



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년07월06일  
 (11) 등록번호 10-1754270  
 (24) 등록일자 2017년06월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C01B 31/06 (2006.01) B01J 2/10 (2006.01)  
 C01B 31/02 (2006.01) C01B 31/08 (2006.01)  
 C01B 32/384 (2017.01) G01N 33/58 (2006.01)  
 B82Y 30/00 (2017.01) B82Y 40/00 (2017.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7023535
- (22) 출원일자(국제) 2010년03월08일  
 심사청구일자 2015년01월12일
- (85) 번역문제출일자 2011년10월06일
- (65) 공개번호 10-2011-0137344
- (43) 공개일자 2011년12월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/052910
- (87) 국제공개번호 WO 2010/102977  
 국제공개일자 2010년09월16일
- (30) 우선권주장  
 09305216.5 2009년03월09일  
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 WO2008138841 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 인쎬름 (앵스띠뛰 나씨오날 드 라 샹떼 에 드 라  
 흐셰르슈 메디칼)  
 프랑스공화국, 에프-75013 빠리, 튀 드 폴비아  
 101  
 아르민  
 프랑스 에프-75272 파리 세텍스 06 볼바르 생 미  
 셸 60  
 (뒷면에 계속)
- (72) 발명자  
 큐르미, 빠트릭  
 프랑스공화국, 에프-91025 에브리, 튀 뒤 빠르 자  
 르랑, 바띠망 모빠르뛰이, 라보라뚜와르 비오모레  
 팔르 인쎬름 / 유어베어 유829  
 부두, 장-뵈  
 프랑스공화국, 에프-92295 샤프내-말라브리 세텍  
 스, 그랑드 부와 데 비뉴, 어쎬빠 - 엘에스에스맛  
 쎬에에르에스 유엠에르 8579  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 10 항

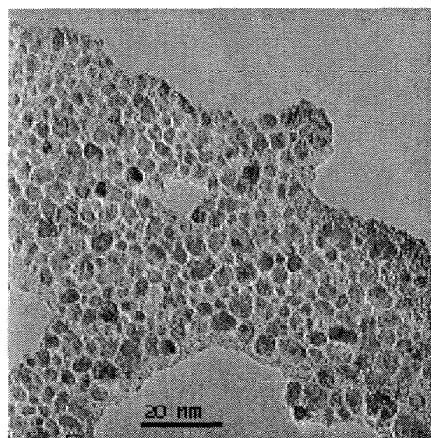
심사관 : 반응병

(54) 발명의 명칭 **입방형 다이아몬드 나노결정의 제조방법**

**(57) 요약**

하기의 일련의 단계를 포함하는 입방형 다이아몬드 나노결정(10)의 제조방법: (a) 분말의 최대 입자 크기가 2 μm 이상이고 1mm 이하인 결정질 다이아몬드 분말을 제공하는 단계; (b) 질소 제트 밀링 미크론화에 의해 상기 결정질 미크론 다이아몬드 분말을 밀링하여, 미세 분말을 제조하는 단계; (c) 유성형 텅스텐 카바이드 볼 밀에 의해 (b) 단계의 미세 분말을 나노밀링하는 단계; (d) (c) 단계의 나노밀링된 분말을 산처리하는 단계; (e) 원심분리에 의해 입방형 다이아몬드 나노결정(10)을 추출하는 단계. 유리하게는, 둥근 형태의 입방형 다이아몬드 나노결정이 제조된다.

**대표도** - 도1



(73) 특허권자

**우니베르지테트 스투트가르트**

독일 70174 스투트가르트 케플러스트라세 7

**상프로 나쇼날 드 라 리쉴레쎬 샹띠피크**

프랑스 파리 에프-75016 튀 미셀 앙즈 3

(72) 발명자

**또렐, 알랭**

프랑스공화국, 에프-91003 에브리 세텍스, 베베  
87, 쎬엔에르에스 유엠에르 7633, 빠리텍크, 쎬뜨  
르 데 마떼리오 민느 빠리

**엘레츠코, 페도르**

독일연방공화국, 70550 슈투트가르트, 3 뷔지칼리  
쎬스 인스티투트 파웬발트링 57

**세누호, 모아메드**

프랑스공화국, 에프-91003 에브리 세텍스, 베베  
87, 쎬엔에르에스 유엠에르 7633, 빠리텍크, 쎬뜨  
르 데 마떼리오 민느 빠리

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기의 일련의 단계를 포함하는 입방형 다이아몬드 나노결정(10)의 제조방법:

- (a) 분말의 최대 입자 크기가 2  $\mu\text{m}$  이상이고 1mm 이하인 결정질 마이크론 다이아몬드 분말을 제공하는 단계;
- (b) 질소 제트 밀링 마이크론화에 의해 상기 결정질 마이크론 다이아몬드 분말을 밀링하여, 미세 분말의 최대 입자 크기가 2  $\mu\text{m}$  미만인 미세 분말을 제조하는 단계;
- (c) 유성형 텅스텐 카바이드 볼 밀에 의해 (b) 단계의 미세 분말을 나노밀링하여, 최대 크기가 100nm 이하인 입자를 포함하는 나노밀링된 분말을 제조하는 단계;
- (d) (c) 단계의 나노밀링된 분말을 산처리하여, (c) 단계에서 생성될 수 있는 가능한 텅스텐 카바이드 입자를 용해시키는 단계;
- (e) 원심분리에 의해 입방형 다이아몬드 나노결정(10)을 추출하는 단계.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

- (a) 단계의 결정질 마이크론 다이아몬드 분말의 입자가 10  $\mu\text{m}$  내지 200  $\mu\text{m}$ 의 최대 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

