

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-192533

(P2006-192533A)

(43) 公開日 平成18年7月27日(2006.7.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 8 2 B 1/00 (2006.01)	B 8 2 B 1/00	
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00	
C O 1 B 19/04 (2006.01)	C O 1 B 19/04	A
	C O 1 B 19/04	C

審査請求 未請求 請求項の数 55 O L 外国語出願 (全 117 頁)

(21) 出願番号	特願2005-6912 (P2005-6912)	(71) 出願人	590000514
(22) 出願日	平成17年1月13日 (2005.1.13)		コミツサリア タ レネルジー アトミーク
			フランス国 75015 パリ、リュ・ド
			ウ・ラ・フェデラシオン 31-33
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機コーティング層を有する無機ナノ結晶、それらの製造方法、および前記ナノ結晶により構成される材料

(57) 【要約】

【課題】 有機コーティング層を備える無機ナノ結晶および前記ナノ結晶により構成される材料を提供すること。

【解決手段】 ナノ結晶であって、少なくとも1種の金属、および/または、少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物からなる無機コアを備え、前記ナノ結晶の外側表面に、少なくとも1種の、式(I):

$$X-Y-Z \quad (I)$$

(式中、

Xは、2つの硫黄もしくはセレンの原子により、前記ナノ結晶の外側表面の金属原子に結合されている1,1-ジチオレートまたは1,1-ジセレノエート基を表し;

Yは、電荷を移動させることが可能な基、または絶縁性基などのスパーサー基を表し;

Zはナノ結晶に特有の性質を伝達することが可能な基の中から選択される基である)の配位子化合物からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶。

それらの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種の金属、および/または、少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物からなる無機コアを備えるナノ結晶であって、前記ナノ結晶の外側表面に、少なくとも1種の、式(I):



(式中、

Xは、2つの硫黄もしくはセレンの原子により、前記ナノ結晶の外側表面の金属原子に結合されている1,1-ジチオレートまたは1,1-ジセレノエート基を表し;

Yは、電荷を移動させることが可能な基、または絶縁性の基などのスペーサー基を表し; 10

Zはナノ結晶に特有の性質を伝達することが可能な基の中から選択される基である。)の配位子化合物からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶。

【請求項 2】

少なくとも1種の金属からなる、請求項1に記載のナノ結晶。

【請求項 3】

前記金属が、遷移金属と、希土類金属と、元素の周期表のIIIA、IVAおよびVA族の金属と、それらの合金と、前記金属および合金の混合物との中から選択される、請求項1または2に記載のナノ結晶。

【請求項 4】

前記金属が、アルミニウム、銅、銀、金、インジウム、鉄、白金、ニッケル、モリブデン、チタン、タングステン、アンチモン、パラジウム、亜鉛、スズ、それらの合金、ならびに前記金属および合金の混合物の中から選択される、請求項3に記載のナノ結晶。 20

【請求項 5】

前記ナノ結晶が金からなる、請求項3に記載のナノ結晶。

【請求項 6】

少なくとも1種の半導体化合物からなる、請求項1に記載のナノ結晶。

【請求項 7】

前記半導体化合物が、式ABの半導体(式中、Aは酸化状態+IIにある金属または非金属を表し、Bは酸化状態-IIにある元素を表す)である、請求項1または請求項6に記載のナノ結晶。 30

【請求項 8】

Aが、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg、Sn、Pb、およびそれらの混合物の中から選択され、Bが、0、S、Se、Te、およびそれらの混合物の中から選択される、請求項7に記載のナノ結晶。

【請求項 9】

式ABの前記半導体が、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、およびそれらの混合物の中から選択される、請求項8に記載のナノ結晶。

【請求項 10】

前記半導体化合物が、式CDの半導体(式中、Cは酸化状態+IIIにある金属または非金属を表し、Dは酸化状態-IIIにある元素を表す)である、請求項1または請求項6に記載のナノ結晶。 40

【請求項 11】

Cが、Ga、In、およびそれらの混合物の中から選択され、Dが、Sb、As、P、N、およびそれらの混合物の中から選択される、請求項10に記載のナノ結晶。

【請求項 12】

式CDの前記半導体が、GaAs、GaSb、GaN、InGaAs、InN、InGaN、InP、InAs、InSb、およびそれらの混合物の中から選択される、請求項11に記載のナノ結晶。

【請求項 13】

前記半導体化合物が、シリコンまたはゲルマニウムなどのIV族半導体である、請求項1または請求項6に記載のナノ結晶。

【請求項14】

15～150オングストロームの直径を有する、請求項1から13のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項15】

