

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 930 937**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **08 53008**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 82 B 3/00** (2006.01), C 09 K 11/59, C 01 B 33/027,  
C 09 C 1/28, 3/12

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.05.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 13.11.09 Bulletin 09/46.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE Etablissement public à caractère industriel et  
commercial — FR.

⑦2 Inventeur(s) : HERLIN BOIME NATHALIE CHANTAL  
MARIE et MAURICE VINCENT MARC.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-  
QUE Etablissement public à caractère industriel et com-  
mercial.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤4 TRAITEMENT DE SURFACE DE NANOPARTICULES DE SILICIUM.

⑤7 La présente invention concerne le traitement de nano-  
particules de silicium photoluminescentes pour leur confé-  
rer des fonctionnalités de surface, par exemple des  
radicaux d'amines, ou autres, favorisant leur utilisation no-  
tamment en biologie pour des applications de marquage.

On applique alors aux nanoparticules une réaction pour  
créer un enrobage en surface procurant aux nanoparticules  
ces fonctionnalités, notamment une protection contre la dis-  
solution en milieu aqueux.

Le procédé au sens de l'invention comporte, préalable-  
ment à cette réaction d'enrobage, une passivation des na-  
noparticules de silicium favorisant la création de liaisons de  
type SiOH en surface, ce type de liaison permettant d'accé-  
der à une multiplicité de fonctionnalités incluant notamment  
les amines, les thiols, le polyéthylène glycol, en tant que ra-  
дикаux de surface.

FR 2 930 937 - A1



## **Traitement de surface de nanoparticules de silicium**

### **Domaine Technique**

5 La présente invention concerne un procédé de fabrication et de traitement de nanoparticules ayant des propriétés de surface assurant leur stabilité en milieu aqueux.

### **Contexte**

10

La synthèse des nanoparticules est souvent la première étape dans l'élaboration de dispositifs en nanotechnologies. La pyrolyse laser est une méthode souple pour la synthèse de telles nanoparticules et a permis en particulier la synthèse de nanocristaux de silicium. Le silicium, sous forme de poudre de nano-grains cristallins, présente des propriétés de photoluminescence. La photoluminescence attribuée au phénomène de confinement quantique est observée lorsque la taille des grains de silicium est réduite à l'échelle nanométrique (taille inférieure à 10 nm) et la couleur observée par effet de photoluminescence varie en fonction de la taille des nanoparticules.

15

20 Cette propriété, observable à température ambiante et dans le domaine visible (la longueur d'onde d'émission de photoluminescence étant fonction de la taille des nanoparticules), a ouvert la voie à des applications possibles dans des domaines très divers tels que la photonique (lasers silicium), la biologie (marqueurs ou traceurs), la détection de contrefaçon (code barre optique), la cosmétique, ou autres.

25

Le développement de dispositifs basés sur de telles nanoparticules nécessite une bonne maîtrise et une reproductibilité assurée des propriétés. L'utilisation pour des systèmes biologiques en particulier passe par l'obtention de suspensions stables en milieu aqueux. Un traitement de surface des nanoparticules pour leur conférer une fonction de surface (traitement dit ci-après de « fonctionnalisation de surface ») est une étape

30

nécessaire et il existe peu de procédures pour faire des nanoparticules de silicium qui puissent être dispersées en restant stables en milieu aqueux.

En effet, des nanoparticules de silicium fabriquées par pyrolyse laser par exemple et non traitées deviennent solubles en milieu aqueux : elles se transforment naturellement en silice.

5

Pour éviter cette dissolution, il est connu d'enrober les nanoparticules d'une couche de protection en surface. Pour ce faire, on effectue une passivation des nanoparticules, après leur synthèse, pour réduire leurs défauts et en particulier pour saturer leurs liaisons pendantes notamment en surface. Habituellement, la photoluminescence apparaît déjà à ce stade. Puis, les sites de surface comportant des liaisons par exemple de type SiH sont exploités pour recevoir des molécules de protection formant la couche d'enrobage. Les nanoparticules, ainsi protégées par cette couche, deviennent insolubles en milieu aqueux.

10

15

### **Etat de l'art**

Différentes techniques peuvent être utilisées pour la synthèse de nanoparticules de silicium. Ces particules peuvent être obtenues directement en suspension par voie chimique, par attaque puis grattage à partir de silicium massif, ou par des méthodes dites de « voie gazeuse » comme la synthèse par plasma ou par pyrolyse laser.

20

La possibilité d'utiliser des liaisons de surface pour fonctionnaliser des surfaces de silicium est connue dans l'état de l'art. En particulier, l'état de l'art connu traite de la fonctionnalisation sur les nanoparticules de silicium essentiellement à partir de liaisons de surface SiH. Une technique est décrite en particulier dans le document :

25

*“Photoluminescent Silicon Nanocrystals with Mixed Surface Functionalization for Biophotonics”*, Folarin Erogbogbo and Mark T. Swihart, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 958, Materials Research Society 0958-L08-08 (2007).