- (b) 단계의 질소 제트 밀링 마이크론화가 5 bar 이상의 분쇄압으로 1 내지 5 시간 지속되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

- (c) 단계의 나노밀링이 WC + 6 질량 % Co 합금 보울, 뚜껑, 및 볼 크기가 5 내지 30 mm인 볼에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

- 보울의 외부 벽이 60 $^{\circ}\text{C}$  미만의 온도에서 유지되도록, (c) 단계의 나노밀링이 냉각 시기에 의해 분리되는 다수의 연속 시기에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 6**

제4항에 있어서,

- 보울의 외부 벽이 50 $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서 유지되도록, (c) 단계의 나노밀링이 냉각 시기에 의해 분리되는 다수의 연속 시기에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

- (d) 단계의 산처리가 100 $^{\circ}\text{C}$  내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 불화수소산 및 질산 혼합물에 의한 오토클레이브 처리를 포

함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

(e) 단계의 추출 동안 초순수가 (d) 단계의 산처리로부터 생성된 샘플에 첨가되고, (d) 단계의 산처리로부터 생성된 샘플에 초순수가 첨가되어 형성된 혼합물이 원심분리되고, 제1의 펠릿은 산 상청액을 폐기한 이후에 수집되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

제1의 펠릿은 1 이하의 pH까지 황산의 첨가와 함께 초순수에 현탁되고, 상기 혼합물이 원심분리되고, 제2의 펠릿은 산 상청액을 폐기한 이후에 수집되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

제2의 펠릿은 초순수에 현탁되고, 수성 암모니아 용액에 의해 중화되고, 원심분리되고, 여기서 생성된 상청액은 플링되고 여과에 의해 탈염되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 입방형 다이아몬드 나노결정의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명의 방법에 따라 제조될 수 있는 입방형 다이아몬드 나노결정에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 나노다이아몬드는 초소형의 고품질성 c-다이아몬드이다. 나노다이아몬드의 크기는 일반적으로 100 nm와 같거나 이보다 작으며, 이는 약 10 nm와 같거나 이보다 작을 수 있으며, 예를 들어 약 5 nm이다.

[0003] 최근에, 나노다이아몬드는 광학적으로 활성인 결함과 관련된 고유 형광성 때문에 물리학, 화학 및 생물학 분야에서 적용하기 위한 관심이 커지고 있다.

[0004] 다양한 구현예들에 따르면, 나노다이아몬드는 하기와 같이 사용될 수 있다:

[0005] - 분리된 다이아몬드 색 중심(color center)은 양자 연산, 양자 암호화를 위한 단일 광자 원으로서 물리학에서 사용되며, 질소 공격자점(NV: nitrogen vacancy) 도핑된 나노다이아몬드는 또한 혁신적인 나노 규모의

이미징 자기측정을 위한 mG의 순서로 원자의 (서브-nm) 공간 분해능 및 공간 감각에 이르는 자기장 센서로서 사용될 수 있다;

[0006] - 생물학에서, 다이아몬드의 색 중심의 우수한 광안정성은 단일 분자 이미징 및 트래킹에서 적용되는 많은 길을 열어준다. 실제로, 10nm 미만의 형광성 나노다이아몬드는 세포이하의 역학을 위한 단일-입자 트래킹에 대해 이상적으로 맞추어진다: 이와 같이 작은 크기는 세포 배지에서 확산에 미치는 영향을 극적으로 감소시키며, 블링킹(blinking)의 부재는 트래킹 알고리즘이 프레임 대 프레임 대응을 해결할 필요가 적어지면서 궤도 복원을 훨씬 더 쉽게 만든다; 또한, 이는 통상적인 형광단에 의해 달성될 수 없는 장기간의 반복 측정을 지속시키기 때문에, 생화학과 생존 과정의 정량적 측면(DNA-칩, 정량적 PCR, 건강 및 질환에서 유전자산물의 면역검출)을 위해 사용될 수 있다; 생물학에서, 광발광성 초소형의 나노다이아몬드에 의해 분자(핵산, 펩티드 또는 단백질)를 표지하는 가능성은 정량적 생물학에 대해 새로운 전망을 열어준다;

[0007] - 소재 과학 및 산업에서, 순수하고 구조적으로 윤곽이 뚜렷한 다이아몬드 나노입자는 박막 CVD 다이아몬드 합성을 위한 파종 기질로서 유익하게 사용될 수 있으며, 이러한 목적으로 위해 실제로 사용되는 폭발 나노다이아몬드를 대체할 수 있다. 제어된 형상의 다이아몬드 나노입자는 연마재로서 사용될 수 있으며, 여기서 매우 낮은 거칠기의 표면이 하드디스크 컴퓨터 산업에서와 같이 필요하다. 이는 또한 커팅 재료의 제작을 위해 사용되거나, 생체전자공학과 같은 특이적 적용을 위해 사용되거나, 또는 차세대 집적회로를 위해 사용될 수도 있다. 나노다이아몬드는 유리하게는 바뀔 수 없는 견고한 오버레이를 얻기 위하여 렌즈와 재료를 코팅하는데 사용될 수 있다.

[0008] 흔히 사용되는 나노다이아몬드는 다이아몬드 물질이 폭발에서 기원한 폭발(detonation) 나노다이아몬드이다. RDX(시클로트리메틸렌-트리니트라민) 및 TNT(트리니트로톨루엔)의 혼합물을 폭발시킬 때, 직경이 약 5 nm인 다이아몬드 입자가 형성된다.