前記コアを取り囲む1つまたはいくつかのシェルをさらに備え、前記シェルが金属、および/または、少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物からなる、請求項1から14のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項16】

前記コアが15～150オングストロームの直径を有し、前記1つまたは複数のシェルが3～30オングストロームの厚さを有する、請求項15に記載のナノ結晶。

【請求項17】

前記有機コーティング層が、5～100オングストロームの厚さを有する、請求項1から16のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項18】

前記コアが第1の半導体化合物におけるものであって、単一のシェルが存在する場合、前記コアを取り囲む前記単一のシェルが、または、いくつかのシェルが存在する場合、前記コアを取り囲む第1のシェルが、前記第1の半導体化合物と異なった第2の半導体化合物におけるものである、請求項15に記載のナノ結晶。

【請求項19】

前記第1の半導体化合物が、CdSeなどのA(II)B(VI)タイプの半導体化合物であり、前記第2の半導体化合物が、ZnSe、ZnS、またはCdSなどの、前記第1の半導体化合物と異なったA(II)B(VI)タイプの半導体化合物である、請求項18に記載のナノ結晶。

【請求項20】

いくつかのシェルを備え、2つの連続するシェルが、異なった半導体化合物におけるものであり、例えば、ZnSe、CdS、またはZnSの中から選択される、請求項15から19のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項21】

ZnSeのまたはCdSの第1のシェルと、ZnSの第2のシェルとを備える、請求項20に記載のナノ結晶。

【請求項22】

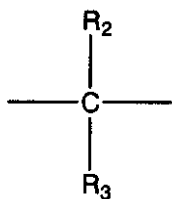
Yが、下記の式：



{式中、 R_1 は：

単結合；

【化1】



の基 (R_2 および R_3 は独立に、水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲンを表す)；

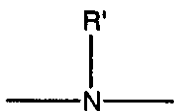
10

20

30

40

【化 2】



の基（R'は水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲンを表す）；

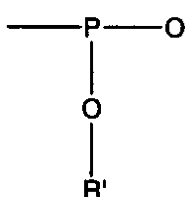
【化 3】



10

の基（R'は上記に示した意味を有する）；

【化 4】



20

の基（R'は上記に示した意味を有する）；

-O-；

-S-；

-Se-

を表し；

Rは、炭素原子1～30個、好ましくは1～8個を有する線状もしくは分枝状アルキレン基を表し；前記アルキレン基の1個またはいくつかの炭素原子は、場合によってO、N、S、PおよびSiの中から選択される1個またはいくつかのヘテロ原子により置換でき；前記アルキレン基は、二重および/または三重炭素-炭素結合などの1つまたはいくつかの二重結合および/または三重結合を、場合によってさらに含むことができ；また前記アルキレン基は、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素などのハロゲン、複素環式環、アリール、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、アシル、カルボキサミド基、=O、-CHO、-CO₂H、-SO₃H、-PO₃H₂、-PO₄H₂、-NHSO₃H、スルホンアミド、モノアルキルアミノ、トリアルキルアンモニウム、またはさらにジアルキルアミノ基であり、その場合2つのアルキル基が、前記ジアルキル(C₁～C₄)アミノ基に結合している窒素原子と共に環状の環を形成することができ、その環は、場合によって1個またはいくつかの窒素、酸素または硫黄が割り込んでもよいジアルキルアミノ基、ならびにZ基の中から選択される1つまたはいくつかの基により、場合によってさらに置換でき；あるいは、Rは、複素環式環、アリール基、1つまたはいくつかの他のアリール環ならびに/またはアルキルおよび/もしくは複素環式環上に縮合したアリール基、シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アルキル-シクロアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ヘテロシクロアルキル基、またはアルキル-ヘテロシクロアルキル基を表す} に対応する、請求項1から21のいずれかに記載のナノ結晶。

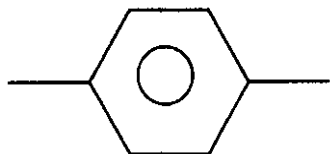
30

40

【請求項 2 3】

Yが、アルキレン鎖-(CH₂)_n-(式中、n=1～18、好ましくはn=12である。)、または

【化 5】



などの、場合によって置換できる芳香環、または、アルコキシ鎖- $[(CH_2)_m O(CH_2)_m]_n$ -(式中、 $m=1\sim 4$ 、および $n=1\sim 6$ である。)を表わす、請求項22に記載のナノ結晶。

【請求項 2 4】

10

前記Z基が、所与の極性により規定される特定の溶媒中でナノ結晶の溶解性を得るために選択される、請求項1から23のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項 2 5】