30

Ce document traite du greffage de différents types d'alcènes sur des nanoparticules de silicium. Il utilise des nanoparticules de silicium fabriquées par pyrolyse laser et traitées par une attaque de HF/HNO<sub>3</sub>. Il tire ensuite parti de la présence des liaisons SiH de surface pour le greffage des alcènes. Puis, le passage en milieu aqueux peut être effectué.

Toutefois, un tel procédé comprenant plusieurs étapes de traitement chimique puis de rinçage et/ou séchage est particulièrement compliqué à mettre en œuvre.

La présente invention vient alors améliorer la situation.

### **Présentation de l'invention**

Elle propose à cet effet un procédé de traitement de nanoparticules de silicium pour conférer aux nanoparticules des fonctionnalités de surface. En particulier, on applique aux nanoparticules une réaction pour créer un enrobage en surface procurant aux nanoparticules ces fonctionnalités. Cette étape peut par exemple consister à créer, en surface des nanoparticules, des radicaux tels que par exemple :

- un amine NH<sub>2</sub>,
- un thiol SH,
- un polyéthylèneglycol.

Or, de tels radicaux de surface ne peuvent être obtenus (facilement) qu'à l'aide d'une chimie différente de celle des alcènes décrite dans Folarin et al, comme expliqué plus loin.

Avantageusement, le procédé au sens de l'invention comporte, préalablement à la réaction visant à créer de tels radicaux, une passivation des nanoparticules de silicium favorisant la création de liaisons de type SiOH en surface des nanoparticules.

Ainsi, la présente invention propose un procédé extrêmement simple de mise en œuvre par rapport à l'état de l'art : une simple passivation des défauts des nanoparticules permet de générer des liaisons de surface de type SiOH. Ensuite, le procédé de l'invention permet d'obtenir, en partant de nanoparticules présentant des liaisons SiOH en surface, un grand choix de fonctions disponibles pour un sur-greffage de surface pendant l'étape précitée de réaction pour créer l'enrobage. Il est possible alors de conférer en outre aux nanoparticules une stabilité en milieu aqueux après cette étape d'enrobage, empêchant alors une dissolution des nanoparticules.

10 Dans le document Folarin et al de l'art antérieur, les nanoparticules obtenues sont relativement de grosse taille (entre 5 et 10 nm) et ne présentent pas de photoluminescence. Elles sont alors attaquées par abrasion (HF/NO<sub>3</sub>) pour réduire leur taille. Toutefois, ce procédé entraîne une saturation des liaisons pendantes de surface par des atomes d'hydrogène (SiH). Les seuls enrobages de protection possibles pour se greffer sur les sites de surface SiH sont issus des alcènes, offrant moins de fonctionnalités possibles que des enrobages qui peuvent être issus d'organosilanes comme au sens de l'invention (par exemple du 3-aminopropyltriéthoxysilane), ces enrobages issus de la famille des organosilanes pouvant générer en revanche des radicaux amines NH<sub>2</sub>, des radicaux de polyéthylène glycol, des radicaux thiols SH, ou encore d'autres radicaux recherchés en biotechnologie.

D'autres caractéristiques du procédé au sens de l'invention se sont avérées avantageuses. Par exemple, la synthèse des nanoparticules par pyrolyse laser au sens de la demande française FR-07 03563 a permis d'obtenir des nanocristaux homogènes de moins de 5 nm de diamètre. Ainsi, aucune attaque par abrasion n'était nécessaire. La passivation des nanoparticules, après synthèse, pouvait être effectuée :

- à sec, simplement à l'air ambiant (en laissant quelques mois néanmoins les particules à l'air libre),
- ou encore dans un milieu liquide comportant au moins un alcool (de l'éthanol préférentiellement) pour saturer les liaisons pendantes de surface en SiOH, et ce, pendant quelques semaines seulement.

Après passivation, les nanoparticules peuvent être traitées par enrobage à partir d'une réaction entre les liaisons SiOH de surface et un organosilane, pour être alors "fonctionnalisées". Lors de cette étape de réaction, on crée en surface des nanoparticules, des radicaux par exemple de type polyéthylène glycol, NH<sub>2</sub>, ou autres, ces radicaux de surface procurant alors aux nanoparticules des propriétés d'accrochage d'autres molécules, propices aux applications en biologie.

Dans le cas d'une passivation en milieu liquide en particulier, il est avantageux de soumettre régulièrement les particules à des vibrations d'une sonde d'ultrasons à haute puissance, dans le but de séparer les grains et de les disperser le mieux possible pour libérer leur surface en vue de son traitement. Il est apparu avantageusement qu'une passivation dans de l'éthanol avec une proportion choisie d'eau en ajout a procuré des résultats très satisfaisants.