[0009] 합성 이후에, 다이아몬드는 장시간 동안 산에서 고온 고압 비등을 사용하여 수트(soot)로부터 추출된다. 폭발 나노다이아몬드 입자는 주로 다이아몬드 입방형 격자를 가지고, 구조적으로 불완전하며, 이의 형상은 균일하지 않고 다수의 패싯(facet)을 포함한다.

[0010] 폭발 나노다이아몬드와 같이 공지된 나노다이아몬드의 실제 사용에 대한 주요 장애물은 제조방법의 빈약한 신뢰도와 상기 나노다이아몬드의 균일하지 않은 형태이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 신뢰할 수 있고 균일한 형태의 나노결정을 제조하는데 적합한 입방형 다이아몬드 나노결정의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 상기 목적은 하기의 일련의 단계를 포함하는 입방형 다이아몬드 나노결정의 제조방법에 의해 본 발명에 따라 달성된다:

[0013] (a) 분말의 최대 입자 크기가 2 μm보다 크거나 같고 1mm보다 작거나 같은 결정질 다이아몬드 분말을 제공하는 단계;

[0014] (b) 상기 결정질 미크론 다이아몬드 분말을 질소 제트 밀링 미크론화에 의해 밀링하여, 미세 분말의 최대 입자 크기가 2 μm보다 작은 미세 분말을 제조하는 단계;

[0015] (c) 유성형(planetary) 텅스텐 카바이드 볼 밀에 의해 (b) 단계의 미세 분말을 나노밀링하여, 최대 크기가 100nm보다 작거나 같은 입자를 포함하는 나노밀링된 분말을 제조하는 단계;

[0016] (d) (c) 단계의 나노밀링된 분말을 산처리하여, (c) 단계에서 생성될 수 있는 가능한 텅스텐 카바이드 입자를 용해시키는 단계;

[0017] (e) 원심분리에 의해 입방형 다이아몬드 나노결정을 추출하는 단계.

[0018] 본 발명의 방법에 의해, 표준(typical) 크기가 10 nm 미만인 초소형의 둥근 형태의 입방형 다이아몬드 나노결정으로 구성된 나노카본 물질이 획득되었다.

- [0019] 본 발명의 방법은 물리학, 소재 산업, 화학, 생물학에서와 같은 다양한 적용을 위해 순수한 또는 도핑된 초소형의 고결정성 C-다이아몬드 나노입자의 산업적으로 비용효율이 높은 생산에 대한 길을 열어주었다.
- [0020] 본 발명의 다양한 구현예들에 따르면, 하기가 조합될 수 있다:
- [0021] - (a) 단계의 결정질 마이크론 다이아몬드 분말의 입자는 10 μm 내지 200 μm의 최대 크기를 갖는다;
- [0022] - (b) 단계의 질소 제트 밀링 마이크론화는 5 바 이상의 분쇄압으로 1 내지 5 시간 지속된다;
- [0023] - (c) 단계의 나노밀링은 WC + 6 % Co 합금 보울(bowl), 뚜껑(lid), 및 볼 크기가 5 내지 30 mm인 볼에 의해 수행된다;
- [0024] - (c) 단계의 나노밀링은 외부의 보울 벽 온도가 약 60°C보다 낮게 유지되도록, 예를 들어 약 50°C 이하로 유지되도록, 냉각 시기에 의해 분리되는 다수의 연속 시기에 의해 수행된다;
- [0025] - (d) 단계의 산처리는 100°C 내지 200°C의 온도에서 불화수소산 및 질산 혼합물에 의한 오토클레이브 처리를 포함한다;
- [0026] - (e) 단계의 추출 동안 초순수(ultra pure water)가 (d) 단계의 산처리로부터 생성된 샘플에 첨가되며, 상기 혼합물은 원심분리되고, 제1의 산 펠릿은 산 상청액을 폐기한 후에 수집된다;
- [0027] - 제1의 산 펠릿은 pH가 1보다 작거나 같을 때까지 소량의 초순수에 현탁되고, 상기 혼합물은 원심분리되고, 제2의 펠릿은 산 상청액을 폐기한 후에 수집된다;
- [0028] - 제2의 펠릿은 초순수에 현탁되고, 수성 암모니아 용액에 의해 중화되고, 원심분리되고, 여기서 생성된 상청액은 풀링(pooling)되어 여과에 의해 탈염된다.
- [0029] 또한, 본 발명은 최대 크기가 100nm보다 작거나 같은 입방형 다이아몬드 나노결정에 관한 것으로서, 여기서:
- [0030] - 다이아몬드 나노결정은 둥근 형태(round-shaped)이다;
- [0031] - 다이아몬드 나노결정의 표면은 비정질 탄소 층을 포함하며, 여기서 상기 층의 원자 범위의 수(the number of atomic range)는 1보다 작거나 같다;
- [0032] - 다이아몬드 나노결정은 하기를 포함하는 탄소에 구성된다:
  - [0033] · 0 내지 2000 ppm의 도펀트(들)
  - [0034] · 50 ppm 이하의 불순물(들).
- [0035] 다양한 구현예들에 따르면, 입방형 다이아몬드 나노결정은 하기와 같이 조합될 수 있는 특징들을 가질 수 있다:
- [0036] - 상기 나노결정은 형광성이며, 도펀트(들)는 질소(N) 또는 니켈(Ni)과 조합된 질소이다;
- [0037] - 상기 나노결정은 형광성이 아니며, 도펀트(들)는 붕소(B), 인(P)으로 이루어진 군에서 선택된다;
- [0038] - 다이아몬드 나노결정의 최대 크기는 100nm보다 작거나 같으며, 이는 10nm보다 작거나 같을 수 있으며, 예를 들어 약 5nm이다.
- [0039] 또한, 본 발명은 전술한 임의의 입방형 다이아몬드 나노결정으로 표지된 분자에 관한 것이다.
- [0040] 또한, 본 발명은 전술한 입방형 다이아몬드 나노결정을 그래프트하는 단계를 포함하는 분자의 표지 방법에 관한 것이다.
- [0041] 또한, 본 발명은 생체분자 표지, 생체분자 벡터화, 생분식, 양자 정보처리, 자기 측정, 이미징 기법, 화학적 증착 다이아몬드 합성, 나노복합체 성분으로 이루어진 군에서 선택된 기술 분야에서 입방형 다이아몬드 나노결정을 사용하는 방법에 있어서, 전술한 입방형 나노결정의 용도에 관한 것이다.
- [0042] 본 발명은 하기에 도시되고 설명되는 바와 같이 비제한적인 실시예들과 구현예들에 의해 상세하게 추가로 기재된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0043] - 도 1 내지 4는 본 발명에 따른 입방형 다이아몬드 나노결정의 투과전자현미경 이미지와 데이터를 나타낸다;