前記Z基が、炭化水素などの、無極性溶媒および/または低極性溶媒中におけるナノ結晶の可溶化を可能にする基の中から選択される、請求項24に記載のナノ結晶。

【請求項 2 6】

前記Z基が、水、アルコール、およびそれらの混合物などの極性溶媒中におけるナノ結晶の可溶化を可能にする基の中から選択される、請求項24に記載のナノ結晶。

【請求項 2 7】

前記Z基が、ナノ結晶が生体分子ならびに共役ポリマーおよびオリゴマーなどの他の分子に結合されることを可能にする基の中から選択される、請求項1から26のいずれかに記載のナノ結晶。

20

【請求項 2 8】

前記Z基が、共役ポリマーもしくはオリゴマーまたは生体分子を含有する、請求項1から27のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項 2 9】

前記Z基が、1つまたはいくつかの他のナノ結晶と前記ナノ結晶が結合することを可能にする基から選択される、請求項1から28のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項 3 0】

前記Z基が、親水性基、特に、ヒドロキシル基、ホルミル基、アルコキシド、カルボン酸、アミン、ポリエチレングリコールなどのポリエーテル、などの極性基、およびカルボン酸塩基、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩などの荷電基、ならびに類似体の中から選択される、請求項1から29のいずれかに記載のナノ結晶。

30

【請求項 3 1】

前記Z基が、前記X基と同一である、請求項1から30のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項 3 2】

前記同一の配位子上にいくつかの同一のもしくは異なったZ基が存在する、請求項1から31のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項 3 3】

前記同一の配位子上にいくつかのX基が存在する、請求項1から32のいずれかに記載のナノ結晶。

40

【請求項 3 4】

含んでいる(1つもしくは複数の)Yおよび/またはZ基が異なる、いくつかの配位子が、前記同一のナノ結晶上に存在する、請求項1から33のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項 3 5】

前記ナノ結晶が、蛍光性、フォトルミネセンス性ナノ結晶である、請求項1から34のいずれかに記載のナノ結晶。

【請求項 3 6】

前記蛍光性、フォトルミネセンス性ナノ結晶が、光による照射を受けた、請求項35に記載のナノ結晶。

50

【請求項 37】

前記光が紫外光である、請求項36に記載のナノ結晶。

【請求項 38】

請求項1から37のいずれかに記載のナノ結晶を調製する方法であって、下記の連続したステップ:

a)少なくとも1種の金属、および/または、少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物からなる無機コアを有し、場合によって、前記コアを取り囲む1つまたはいくつかのシェルを備えることができるナノ結晶であり、前記1つまたは複数のシェルが、金属、および/または少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物の層からなるナノ結晶であり、前記ナノ結晶の外側表面に、式(I)の配位子化合物と異なった少なくとも1種の第1の配位子化合物からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶の溶液を溶媒中で調製するステップ;

10

b)ステップa)の溶液に、前記ステップa)の溶液の溶媒中に可溶な式(I)の配位子化合物を、前記ナノ結晶が備える、前記式(I)の配位子化合物と異なった前記第1の配位子化合物に比べて、前記式(I)の配位子化合物が過剰となるように添加するステップ;

c)前記式(I)の配位子化合物による、前記第1の配位子化合物の本質的に全体的な交換がナノ結晶上で行われるのに十分な時間の間、好ましくは攪拌のもとで、前記式(I)の配位子化合物と、前記ナノ結晶とを接触させたままにしておくステップ
を実行する方法。

20

【請求項 39】

ステップb)において、前記式(I)の配位子化合物が、 HS(S)C-Y-Z または HSe(Se)C-Y-Z の酸形態、あるいは $\text{M}^{(+)}\text{S(S)C-Y-Z}^{(-)}$ または $\text{M}^{(+)}\text{Se(Se)C-Y-Z}^{(-)}$ の塩形態(式中、 $\text{M}^{(+)}=\text{Li}^{(+)}$ 、 $\text{Na}^{(+)}$ 、 $\text{K}^{(+)}$ 、 $\text{Rb}^{(+)}$ 、 $\text{Cs}^{(+)}$ 、 $\text{NH}_4^{(+)}$ 、 $\text{PH}_4^{(+)}$ である。)で、ステップa)の溶液中に添加される、請求項38に記載の方法。

【請求項 40】

ステップb)において、添加した前記式(I)の配位子化合物の前記第1の配位子化合物に対するモル比が、5:1~15:1である、請求項38に記載の方法。

【請求項 41】

ステップc)における前記接触時間が1~5時間である、請求項38に記載の方法。

【請求項 42】

前記溶媒が、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ヘプタン、他の無極性もしくは低極性溶媒、またはそれらの混合物の中から選択される、請求項38から41のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 43】