Dans le cas d'une passivation à l'air libre, il a été observé qu'il se formait déjà naturellement une fine couche superficielle de silice (liaisons de surface de type SiO<sub>4</sub>), laquelle peut suffire déjà à protéger les nanoparticules de la dissolution dans l'eau. Il se crée néanmoins, aussi dans ce cas, des liaisons de SiOH en surface, ces liaisons étant avantageusement exploitables pour une fonctionnalisation des nanoparticules (création notamment de radicaux NH<sub>2</sub>, en surface, comme détaillé plus loin).

Dans l'un ou l'autre des modes de passivation (air libre ou milieu liquide), les liaisons de surface qui ont été principalement observées sont de type SiOH, Si(OH)O<sub>3</sub> (silanol), SiH<sub>2</sub>OH, SiHO<sub>3</sub>, avec une simple présence de SiH. Dans la présentation générale de l'invention donnée ci-avant, on entend d'ailleurs par les termes "liaison de type SiOH" le fait que les liaisons de surface incluent des liaisons O-H, telles que SiOH, mais aussi Si(OH)O<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>OH, SiHO<sub>3</sub>, etc.

En outre, il a été observé de façon avantageuse que, pour des nanoparticules passivées simplement à l'air sec, le fait de leur appliquer un rayonnement ultraviolet augmentait

considérablement leur photoluminescence, en particulier lorsqu'elles étaient plongées dans de l'eau pour subir ce rayonnement. Une explication de ce phénomène est que le rayonnement traite photochimiquement les grains, ce qui augmente donc leur passivation.

5

Il est apparu aussi que les nanoparticules :

- passivées en milieu liquide (par exemple dans un mélange d'éthanol et d'eau),
- puis traitées par réaction (par exemple avec un organosilane) pour être fonctionnalisées,
- puis plongées dans de l'eau,

10

ont pu voir augmenter de la même manière leurs propriétés de photoluminescence en subissant un rayonnement ultraviolet *a posteriori*.

Ainsi, il est encore possible de passiver des défauts et faire augmenter la photoluminescence des nanoparticules après traitement par enrobage de protection.

15

On comprendra alors que la passivation des nanoparticules par exposition à un rayonnement ultraviolet est indépendante d'un ordre particulier dans le procédé de traitement des nanoparticules. A ce titre notamment, ce traitement de passivation par exposition à un rayonnement ultraviolet peut faire l'objet d'une protection indépendante.

20

La présente invention vise alors l'application d'un rayonnement ultraviolet pour passiver des défauts dans des nanoparticules de silicium. Les nanoparticules sont préférentiellement plongées dans de l'eau pour subir ce rayonnement.

25

### **Brève description des dessins annexés**

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée ci-après, et des dessins annexés sur lesquels :

30

- la figure 1 illustre comparativement l'effet d'un rayonnement ultraviolet sur la photoluminescence mesurée sur des nanoparticules de silicium laissées zéro seconde (courbe A), trente secondes (courbe B), une minute (courbe C), trois minutes (courbe D), cinq minutes (courbe E), dix minutes (courbe F) et vingt minutes (courbe G) sous rayonnement, 5
- la figure 2 est un spectre infrarouge des nanoparticules après réaction pour créer un enrobage de protection,
- la figure 3 illustre une augmentation de la photoluminescence mesurée sur des nanoparticules passivées par un séjour dans de l'éthanol, juste après la réaction de fonctionnalisation (courbe A) et quatre jours après la réaction (courbe B), 10
- la figure 4 illustre une augmentation de la photoluminescence mesurée sur des nanoparticules passivées par un séjour à l'air libre, juste après la réaction de fonctionnalisation (courbe A) et quatre jours après la réaction (courbe B). 15

### **Description plus détaillée**

#### ***Synthèse des nanoparticules***

20

Des particules de silicium sont, dans l'exemple décrit, synthétisées par pyrolyse laser suivant le procédé décrit dans la demande française FR-07 03563 au nom du demandeur. Dans ce document, un rayon laser de puissance et, de préférence, de durée d'impulsion choisies interagit avec un flux de précurseur tel que du silane, par exemple, pour l'obtention de nanocristaux de silicium. 25

30

Une géométrie avantageuse de la zone d'interaction entre le rayon laser et le flux de précurseur a donné de bons résultats. En particulier, une optimisation des paramètres de focalisation a permis d'améliorer encore la production de nanocristaux tout en diminuant leur taille. Ce résultat est obtenu en mettant en œuvre des moyens de focalisation du faisceau laser en utilisant une ou deux lentilles cylindriques, et, dans le

cas d'une utilisation de deux lentilles, les plans de focalisation sont préférentiellement croisés de manière à ajuster les dimensions verticales et horizontales de la tâche au niveau de la zone de réaction de façon indépendante, en jouant sur la distance de chaque lentille par rapport à la zone de réaction. Le meilleur résultat est obtenu pour  
5 une tâche de 0,5 mm en hauteur et 3 mm en largeur (mesurée expérimentalement) dans les conditions expérimentales de FR-07 03563.