- 도 5는 본 발명의 방법에 따라 획득된 입방형 다이아몬드 나노결정의 로그 정규분포를 나타낸다;
- 도 6은 본 발명에 따른 입방형 다이아몬드 나노결정의 원자력현미경 그래프를 나타낸다;
- 도 7a 및 7b는 본 발명에 따른 입방형 다이아몬드 나노결정의 분광학적 그래프를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0044] 본 발명의 방법의 구현예에 따라, 입방형 다이아몬드 나노결정이 하기와 같이 획득된다:
- [0045] - 초기의 원재료는 인성, 열 안정성 및 충격 강도가 매우 높은, 80-100 메쉬(187 - 150 μm) 블록형(blocky)의 매우 균일한 입방-팔면체 형태의 다이아몬드 결정을 포함하는, 고 결정질 합성 미크론 다이아몬드 분말 ("Element Six PDA999 80-100"의 이름으로 시판됨)이다;
- [0046] - 상기 마이크로다이아몬드를 더 작은 입자로 전환시키기 위하여, 질소 제트 밀링 자가(autogeneous) 미크론화가 사용되며, 이는 철 화합물에 의해 심각한 오염을 야기하는 스테인리스강 비드를 갖는 유성형 밀링보다 바람직하다;
- [0047] - 초기 원재료의 250g의 샘플은 60m<sup>3</sup>/h의 질소 유동률 및 높은 분쇄압(8bar)으로, 100 AFG 유동층 대향 제트 밀(독일의 Hosokawa-Alpine 회사에서 시판됨)에서 2시간 동안 미세한 순수 분말로 먼저 미크론화된다. 이러한 단계 이후에, 미세한 순수 회색 분말(크기가 2μm 미만인 입자를 97% 가짐)이 획득된다;
- [0048] - 이어서, 나노밀링 과정이 시작되며, 상기 회색의 미크론화 분말로부터 10그램의 분취량을 사용하여 제트 밀링 생성물을 나노다이아몬드(ND)로 전환시킨다. 상기 분취량은 동일한 WC-Co 초경 합금으로 구성된 30개의 10mm 볼과 2개의 밸브(아르곤 하에서 밀링을 위한 것)가 장착된 경질합금 WC + 6% Co 보울 및 뚜껑을 갖는 "Vario Planetary Mill, Pulverisette 4"(독일의 Fritsch 회사에서 시판됨)라는 이름의 유성형 볼 밀을 사용하여 아르곤 하에서 볼 밀된다. 분말 대 볼의 중량비 R은 1/35이다. 주 디스크의 절대속도는 400rpm이며, 지지 디스크와 관련하여 바이알의 상대적 회전 속도는 -2.17이다;
- [0049] - 하기와 같이, 프로그램이 72시간 동안 연장된다: 분취량은 15분의 연속적인 시간 동안 볼 밀되고, 각각은 30분의 냉각 주기에 의해 분리된다(24시간 유효 분쇄 시간). 보울 벽의 외부에서 측정된 온도는 약 50°C이다. 상기 프로그램된 단계적 분쇄 방식은 실온 내지 50°C의 밀링 온도를 조절하기 위해 바이알 주변의 유동 액체 질소에 비해 더 간편한 것으로 여겨졌다;
- [0050] - 밀링 이후에, 비드는 체분리에 의해 회수되고, 분말 샘플은 밀링 다이아몬드(MD: milled diamond)로 명명된다. MD 샘플에 존재하는 밀링에 의해 생성되고, 체분석에 의해 회수되지 않는, 가장 미세한 텅스텐 카바이드 입자는 가혹한(harsh) 산처리에 의해 용해된다: MD 샘플의 750 mg 분취량은 48시간 150°C에서 30ml의 불화수소산 및 질산 혼합물(2/1 v/v)과 함께 100ml Teflon 오토클레이브(200ml "Zeoclave" - 프랑스의 Autoclave 회사에서 시판됨)에 놓인다;
- [0051] - 산처리가 완료된 이후에, 과량의 "Milli-Q" 초순수(MQW)가 100 ml까지 샘플에 첨가되고, 그 후 이는 원심분리(4000 x g, 25°C에서 30분)하기 이전에 기계적으로 분산되는데 그 이유는 상기 산 조건에서 다이아몬드 샘플이 침전되기 때문이며, 수집된 펠릿은 산 상청액을 쏟아내고 폐기할 만큼 충분히 단단하다. ND 정제물을 정제하기 위해, 상기 제1의 펠릿은 소량의 MQW에서 강한 흔들기에 의해 현탁된다. 원심분리(4000 x g, 30분) 이후에, 강산성 상청액이 폐기되고, 그 후 침전된 나노다이아몬드를 포함하는 펠릿은 50ml의 MQW에 현탁된다. 이러한 새로운 현탁액은 최종적으로 수성 암모니아 용액에 의해 중화되고, 다시 원심분리된다(4000 x g, 30분). 미세 다이아몬드 나노입자를 포함하는 생성된 상청액은 추가의 과정을 위해 저장된다. 잔여 펠릿은 (50ml의 MQW에서) 재현탁되고, 2번 더 원심분리되어(4000 x g, 30분), 미세 다이아몬드 나노입자의 추출이 완료된다. 그 후, 3개의 중성 상청액은 Biomax 막이 장착된 Millipore Pellicon XL 카세트를 사용하여 접선 유동 여과에 의해 풀링되고 탈염된다. 여기서 획득된 정제된 샘플은 P(잔여 펠릿) 및 ND(풀링되고, 농축되고, 탈염된 상청액)로 명명된다. 3개 유형의 샘플은 Buchi Rotavapor를 사용하여 건조된다. X선 회절 및 표면 기 분석을 위해 분취량이 취해진다. 다른 것은 투과전자현미경 관찰 및 EDX 분석을 위해 MQW에서 재현탁된다. P 및 ND 중량은 MD 중량 또는 건조된 순수 다이아몬드(P + ND)의 전체 중량에 대해 상대적으로 표현된다.
- [0052] 상기 구현예에 따른 생산율은 (c) 단계의 나노밀링된 분말의 중량%로 하기와 같다:
- [0053] ND = 10.6 %