請求項1から37のいずれかに記載のナノ結晶を調製する方法であって、下記の連続したステップ:

a)少なくとも1種の金属、および/または、少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物からなる無機コアを有し、場合によって、前記コアを取り囲む1つまたはいくつかのシェルを備えることができるナノ結晶であり、前記1つまたは複数のシェルが、金属、および/または少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物の層からなるナノ結晶であり、前記ナノ結晶の外側表面に、式(I)の配位子化合物と異なった少なくとも1種の第1の配位子化合物からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶の溶液を第1の溶媒中で調製するステップ;

40

b)ステップa)の溶液に、第2の溶媒中の式(I)の配位子化合物の溶液を添加するステップであり、前記式(I)の配位子化合物は前記第1の溶媒に溶解せず、前記混合液から、前記第1の溶媒中のナノ結晶の溶液からなる第1の相と、前記第2の溶媒中の式(I)の配位子化合物の溶液からなる第2の相とを含む二相混合物を得るステップ;

c)好ましくは攪拌のもとで、前記第1および第2の相を、十分な時間の間接触させたままにしておくステップであって、それにより前記第2の相中に前記ナノ結晶が本質的に完全に移動し、かつ前記ナノ結晶の表面で、前記式(I)の配位子化合物による、前記第1の配位

50

子化合物の本質的に全体的な交換が行われるステップ
を実行する方法。

【請求項 4 4】

ステップb)において、前記式(I)の配位子化合物が、 HS(S)C-Y-Z または HSe(Se)C-Y-Z の酸形態、あるいは $\text{M}^{(+)}\text{S(S)C-Y-Z}^{(-)}$ または $\text{M}^{(+)}\text{Se(Se)C-Y-Z}^{(-)}$ の塩形態(式中、 $\text{M}^{(+)}=\text{Li}^{(+)}$ 、 $\text{Na}^{(+)}$ 、 $\text{K}^{(+)}$ 、 $\text{Rb}^{(+)}$ 、 $\text{Cs}^{(+)}$ 、 $\text{NH}_4^{(+)}$ 、 $\text{PH}_4^{(+)}$ である。)で、ステップa)の溶液中に添加される、請求項43に記載の方法。

【請求項 4 5】

ステップc)の前記接触時間が1～5時間である、請求項44に記載の方法。

【請求項 4 6】

前記第1の溶媒が、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ヘプタン、ヘキサン、およびそれらの混合物などの、無極性および低極性溶媒の中から選択される、請求項43から45のいずれかに記載の方法。

【請求項 4 7】

前記第2の溶媒が、メタノールおよびエタノールなどのアルコール、水、ならびにそれらの混合物などの極性溶媒の中から選択される、請求項43から46のいずれかに記載の方法。

【請求項 4 8】

前記式(I)の配位子化合物と異なった前記第1の配位子化合物が、トリオクチルホスフィンオキシド(TOP0)などの、アルキル基が炭素原子4～12個を含むトリアルキルホスフィンオキシドなどのホスフィンオキシド;トリオクチルホスフィンセレニド(TOPSe)などの、アルキル基が炭素原子4～12個を含むトリアルキルホスフィンセレニドなどのホスフィンセレニド;トリオクチルホスフィン(TOP)などの、アルキル基が炭素原子4～12個を含むトリアルキルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン;ヘキサデシルアミン(HDA)などのアルキル基が炭素原子6～24個を含むアルキルアミンなどの第一級アミン、ドデカンチオールなどのチオール;およびステアリン酸またはオレイン酸などのカルボン酸;ならびにそれらの混合物の中から選択される、請求項38から47のいずれかに記載の方法。

【請求項 4 9】

ステップc)の終わりに、配位子(I)からなる有機コーティング層を備える前記ナノ結晶を沈殿させ、分離し、洗浄し、次いで乾燥する、請求項38から48のいずれかに記載の方法。

【請求項 5 0】

配位子(I)からなる有機コーティング層を備える前記ナノ結晶が、蛍光性、フォトルミネセンス性のナノ結晶である、請求項38から49のいずれかに記載の方法。

【請求項 5 1】

ステップc)の終わりに、配位子(I)からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶であり、場合によって沈殿させ、分離し、洗浄し、次いで乾燥できる前記ナノ結晶が、光による照射を受ける、請求項50に記載の方法。

