幅

この100nmの幅の中にZPLやサイドバンドなどの全体のスペクトルが得られる。

サンプル測定箇所の設定：100 μ m×100 μ m、横移動しながら、1 μ mずつ蛍光測定する。装置のソフト上では、101点×101点のトータルで10201点を測定する。

丸いサンプルの中心、中間、外周の3箇所測定

レーザー波長：532nm

測定終了後、10201点の蛍光スペクトルが得られ、そのスペクトルについて、解析を行う。

[0061] (C) 蛍光NDの測定結果の解析方法

(I) 蛍光画像の取得

蛍光スペクトルの一定幅内の蛍光強度の数値を利用し、数値に応じた明るさを画像として表示する。この蛍光画像の作成により調製したいSiVやGeVがどのくらい存在するのか凡そに見積ることができる。

SiVの場合、738nm $\pm$ 0.5nmの範囲を蛍光強度の数値を利用する

GeVの場合、602nm $\pm$ 0.5nmの範囲を蛍光強度の数値を利用する

(II) ZPLの有無による輝点の割合の算出

顕微ラマン装置のソフトにスペクトルの形状認識機能があり、この機能を利用することで、ZPLのありとなしを区別する。蛍光センターの構造により、ZPLがずれることがあるが、この形状認識機能を使えば、ZPLが多少ずれても、ZPLあり又はなしと判断できる。認識するためのZPL形状について、スペクトル

形状を設定する必要があるが、波長の設定は必要ない。

ソフトを利用して、ZPLがあるポイントを輝点として数え、割合を算出することができる。

[0062] 実施例 1

トリニトロトルエン (TNT) とシクロトリメチレントリニトラミン (RDX) を含む爆薬100質量部に、異原子化合物としてトリフェニルシラノールを1質量部又は添加した爆薬組成物約1kgを使用し、ナノダイヤモンド製造の常法に従い、ケイ素ドーブナノダイヤモンドを製造した。得られたケイ素ドーブナノダイヤモンドについて、以下の処理を行った。なお、爆薬中のトリフェニルシラノールの添加量は1質量%であった。

(i) 混酸処理

濃硫酸：濃硝酸＝11：1（重量比）の混酸2800gに爆轟試験で得たナノダイヤモンド15gを加え、攪拌しながら150℃で10時間処理した。

(ii) アルカリ処理

8Nの水酸化ナトリウム水溶液100mLに混酸処理したナノダイヤモンド1gを加え、攪拌しながら70℃で8時間処理した。

得られたSiドーブナノダイヤモンド原料をガス雰囲気炉において、570℃、4%酸素雰囲気において2時間酸化処理を行い、本発明のSiドーブナノダイヤモンド粒子を得た。570℃酸化処理後の収率は4.6%であった。

[0063] 実施例 2

実施例1で得られたSiドーブナノダイヤモンド粒子について、さらに550℃、2%水素雰囲気において5時間水素化処理を行った。550℃水素化処理後の収率は93.5%であり、570℃酸化処理後の収率は4.6%であるので、570℃酸化処理＋550℃水素化処理のトータルの収率は4.3%である。

[0064] 比較例 1～3

実施例1の酸化処理を470℃で0時間(酸化処理前、比較例1)、0.5時間(比較例2又は2時間(比較例3))行った以外は実施例1と同様にしてSiドーブナノ

ダイヤモンド粒子を得た。

[0065] 試験例1

実施例 1 ～ 2、比較例 1 ～ 3 で得られたSi ドープナノダイヤモンド粒子について、顕微ラマン分光装置（商品名：顕微レーザーラマン分光光度計LabRAM HR Evolution、堀場製作所株式会社製）を用いて高速マッピング、738nm輝点イメージングを行い、蛍光強度、輝点数(中心部、中間層、外周部)を測定した。さらに、全自動多目的X線回折装置（株式会社リガク製）を用いた粉末X線回折法（XRD）により一次粒子の平均サイズをシェラーの式に基づき測定した。さらに、Si導入量を蛍光X線分析装置ZSX Primus IV 株式会社リガク製を用いたXRFにより測定した。さらに、sp²炭素とsp³炭素のピーク面積比を顕微ラマン分光装置（商品名：顕微レーザーラマン分光光度計 LabRAM HR Evolution、堀場製作所株式会社製）を用いて、顕微ラマン分光法により測定した。測定には325nmのレーザーを使用し、sp²炭素のピーク面積は1250cm⁻¹と1328cm⁻¹付近に現れるピークの面積を参照し、sp³炭素のピーク面積は1500cm⁻¹と1590cm⁻¹付近に現れるピークの面積を参照した。

結果を図 1 ～ 2、表 1 ～ 2 に示す。

[0066] [表1]

	処理条件	処理装置	一次粒子の平均粒子径 (nm)
比較例 3	470°C, 0x (O ₂) 2h	ガス雰囲気炉	8. 1
実施例 1	570°C, 0x (O ₂) 2h	ガス雰囲気炉	10. 8
実施例 2	570°C, 0x (O ₂) 2h 550°C, Red (H ₂) 5h	ガス雰囲気炉	未測定

[0067]

[表2]