La cadence de production a pu ainsi passer de 80 mg/heure pour des nanocristaux de 4 nm de diamètre à plus de 200 mg/heure pour des nanocristaux dans la gamme 3-4 nm  
10 de diamètre.

### *Passivation*

15 Les nanoparticules obtenues sont ensuite collectées par grattage sur des barrières filtrantes. Des liaisons de type SiH, SiH<sub>2</sub> peuvent être identifiées à la surface des nanoparticules mais les nanoparticules ne présentent pas encore de photoluminescence. La photoluminescence apparaît seulement après passivation des défauts de surface. Une voie possible de passivation consiste à enrober les nanoparticules d'une couche de  
20 silice avec alors la présence de liaisons SiOH à la surface des particules. Les particules sont ici passivées après synthèse par deux types de procédé possibles :

- à sec, par simple exposition à l'air,
- ou en milieu liquide par dispersion dans de l'éthanol à 95 %.

#### 25 \* *passivation à sec*

La passivation de la surface consiste en une oxydation, permettant d'éliminer des défauts de surface empêchant la photoluminescence. La passivation à l'air est lente et peut durer plusieurs mois. Après cette étape de passivation, les particules luminescentes peuvent être dispersées dans différents milieux liquides, tels que  
30 l'éthanol, l'eau ou le DMSO (pour « diméthylsulfoxyde »), à l'aide d'une sonde à ultrasons de forte puissance et à une concentration comprise entre  $0,5 \cdot 10^{-3}$  et  $0,1 \text{g.L}^{-1}$ .

Il est apparu que l'irradiation par un rayonnement ultraviolet à faible puissance (lampe continue de 6W) a un effet positif sur l'intensité de photoluminescence sur des particules sèches aussi bien que sur des particules passivées à sec puis dispersées en milieu liquide, en particulier dans l'eau.

La figure 1 illustre cet effet. L'intensité de la photoluminescence a augmenté avec la durée d'illumination pendant environ 20 minutes.

10

*\* passivation en milieu liquide*

La concentration des dispersions dans l'éthanol est préférentiellement inférieure à 0,1g de nanoparticules par litre. La dispersion est faite, dans l'exemple décrit, à l'aide d'une sonde à ultra-sons de grande puissance (750 W) peu après la synthèse. L'utilisation d'une telle sonde est nécessaire pour assurer une dispersion correcte des nanoparticules (suspension transparente sans présence d'agglomérats discernables à l'œil nu). Il apparaît alors une photoluminescence significative.

La passivation dans l'alcool peut durer quelques semaines pour obtenir des particules photoluminescentes. Il apparaît que la photoluminescence peut être corrélée à la présence d'eau dans l'alcool. Dans l'éthanol à 95% (incluant 5% d'eau), la photoluminescence apparaît naturellement et il n'est pas utile d'ajouter de l'eau.

Dans des solvants ne contenant pas d'eau, tel que l'éthanol absolu, l'effet d'une quantité d'eau variant entre 50 et 100 micro-litres d'eau dans 9 ml d'éthanol absolu a donné aussi des résultats satisfaisants, illustrés dans le tableau I ci-après. Il s'avère que la photoluminescence obtenue varie effectivement en fonction de la teneur en eau dans l'alcool.

30

Solvant	Photoluminescence à une longueur d'onde de 680 nm en intensité arbitraire
éthanol absolu	Non
éthanol absolu + 0.5 % vol eau	20
éthanol absolu + 1 % vol eau	25
éthanol absolu + 1.1 % vol eau	40

Tableau I : exemple illustrant l'effet de la présence d'eau dans l'éthanol pour la passivation

5

#### *Fonctionnalisation des nanoparticules de silicium*

La fonctionnalisation peut être effectuée ensuite sur des particules passivées à l'air ou sur des particules passivées dans l'alcool.

10

Les nanoparticules apportées avant leur fonctionnalisation peuvent être dispersées dans de l'éthanol ou dans du DMSO. En effet, les particules sont dispersées dans le solvant finalement choisi pour la réaction, à l'aide d'une sonde à ultrasons de forte puissance et à une concentration comprise entre  $0,5 \cdot 10^{-3}$  et  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ . Les particules sont dispersées peu avant la réaction dans le cas où une passivation à l'air a été préalablement effectuée. En revanche, elles sont dispersées plusieurs semaines avant la réaction (à compter de la synthèse) dans le cas d'une passivation dans l'éthanol.