【請求項 5 2】

前記光が、例えば365nmの波長を有する紫外光である、請求項51に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記照射が、1分～10時間、好ましくは10分～200分、より一層好ましくは50～100分、例えば60分継続される、請求項51または52に記載の方法。

【請求項 5 4】

前記照射が、配位子(I)からなる有機コーティング層を備える前記ナノ結晶を溶媒中に分散させるステップと、前記ナノ結晶を光による照射に曝すステップとにより実行される、請求項51から53のいずれかに記載の方法。

【請求項 5 5】

前記溶媒が、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ヘプタン、ヘキサン、およびそれらの混合物などの無極性溶媒および低極性溶媒の中から、またはアルコール、水、お

10

20

30

40

50

よびそれらの混合物などの極性溶媒の中から選択される、請求項54に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機コーティング層を備える無機ナノ結晶に関し、また前記ナノ結晶により構成される材料に関する。

【0002】

より明確には、本発明は、少なくとも1種の金属から、かつ/または少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物からなり、かつ、金属、および/または少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物の1つまたはいくつかの層からなるシェルを備えることができるナノ結晶からなる材料であって、前記ナノ結晶の外部表面に、特に、前記ナノ結晶を確実に安定化することを意図した有機コーティング層、特にキレート配位子などの配位子の層を備え、かつその層により被覆されている材料に関する。

10

【0003】

それらのナノ結晶が1つ(またはいくつか)のシェルを備える場合、これらのナノ結晶は、代わりに「コア/シェル」型ナノ結晶と呼ばれる。特に、本発明は、シェルおよび有機コーティング層により取り囲まれることが好ましい、半導体コアA(II)B(VI)を備えているナノ結晶からなる発光性材料に関する。より明確には、本発明は、ZnSeのシェルにより、かつ有機コーティング層により被覆されたCdSeのコアを有するナノ結晶に関する。

【0004】

20

本発明はさらに、前記ナノ結晶および材料を調製する方法に関する。

【0005】

本発明の技術分野は、無機ナノ結晶の技術分野として、より明確には、少なくとも1種の金属および/または少なくとも1種の半導体化合物からなり、前記半導体化合物が少なくとも1種の金属を含むナノ結晶の技術分野として一般的な方法で定義できる。

【0006】

ナノ結晶は、「ナノメートルの」結晶性物体と定義でき、換言すると、その大きさが一般に150オングストローム未満であり、12~150オングストロームの範囲にあることが好ましい。

【背景技術】

30

【0007】

無機ナノ結晶は、数多くの分野において用途を見出している。

【0008】

無機ナノ結晶および特に半導体ナノ結晶のための多数の用途は、光を発するそれらの結晶の能力に基づいている。このような蛍光性半導体ナノ結晶は、例えば化学または生体分子向け蛍光標識として、またはエレクトロルミネセンス素子において使用できる。

【0009】

可視スペクトルにおける発光を得るために、所与の材料については、ナノ結晶の大きさの関数として発光される色を選択することができるという事実から学ぶことにより、狭い禁止帯ギャップを有する半導体ナノ結晶を主として研究対象としている。

40

【0010】

発光性半導体ナノ結晶は、一般に式A(II)B(VI)の半導体からなり、ただし左式においてAは酸化状態+IIにある金属または非金属を表し、またBは酸化状態-IIにある金属または非金属などの化学元素を表す。

【0011】

例えば、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、またはCdTeなどの半導体結晶A(II)B(VI)は、数十年にわたりそれらのフォトルミネセンス性状のため知られている。

【0012】

1980年代および1990年代において、結晶が十分に小さくなると、それらの吸収および発光スペクトルが、結晶の大きさに依存することが示された。その大きさがおよそ1~10nm

50

の範囲にある結晶については、これらの結晶は「ナノ結晶」または「量子ドット」と呼ばれるが、この依存性が極めて顕著である(Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 32, 41~53頁(1993))。

【0013】

したがって、半導体ナノ結晶A(II)B(VI)について、それらの大きさおよび組成を適正に選択することにより、可視および近赤外および紫外における全領域の色を得ることができる。

【0014】

一般に、ナノ結晶で作った発光材料の光学的品質は、いくつかのパラメータに依存しており、それらの最も重要なものは：

10

ナノ結晶の大きさであり、既に示したように、それが発光の波長を、したがって発光される色を決定し；

ナノ結晶の粒径分布であり、それが発光バンドの幅を制御し；

ナノ結晶の表面の不動態化であり、それが蛍光量子効率を担っている。

【0015】

ナノ結晶A(II)B(VI)を調製するいくつかの方法が存在しており：

これらの結晶を調製する第1の方法は、水性媒質において開発されており(J. Am. Chem. Soc, 109, 5649~5655頁(1987); J. Phys. Chem., 98, 7665~7673頁(1994))、または水/有機媒質混合物において開発されたもので、これには例えば「逆ミセル」と呼ばれる方法が含まれる(Langmuir, 13, 3266~3276頁(1997))。