処理条件		sp ² -Carbon / sp ³ -Carbon	輝点数			
設定温度 (°C)	処理時間 (hr)		中心部	中間層	外周部	合計
-	0	1.12	0	0	0	0
気相酸化 470	0.5	1.00	2213	1997	381	4591
	2	0.80	4447	701	43	5191
気相酸化 570	2	0.27	10201	10201	10201	30603
570℃気相酸化後 水素化(550℃)	5	0.48	10201	10201	10201	30603

[0068] 実施例 3

実施例 1 において、トリフェニルシラノール 1 質量部の代わりにテトラフェニルゲルマンを 1 質量部使用し、酸化処理を520℃で2時間行った以外は実施例 1 と同様にしてGeドーパナノダイヤモンド粒子を得た。

[0069] 比較例 4

実施例 3 の酸化処理を470℃で2時間行った以外は実施例 3 と同様にしてGeドーパナノダイヤモンド粒子を得た。

[0070] 試験例 2

実施例 3、比較例 4 で得られたGeドーパナノダイヤモンド粒子について、顕微ラマン分光装置（商品名：顕微レーザーラマン分光光度計LabRAM HR Evolution、堀場製作所株式会社製）を用いて高速マッピング、602nm輝点イメージングを行い、蛍光強度、輝点数(中心部)を測定した。結果を図 3～4、表 3 に示す。Ge-VセンターのZPL 約602nmでの蛍光を発する輝点数の割合は、 $100 \times 6283 \div 10201 = \text{約}61.6\%$ であった。

[0071] [表3]

気相酸化処理条件	蛍光マッピング中 GeV の輝点数
470℃, 2 時間	1050
520℃, 2 時間	6283

請求の範囲

- [請求項1] 以下の(i)～(ii)の条件を満たす、異原子-Vacancy(異原子-V)センターに由来する蛍光発光ピークを有する異原子ドーパナノダイヤモンド粒子：
- (i)前記粒子の1質量%水懸濁液1 μ Lをガラス基板上に滴下し、1 μ mの空間分解能かつ100 μ m $\times$ 100 μ mの試料範囲における101 $\times$ 101の点に対して顕微ラマン装置を用いて蛍光スペクトルを取得したときに、異原子-VセンターのZPL $\pm$ Xnm ($0\leq X\leq 5$)でのZPLピークの蛍光を発する輝点数の割合が50%以上である、
- (ii) 一次粒子の平均サイズが2～70 nmである。
- [請求項2] 異原子がSi、Ge、Sn及びPbからなる群から選ばれる第14族元素である、請求項1に記載の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子。
- [請求項3] 異原子がSiであり、(i)前記粒子の1質量%水懸濁液1 μ Lをガラス基板上に滴下し、1 μ mの空間分解能かつ100 μ m $\times$ 100 μ mの試料範囲における101 $\times$ 101の点に対して顕微ラマン装置を用いて励起光532 nmで蛍光スペクトルを取得したときに、Si-VセンターのZPL 738nm $\pm$ Xnm ($0\leq X\leq 5$)でのZPLピークの蛍光を発する輝点数の割合が50%以上である、請求項1又は2に記載の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子。
- [請求項4] 異原子がGeであり、(i)前記粒子の1質量%水懸濁液1 μ Lをガラス基板上に滴下し、1 μ mの空間分解能かつ100 μ m $\times$ 100 μ mの試料範囲における101 $\times$ 101の点に対して顕微ラマン装置を用いて励起光532 nmで蛍光スペクトルを取得したときに、Ge-VセンターのZPL 602nm $\pm$ Xnm ($0\leq X\leq 5$)でのZPLピークの蛍光を発する輝点数の割合が50%以上である、請求項1又は2に記載の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子。
- [請求項5] 前記粒子からラマン分光法で得られるsp²炭素とsp³炭素のピーク面積比(sp²炭素/sp³炭素)が0.01～7.0である、請求項1～4のいずれかに記載の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子。
- [請求項6] 以下の(a)及び/又は(b)の条件を満たす、請求項1～5のいずれか1

項に記載の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子：

(a)前記粒子のゼータ電位が -70mV ～ 70mV である、

(b)前記粒子を3wt%の濃度で水に分散させたときのpHが1～12である。

[請求項7] 前記粒子の形状が球状、楕円体状又は多面体状である、請求項1～6のいずれか1項に記載の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子。

[請求項8] 前記粒子のBET比表面積が $20\sim 900\text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1～7のいずれかに記載の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子。

[請求項9] 前記輝点数の割合が90%以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載の異原子ドーパナノダイヤモンド粒子。

[請求項10] 爆轟法により製造した異原子ドーパナノダイヤモンド原料を以下の(I)及び/又は(II)で処理することを含む、異原子ドーパナノダイヤモンド粒子の製造方法：

(I) $500\sim 650^\circ\text{C}$ での酸化処理、

(II) $300\sim 1200^\circ\text{C}$ での水素化処理。

[請求項11] 前記酸化処理を酸素濃度1～100%雰囲気で行う、請求項10に記載の製造方法。

[請求項12] 前記水素化処理を水素濃度1～100%雰囲気で行う、請求項10に記載の製造方法。