15

La réaction est réalisée en présence d'eau, dans le cas d'une utilisation de l'éthanol absolu, ou de DMSO. Il peut en effet s'avérer utile de rajouter une certaine quantité d'eau (environ  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Typiquement, un volume de  $100 \mu\text{L}$  d'eau peut être ajouté dans  $10 \text{ mL}$  de solvant. Dans le cas d'éthanol à 95%, il s'est avéré inutile de rajouter de l'eau.

20

Le réactif, préférentiellement un organosilane, apportant la fonction à greffer est introduit en excès dans un rapport molaire de 5 par rapport au silicium des nanoparticules. A titre d'exemple, il peut être apporté environ 10 $\mu$ L de 3-aminopropyltriéthoxysilane (« APTS » ci-après) commercialisé par la marque Sigma-Aldrich®. Il est possible d'ajouter encore plus de réactif. Le catalyseur employé pour la réaction peut avantageusement être de l'ammoniac, par exemple à une concentration proche de 0.3 mol.L<sup>-1</sup>.

Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 10 à 12 heures.

Après réaction, les particules sont séparées du milieu par centrifugation (4500 t.min<sup>-1</sup>, pendant 15 min), et lavées deux fois avec de l'éthanol, puis avec un mélange éthanol : éther 1 :1, afin d'éliminer les reste de réactif non greffé.

Après chaque lavage, les particules sont récupérées par centrifugation (4500 t.min<sup>-1</sup>, pendant 15 min).

La figure 2 est un spectre infrarouge mesuré sur des nanoparticules sur-greffées avec de l'APTS. On note la présence de liaisons CH typiques de composés carbonés de l'APTS (raies à 2930 et 2860 cm<sup>-1</sup>).

Une fois les particules lavées, elles sont re-dispersées dans de l'eau distillée acidifiée. Elles forment alors des suspensions en milieu aqueux stables pendant plusieurs semaines.

Les figures 3 et 4 montrent les spectres de photoluminescence en milieu aqueux après greffage d'APTS respectivement sur des particules passivées dans l'éthanol et sur des particules passivées à sec.

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à la forme de réalisation décrite ci-avant à titre d'exemple ; elle s'étend à d'autres variantes.

5 Par exemple, il est possible de greffer d'autres types de composés que de l'APTS aux nanoparticules passivées, tels que par exemple le mercaptopropyl triméthoxysilane, l'alkyltriéthoxysilane, ou autres. On peut prévoir aussi des co-greffages, pour favoriser plusieurs radicaux et contrôler leurs proportions respectives dans l'enrobage des particules, par exemple un mélange de radicaux  $\text{NH}_2$  (amine), SH (thiol) et de polyéthylène glycol, ayant des fonctionnalités différentes dans des applications en  
10 biologie.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de traitement de nanoparticules de silicium pour conférer aux nanoparticules des fonctionnalités de surface,  
5 dans lequel on applique aux nanoparticules une réaction pour créer un enrobage en surface procurant aux nanoparticules lesdites fonctionnalités, caractérisé en ce qu'il comporte, préalablement à ladite réaction, une passivation des nanoparticules de silicium favorisant la création de liaisons de type SiOH en surface des nanoparticules.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite réaction crée un enrobage de protection conférant aux nanoparticules une stabilité en milieux aqueux et empêchant une dissolution des nanoparticules.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que lesdites fonctionnalités de surface sont procurées, pendant ladite réaction, par la création de radicaux en surface des nanoparticules, comportant au moins un élément parmi au moins :
- 20 - un amine  $\text{NH}_2$ ,  
- un thiol SH,  
- un polyéthylène glycol.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le réactif utilisé pour créer l'enrobage de surface est choisi parmi la famille des organosilanes.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le réactif utilisé comporte du 3-aminopropyltriéthoxysilane.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les  
30 nanoparticules sont obtenues initialement par pyrolyse laser, avant l'étape de passivation.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de passivation est réalisée dans un milieu liquide comportant au moins un alcool.
- 5 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le milieu liquide comporte de l'éthanol à environ 95% et de l'eau à environ 5%.
9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que l'étape de passivation dure quelques semaines.
- 10 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de passivation est réalisée à l'air libre.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la passivation à l'air libre crée une couche de silice en surface des nanoparticules, de protection pour éviter une dissolution en milieu aqueux.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que l'étape de passivation dure quelques mois.
- 20 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pendant l'étape de passivation, les nanoparticules sont agitées par ultrasons.
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, au moins pendant l'étape de passivation, les nanoparticules sont soumises à un rayonnement ultraviolet.
- 25 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules comportant ledit enrobage de surface sont soumises à un rayonnement ultraviolet, pour poursuivre leur traitement de passivation après l'étape de réaction.
- 30

16. Procédé selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisé en ce que les nanoparticules sont plongées dans de l'eau pendant l'application dudit rayonnement.