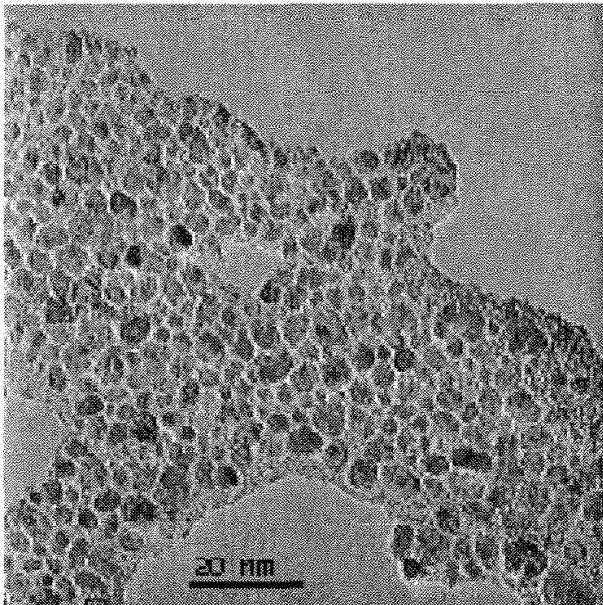
- [0054] P = 59.9 %
- [0055] 오염(WC 등) = 29.5 %.
- [0056] 투과전자현미경 분석은 슈퍼-트윈 폴라 피스(super-twin polar piece)가 장착되고 200kV에서 작동되는 "FEI F-20ST"(Philips 회사에서 시판됨) 전계 방출 전자총 투과현미경에서 수행된다. TEM과 짝지어진 에너지 분산 X선(EDX) 분석이 사용되어, 선택된 영역의 원소 조성이 확인된다. 이미지는 수차 교정 이후에 CCD 멀티스캔 카메라에서 Scherzer 디포커스 가까이에서 기록되고, 결과적으로 Digital Micrograph 소프트웨어에 의해 필터링된다. 5mm에 대해 수중 샘플의 초음파 분산에 의해 제조된 투과전자현미경용 물질은 다공 탄소로 코팅된 구리 그리드 상에 증착된다. 그 후에, 증착된 현탁액은 투과전자현미경 분석 이전에 공기중에서 건조된다. 탄소 물질의 동소 변태를 유도할 수 있는 임의의 전자선조사 손상을 피하기 위하여, 감소된 전자선 세기가 사용되고, 폭발 나노다이아몬드에 대해 관찰될 때 긴 노출 후에도 상변화는 관찰되지 않는다. X선 회절(XRD)이 사용되어, 밀링 이전과 직후의 샘플 구조와 조성이 결정된다. 데이터는 X선 회절분석기 "XRD-6000"(Shimadzu Lab 회사에서 시판됨)을 사용하여 방사선  $Cu(K\alpha\lambda) = 1.54056\text{\AA}$ 에 의해 수집되었다.
- [0057] 표면 기의 분석은 온도-프로그래밍된 탈착 질량 분석에 의해 수행된다. 약 5mg의 다이아몬드 나노결정의 작은 건조 샘플은 도가니에 넣고,  $10\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ 의 유동률에서 1 부피 퍼센트의 네온을 갖는 헬륨(99/1, vol/vol)에서 대기압에서  $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 로  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 로부터  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열된다. 생성 기체는 지속적으로 모니터링되고, 질량 분석계에 의해 정량화된다. CO 발생 프로파일은 분자 질소에 기인한 m/z 28 기여로부터 교정된다. 상기 시스템은 1% Ne를 갖는 순 He에서 기체 혼합물을 사용하여 보정된다. 각 중량의 신호 진폭은 Ne의 m/z 20 신호 진폭과 비교된다. 가열된 샘플로부터 물리적으로 제거된 물은 넓은 피크를 생성하며, 이는 오븐과 검출기 사이의 트랜스퍼 라인(transfer line)의 내벽과 극성 물 분자 사이의 상호작용에 기인한 것으로 여겨진다. 통합된 물 피크가 사용되어 샘플 함유량이 평가되고, 이에 따라 무수 무회 베이스 상에서 유기 탄소 또는 전체 탄소 함량에 대해 기체 수율이 교정된다.
- [0058] 오염제거 및 미세 추출 이후에 획득된 완전 정제된 ND 샘플은 도 1 내지 4에 나타낸 바와 같이 순 나노결정질 다이아몬드로 이루어져 있다.
- [0059] 도 1은 ND 입방형 다이아몬드 나노결정을 나타내며, 여기서 스케일 바는 20nm이다.
- [0060] 도 2는 ND 다이아몬드 나노결정의 더 상세한 도를 나타낸다. {111} 평행 격자 면 사이의 거리는  $a \sin \theta \approx 2.06\text{\AA}$ 와 같으며, 여기서  $a = 3.5625\text{\AA}$ 는 단위 셀 디멘션(unit cell dimension)이고,  $\theta = 0.6154\text{ rad}$ 는 {111}과 {110} 면 사이의 각이다. {400} 평행 격자 면 사이의 거리는  $0.25 a \approx 0.89\text{\AA}$ 이다.
- [0061] (110) 격자 프린지(fringe)에 대응하는 HRTEM 고속 푸리에 변환(FFT) 상 이미지는 다이아몬드 격자의 어떠한 국부적 왜곡도 나타내지 않는다. 나노다이아몬드는 관찰 지지체(다공 탄소 코팅된 TEM 구리 그리드)에 임의로 증착되기 때문에, 지지체상에서 다이아몬드 브랙(Bragg) 평면에 의해 형성된 다면체의 음영(shadow)은 타원형 엔벨로프와 1.13 내지 1.75 범위의 종횡비(2 내지 50 nm의 입자 크기 범위에 대해 평균값 = 1.37)를 갖는 변형된 편평 다각형으로 나타난다. 실제로, 뾰족하지 않은 다각형의 그림자들(도 3에 도시된 바와 같음)은 평면 지지체 상에 완전하게 정렬되지 않은 자형 다이아몬드의 투영으로부터 야기되는 것으로 여겨진다.
- [0062] 흥미롭게도, 초기의 불균일한 입방-팔면체 형태의 다이아몬드 결정으로부터 유래된 상기 입자의 둥근 형태는, 마손도를 위해 선택된 Ib 유형 HPHT 포함-풍부 마이크론 다이아몬드 결정의 강 볼 밀링에 의해 획득된 상업적 다이아몬드 나노입자의 각진 형태와 현저하게 다르다.
- [0063] ND 결정의 회절 데이터가 도 4에 나타나 있다.
- [0064] ND 결정의 분포를 연구하기 위해, 타원의 단축에 대응하는 직경 d가 이미지상에서 동등한 횡단면적의 구체의 직경을 대신하여 적용된다:  $d=2(A/p)^{1/2}$ , 여기서 A는 나노입자의 투영 면적이다. ND 결정의 분포는 과도한 왜도 및 첨도를 나타내며, 이에 따라 이는 도 5에 나타난 바와 같이 3.25에서 발생하는 모드와  $3.5\pm 0.3$ 의 평균값을 갖는 표준 로그정규 ND 결정 분포에 대한 식에 더 잘 들어맞을 수 있다. 분포의 로그정규 특징은, 주어진 배율과 기구의 파라미터 세트에 대해 어떠한 크기 정보도 검출될 수 없는 분해 한계 미만이 존재한다는 사실로부터 야기된 것으로 여겨진다. ND 결정의 평균 크기(3.25 및 3.5 nm)는 파열에 의해 생성된 다이아몬드 그릿 입자에 대해 예측되는 최소 크기(30 nm)보다 훨씬 작으며, 이는 가장 작은 합성 또는 천연 나노다이아몬드에 대해 보고된