20

【0016】

しかし、半導体ナノ結晶A(II)B(VI)へのこれらの水性合成の方法は、発光効率の低下および広いスペクトル幅が主な技術的欠点である試料へと導く。

【0017】

他の調製方法が開発されているのは、これらの理由のためである。

【0018】

したがって、J. Am. Chem. Soc, 115, 8706~8715頁(1993)の論文は、CdBナノ結晶への有機金属合成方法を記述している(ただしB=S、Se、Te)。水性媒質における上述の方法と比較したこの有機金属方法の主な利点は、こうして調製したナノ結晶が、一般に10%未満である、より良好な粒度分布を有する事実にある。

30

【0019】

この粒度分布は、はるかに狭い発光スペクトルにつながり、このことは明らかに技術的適用における利点となる。CdSeナノ結晶を調製するための主な有機金属合成方法は、下記の通りである：

従来の有機金属合成方法は、ジアルキルカドミウム、好ましくはジメチルまたはジエチルカドミウムをセレンと、両者をトリオクチルホスフィン(TOP)中に分散させて反応させることにあり、この分散液を高温でトリオクチルホスフィンオキシド(TOP0)中に注入し、このトリオクチルホスフィンオキシドが反応媒質として作用する。この合成は、文献J. Am. Chem. Soc, 115, 8706~8715頁(1993)中に記載されている。

上記の合成方法を修正したものが、文献Nanoletters, 1(4), 207~211頁(2001)中に記載されている。この方法では、反応媒質が、TOP0の代わりにTOP0とヘキサデシルアミン(HDA)との混合物である。著者らは、粒度分布幅の改善をもたらし、それは5%前後である。

40

他の修正が、Z. A. PENGおよびX. PENGにより文献J. Am. Chem. Soc, 123, 183~184頁(2001)中に提起されており、これらの著者らは、CdBナノ結晶への無機/有機金属合成方法を記述し(ただしB=S、Se、Te)、その中で自燃性かつ毒性のあるジアルキルカドミウム化合物を、アルキルホスホン酸により錯体を形成した酸化カドミウム(Cd0)で置き換えている。この方法の主な利点は、ジアルキルカドミウム化合物よりもはるかに反応性が低く、かつ取り扱い易いCd0がカドミウム源を構成している点である。他の利点は、こうして調製したナノ結晶が非常に狭い粒径分布を有し、それが30nm前後の半値幅を有する狭い発光スペ

50

クトルにつながっている点である。

【0020】

上述の調製方法では、蛍光量子効率の問題は解決されずに、その効率は低く、すなわち、CdSe結晶で通常5～10%の間に留まっている。

【0021】

論文J.Phys.Chem., 100、468～471頁(1996)において、この効率を高める方法が提案されている。その方法は、この場合CdSeにおいて、この「コア」の周囲に、コアよりも禁止帯ギャップの広い、ZnSからなる第2の半導体のシェルを成長させることによりナノ結晶を不動態化することにある。この系は、科学文献において「コア/シェル」と呼ばれる。このシェルを析出させるのに使用される方法は、コアの調製に使用される方法と本質的に同じである。例えば、ZnSのシェルの析出は、高度に反応性の化合物ジエチル亜鉛およびビス(トリメチルシリル)スルフィドにより達成される。シェルが成長した後、著者らは、周囲温度において10%と50%の間の値まで、または50%を超える値までも、の蛍光量子効率の上昇を観察した。

10

【0022】

M.G.BAWENDI等は、論文J.Phys.Chem.B、101、9463～9475頁(1997))および米国特許第6207229号および国際公開第99/26299号において、この同種のCdSe/ZnSコア/シェル型ナノ結晶の調製を記述している。

【0023】

論文J.Am.Chem.Soc、119、7019～7029頁(1997)は、CdSe/CdSコア/シェルナノ結晶の調製を記載している。著者らは、周囲温度における少なくとも50%の値までの蛍光量子効率の上昇を報告している。