1/2

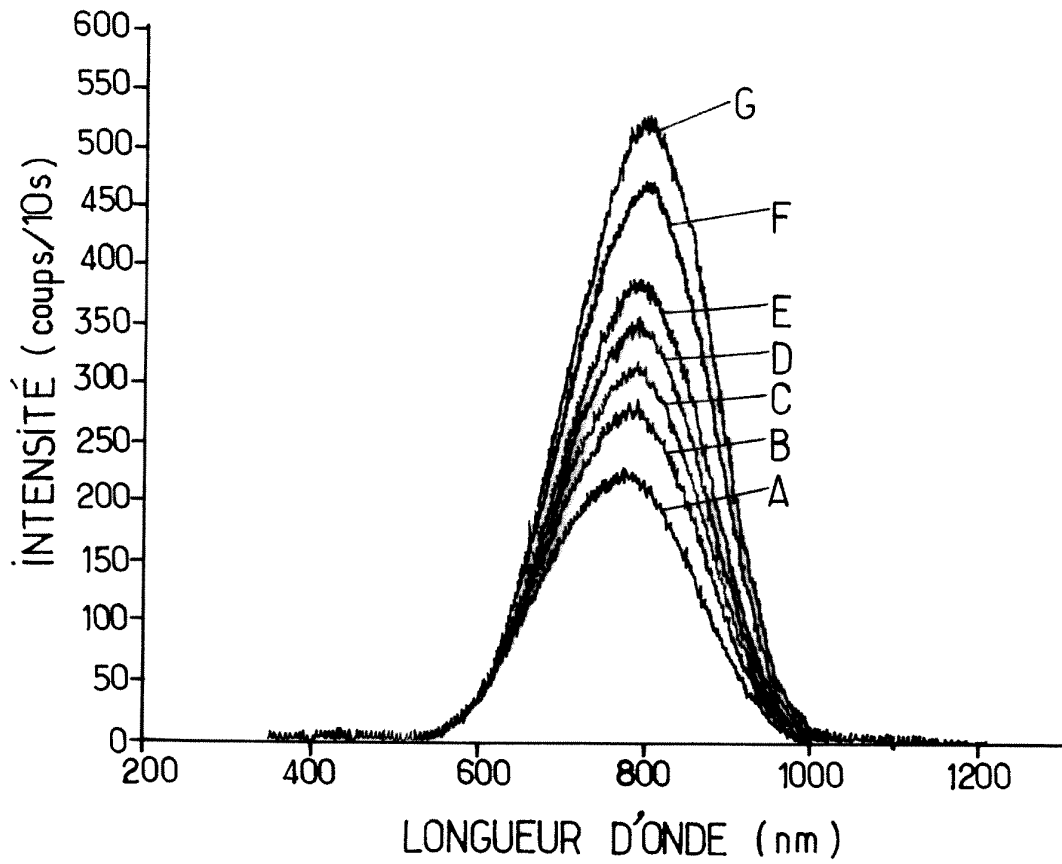


FIG.1.

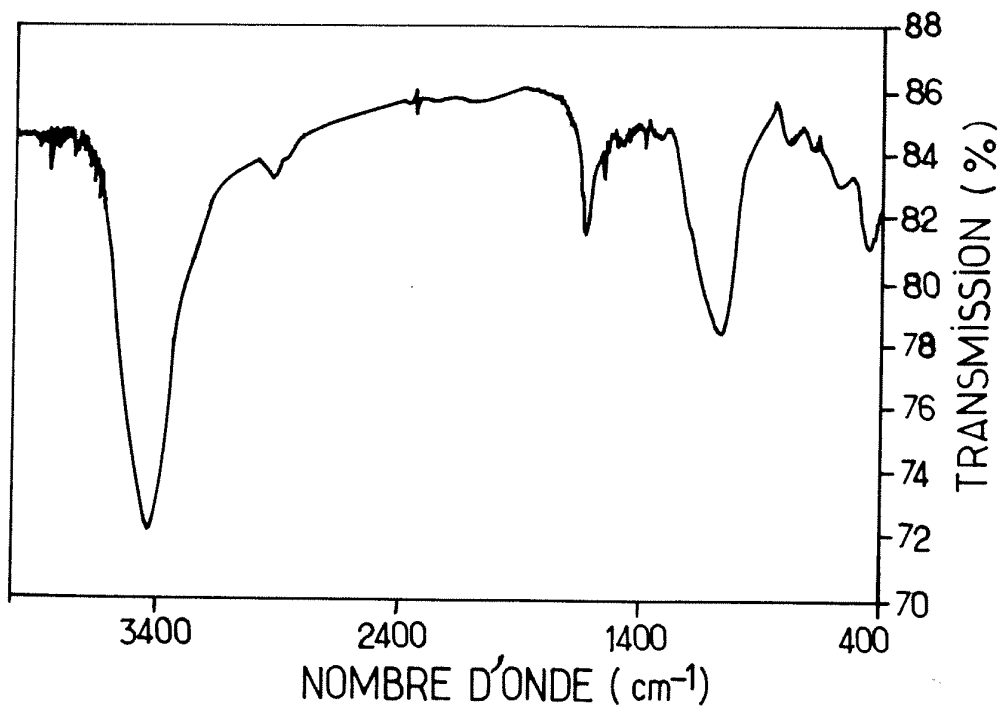


FIG.2.