것과 자릿수가 동일하다. 본 발명의 ND 결정의 상기 크기는 그의 예상되는 물리화학적 안정 한계에 가깝다.

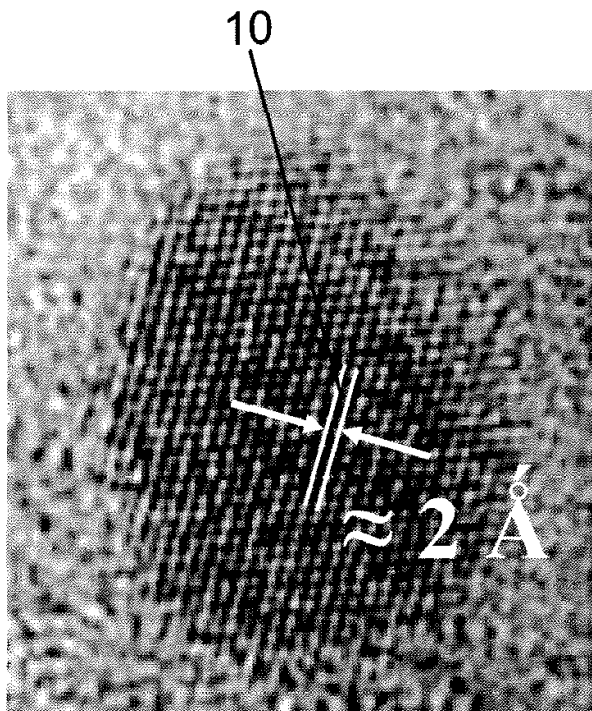
- [0065] 전술한 제조 구현에 따라 획득된 입방형 다이아몬드 나노결정은 그의 잠재적인 형광 특징을 고려하여 연구되었다. 크기가 200 내지 400  $\mu\text{m}$ 에 포함되는 나노결정은 전자선조사되고 어닐링되어, 질소 공격자점(NV: nitrogen vacancy)을 생성한다.
- [0066] 명시야투과현미경을 사용하여 상기 도핑된 다이아몬드 나노결정의 광학적 관찰은 보라색 화합물을 나타낸다. 형광현미경을 사용하여 상기 도핑된 다이아몬드 나노결정의 광학적 관찰은 적색 화합물을 나타낸다.
- [0067] 도 6은 상기 도핑된 다이아몬드 나노결정의 원자력현미경(AFM) 그래프를 나타내며, 여기서 결정의 크기는 약 250 내지 300 nm로 측정될 수 있다.
- [0068] 도 7a는 AFM 그래프가 도 6에 도시된 도핑 다이아몬드 나노결정의 광발광 스펙트럼을 나타낸다.
- [0069] 광발광 스펙트럼에서, 형광강도 I은 파장에 따라 나타낸다.
- [0070] 상기 스펙트럼은 약 725 nm에서 최대 강도를 갖는 전형적인 NC 센터 방출 광발광 스펙트럼이다.
- [0071] 도 7b는 동일한 다이아몬드 나노결정에 대해 이차 형광 자기상관함수  $g^{(2)}(\tau)$ 를 나타낸다. 상기 함수의 딥(dip)의 콘트라스트 분석에 의해 형광 결점의 수를 결정할 수 있다. 본 실시예에서, 콘트라스트는 0.08이며, 이는 다이아몬드 나노결정에서 12개의 NV 이미터(emitter)에 대응한다.
- [0072] 따라서, 본 발명에 따른 방법에 의해 신규하고 유리한 입방형 다이아몬드 나노결정을 제조하는 것이 가능하다는 점이 입증되었다.
- [0073] 본 발명은 상기 실시예들에 의해 기재되어 있으나, 이는 일반적인 본 발명의 개념을 제한하지 않으며; 특히, 본 발명의 입방형 다이아몬드 나노결정을 제조하기 위한 방법의 파라미터들은 달라질 수 있으며 상기 개시된 실시예들에 제한되지 않는다.