20

【0024】

P.REISS等、Nano Lett.2(7)、781～783頁(2002)の文献は、少なくとも1種のTOPOなどのホスフィンオキシド化合物および/またはホスフィンセレンドと会合している、少なくとも1種のヘキサデシルアミン(HDA)などの第一級アミンからなる有機不動態化層をその表面に備えているCdSe/ZnSeコア/シェル系により、60～85%の効率値が達成されることを示している。例えばHDAおよびTOPOが会合している溶媒における同ナノ結晶およびそれらの合成が、フランス特許出願第A-2838241号中に記載されている。

【0025】

従来技術に知られている方法の中で言及されていることから、無機/有機金属合成方法により、最良の光学的性状を有する半導体A(II)B(VI)ナノ結晶を調製することが可能であることが明らかになっている。実際、こうして調製したナノ結晶は、狭い粒径分布により、狭い発光バンド幅を有し、そのコア/シェル系は高い蛍光量子効率の値を有する(フランス特許出願第A-2838241号)。

30

【0026】

生物学的標識の分野において、半導体ナノ結晶は、光線のもとでより良好な老化耐性を示す主な利点により、蛍光標識として現在使用されている有機着色剤に置き換えることができよう(M.Bruchez等、Science 281、2013～2015頁(1998))。

【0027】

しかし、この用途では、推測すれば、下記の理由により、ナノ結晶の表面上に見出される無機/有機金属合成に由来する有機分子の交換を要する。

40

1)ナノ結晶の表面に存在する分子は、疎水性を付与されており、そのため生理学的媒質、換言すると本質的に水性の媒質内におけるその使用が排除される。

2)前記分子は、標識を付けようとする生体分子と有機の結合ができない。

【0028】

問題の分子は、例えば、TOPなどトリアルキルホスフィン型、TOPOなどトリアルキルホスフィンオキシド型、アルキルホスホン酸、カルボン酸またはアルキルアミンなどの界面活性剤であり、それらは極性のある先端により結晶表面に結合されているが、それらのアルキル鎖が外部に対して疎水性層を形成する。したがって、上記において既に引用した文

50

献フランス特許出願第A-2838241号では、第一級アミンとホスフィンオキシドまたはホスフィンセレニド化合物の会合により形成される層が、ナノ結晶の表面に形成される。

【0029】

ナノ結晶を水溶性にし、かつ生体分子との結合を可能にする1つの可能性は、その分子を、それらの表面で二官能性配位子と交換することである。前記配位子は、ナノ結晶の表面と親和力を有する官能基と、水中へのナノ結晶の可溶化、および/または生体分子との結合を可能にする官能基との両方を有する(W.C, W.Chan等、Science 281、2016~2018頁(1998))。

【0030】

フォトルミネセンス特性に基づくものではない半導体ナノ結晶の他の用途は、太陽電池における光起電力効果のための光電変換用新材料を得る目的で、それらのナノ結晶を共役ポリマーまたはオリゴマーフィルム中に組み込むことである。ナノ結晶は、太陽光の吸収体および電極への電子の運搬体の役割を果たす(W.U.Huynh等、Science 295、2425頁(2002))。

【0031】

これらの材料の効率は、それらの形態性を制御することが困難であることにより、現在は限定されている。それらの材料は、2つの成分、すなわち一方ではナノ結晶また他方では共役ポリマーを混合することにより製造され、それによりポリマーに富んだ領域およびナノ結晶に富んだ領域への相分離の現象を招く。その上、2成分間の界面は制御されず、そのことが電荷担体の移動の最適化を妨げ、材料の効率を低下させる。1つの改善の可能性は、化学結合を形成することにより、ナノ結晶上にポリマーをグラフト化することにある。こうして、相分離を避けることができ、ナノ結晶とポリマーの間の界面がより良好に画定される。この手法は、D.J.Milliron等、Adv.Mater.15(1)、58頁(2003)の文献において最近実際に使用されたが、その文献ではナノ結晶上に共役オリゴマーをグラフトすることを可能にする官能基を導入するために、共役オリゴマーを化学改質している。しかし、提案された方法は、多段階の有機合成を必要とし、多数の異なる共役ポリマー/オリゴマーに採用することは困難である。

【0032】

これに反して、一方におけるナノ結晶と、他方におけるポリマー/オリゴマーとの連結分子としての役割を果たす二官能性配位子を設計することは、ポリマーまたはオリゴマーの十分に確立された調製方法を変更する必要がないので、材料の選択に関してはるかにより大きい自由度をもたらす。

【0033】

X-Y-Zタイプのこれらの配位子は、ナノ結晶の表面に関する強い親和力を有する官能基Xと、共役または非共役とすることができる「スパーサー」と呼ばれる基Yと、ポリマー/オリゴマーとの結合を可能にする官能基Zとを有する。