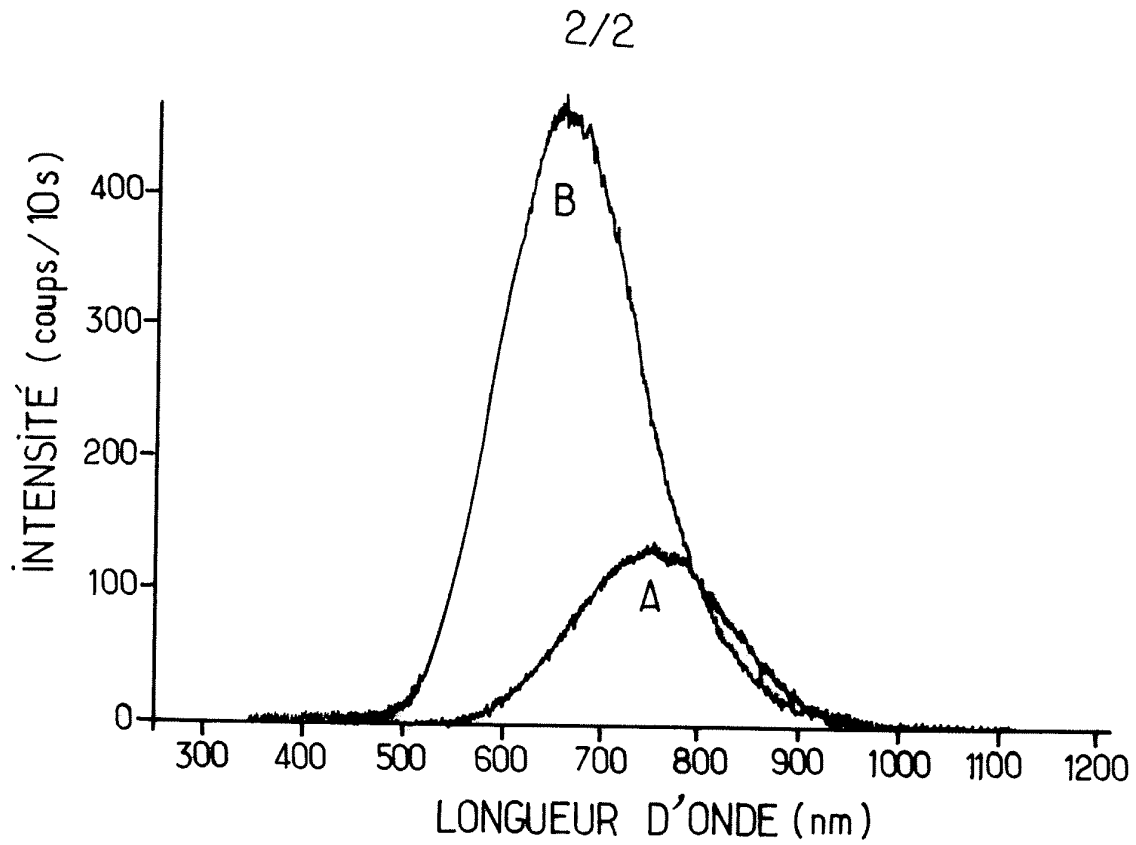


FIG.3.