**도면**

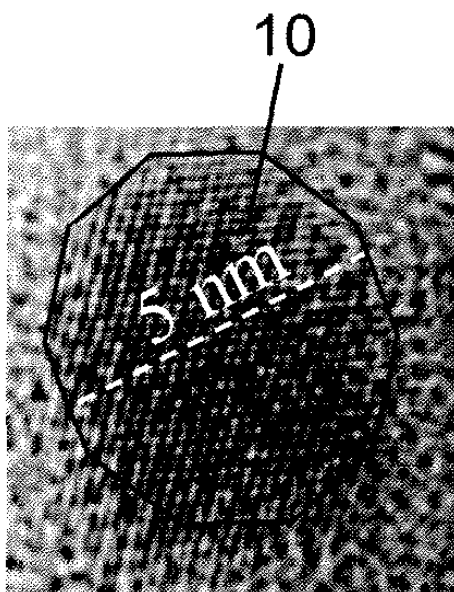
**도면1**



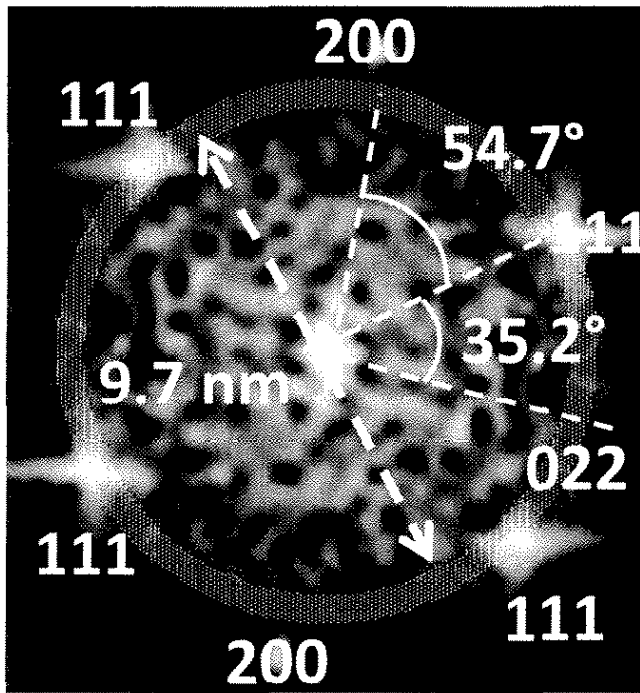
도면2



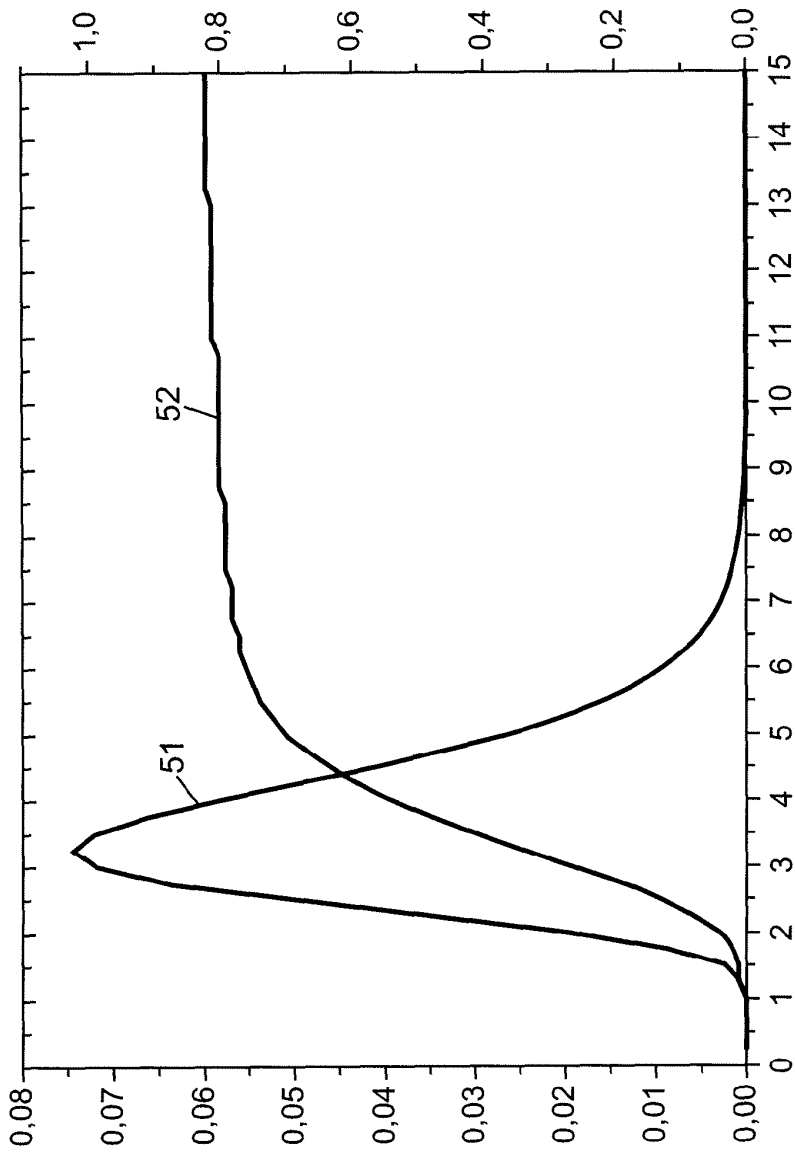
도면3



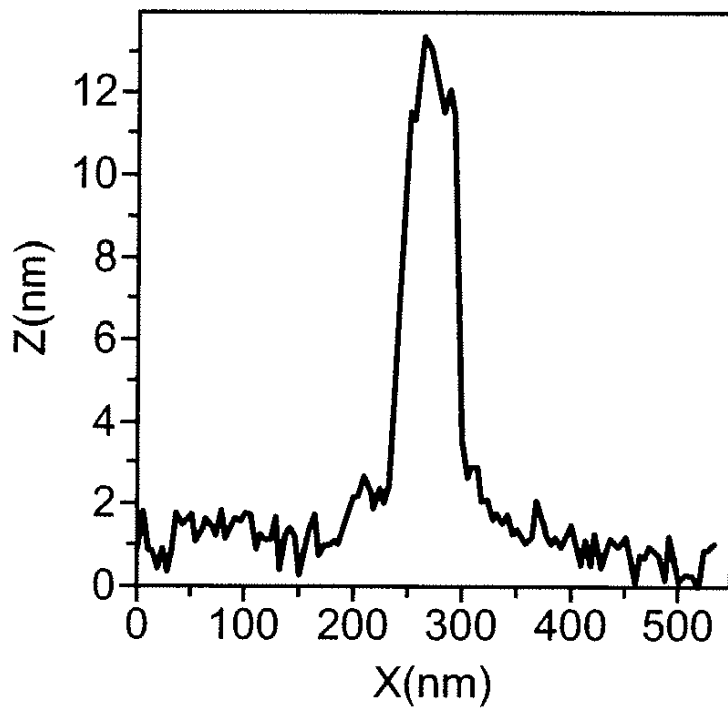
도면4



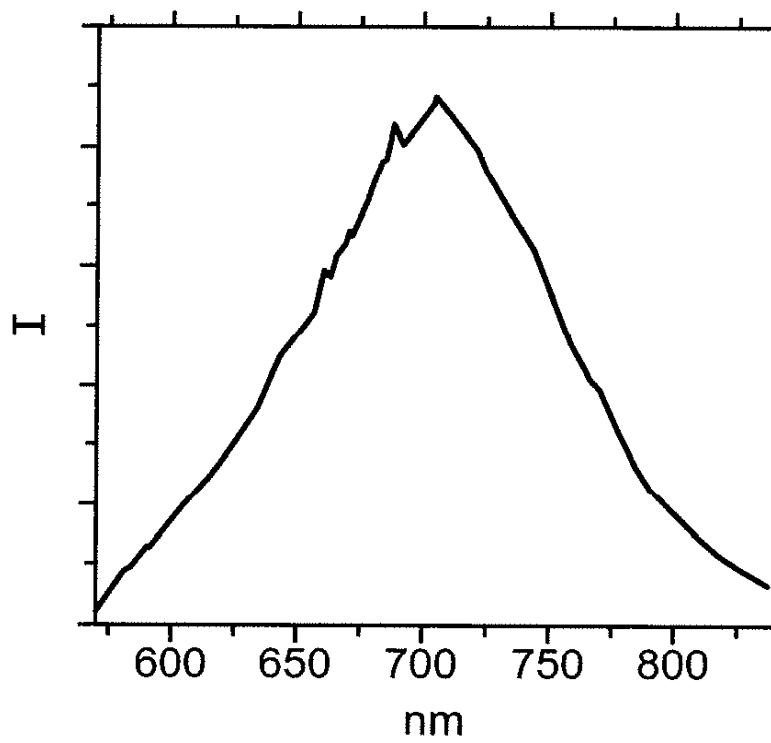
도면5



도면6



도면7a



도면7b