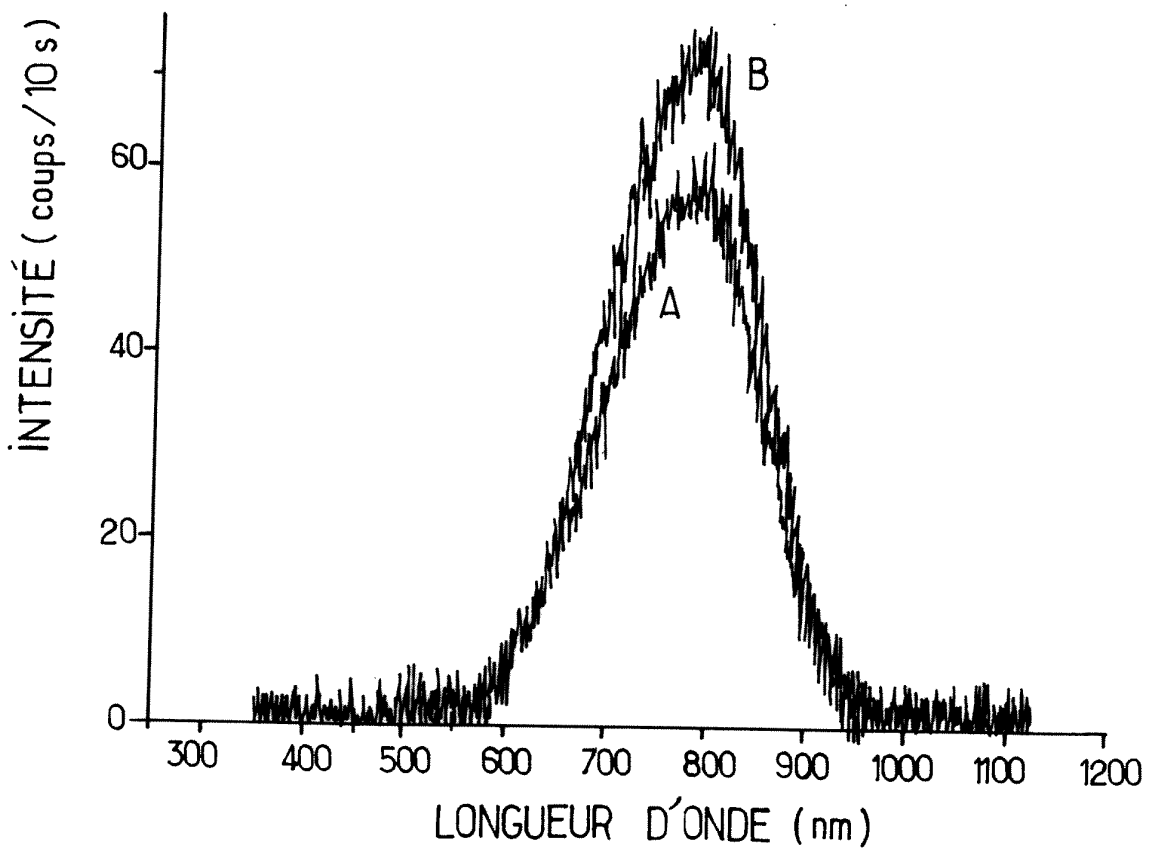


FIG.4.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 708728  
FR 0853008

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	LI X ET AL: "Surface functionalization of silicon nanoparticles produced by laser-driven pyrolysis of silane followed by HF-HNO3 Etching" LANGMUIR, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 20, no. 11, 25 mai 2004 (2004-05-25), pages 4720-4727, XP002355879 ISSN: 0743-7463 * abrégé * * page 4721, colonne de droite, alinéa 3 à page 4722, colonne de gauche, alinéa 2 * * page 4723, "2.2. Silanization of Si-OH Surface" * * pages 4724 et 4725, "3.3. Surface Functionalization of Si Nanoparticles with Organosilanes" * * page 4727, "Summary and Conclusions"	1-6	B82B3/00 C09K11/59 C01B33/027 C09C1/28 C09C3/12
Y	-----	7-16	
Y	LACOUR ET AL: "Laser pyrolysis synthesis and characterization of luminescent silicon nanocrystals" PHYSICA E - LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS AND NANOSTRUCTURES, ELSEVIER SCIENCE BV, NL, vol. 38, no. 1-2, 14 avril 2007 (2007-04-14), pages 11-15, XP022040476 ISSN: 1386-9477 * abrégé * * page 12, colonne de gauche, dernier alinéa * * page 13 * * page 14, colonne de droite, alinéa 2 * * page 15, "Conclusion" * ----- -/--	7-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C30B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 janvier 2009		Rigondaud, Bernard	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

4  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 708728  
FR 0853008

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	LI Z F ET AL: "Luminescent Silicon Nanoparticles Capped by Conductive Polyaniline through the Self_Assembly Method" LANGMUIR, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 20, no. 5, 1 janvier 2004 (2004-01-01), pages 1963-1971, XP002478813 ISSN: 0743-7463 [extrait le 2004-01-20] * le document en entier *	1,2,4,6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	XIONG Z H ET AL: "Effects of O, H and N passivation on photoluminescence from porous silicon" THIN SOLID FILMS ELSEVIER SWITZERLAND, vol. 388, no. 1-2, 1 juin 2001 (2001-06-01), pages 271-276, XP002510107 ISSN: 0040-6090	1,7,14	
A	WOON-JO CHO ET AL: "Synthesis of silicon nanocrystals" JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY KOREAN PHYS. SOC SOUTH KOREA, vol. 42, février 2003 (2003-02), pages S629-S632, XP008100540 ISSN: 0374-4884		
A	US 2007/196297 A1 (RUCKENSTEIN ELI [US] ET AL) 23 août 2007 (2007-08-23)		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 janvier 2009		Rigondaud, Bernard	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

4  
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0853008 FA 708728**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-01-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007196297 A1	23-08-2007	AUCUN	