【0034】

ナノ結晶の可能性のある用途を可能にするには、第一に、ナノ結晶の表面において二官能性配位子X-Y-Zにより有機分子を交換し、それにより水中における分散または他の分子へのグラフト化を可能にする必要があることは、前述したことに由来する。

【0035】

大部分の文献例において現在使用されている二官能性配位子のタイプは、ナノ結晶の表面と結合する固着用官能基Xとして1つまたはいくつかのチオール基(-SH)を含有しており、この点に関して、W.C, W.Chan等、Science 281、2016~2018頁(1998)およびS.F.Wuister等、Nano Lett.3(4)、503~507頁(2003)の論文を参照することができよう。

【0036】

水溶性にする(hydrosoluble)ためにチオールにより官能化されたナノ結晶は、例えば、2000年3月30日の特許出願国際公開第00/17656号の主題である。

【0037】

しかし、刊行物J.Am.Chem.Soc、123(36)、8844~8850頁(2001)は、表面にチオールを有

するCdSeナノ結晶が、光酸化の現象に敏感であることを示している。UV照射下で、チオールは表面から離れ、二硫化物を生成する。したがって、コロイド状ナノ結晶を保護する有機層が消失し、ナノ結晶の析出を招く。すべてのタイプのチオール配位子についてこの過程が観察され、安定性の比較により、チオール含有の長アルキル鎖が、短鎖チオールおよび芳香族チオールよりも安定であることが示されている。この研究はまた、ナノ結晶の表面にいくつかのチオール基を有する配位子の安定性は、モノチオールの安定性よりも高いことをも示している。チオール配位子の脱着を招く光酸化の現象は、半導体ナノ結晶に限らない。金ナノ結晶は、それを官能化するためチオールは最もしばしば使用される配位子なので、他の重要な例である。

【0038】

10

結論として、ナノ結晶の官能化のために現在使用されるチオール配位子は、光安定性のものではなく、このようにして改質されたナノ結晶の用途をかなり制限するものであることを知ることができる。問題は、特に固着用官能基(-SH)にあり、その官能基が、種々のタイプのナノ結晶の表面との十分に安定な結合をもたらしていない。

【0039】

官能化されたナノ結晶に関する他の文献は、文献米国特許第A-5990479号(1999年11月23日)、文献米国特許第B2-6444143号(2002年9月3日)、および文献国際公開第A-02/073155号(2002年9月19日)である。

【0040】

文献米国特許第A-5990479号は、連結剤によって親和性分子に結合される発光性半導体ナノ結晶に関する。

20

【0041】

親和性分子は、検出可能な物質に結合させることが可能であり、次いでナノ結晶が、特に生物学的用途において、ある材料中の前記物質の存在を検出するために、プローブの役割を果たすことができる。

【0042】

親和性分子は、例えば、配位子の中から選択され、また連結剤は、例えばN-(3-アミノプロピル-3メルカプト-ベンズアミド)チオールである。

【0043】

文献米国特許第B2-6444143号には、コア/シェル構造を有することが好ましく、その構造が、ナノ結晶の表面に固着させるための少なくとも1つの連結基と、その間の電荷移動を防止するのに十分な疎水性の領域により連結基と隔てられた、少なくとも1つのヒドロキシル基とを有する化合物を含む外側層を備えた、水溶性の蛍光性ナノ結晶が記載されている。

30

【0044】

このナノ結晶を調製するため、ナノ結晶の表面に見出されるTOPOなどの従来の配位子は、チオールなどのいくつかの連結基を含有する二座または三座配位子とすることができる他の配位子化合物に置き換えられる。すなわち、この化合物は、ジヒドロリポ酸などのジチオールとすることができる。

【0045】

ジチオレート錯体は、この文献中に引用されていない。

40

【0046】

文献国際公開第A-02/073155号はまた、特にヒドロキサム酸塩、またはヒドロキサム酸の誘導体の中から選択された水中における可溶化剤;多座錯化剤;ナノ結晶の表面に固定されたTOPOの層と界面活性剤層とからなる二層;非常に一般的な式 $(R^1)_a-R^2-[(R^3)_b(R^4)_c]_d$ (式中、 R^1 は、18通りの可能性の中で-C(S)SHを表すことができる。)を満たす、いくつかの固着基を含有する分子を備えたコア/シェル型構造を有する半導体ナノ結晶をも記載している。しかし、このタイプの分子の具体例は言及されていない。

【0047】

ナノ結晶の表面へのこれらの分子の結合の安定性に関しては、全く情報が示されていない

50

い。

【0048】

その上、国際公開第A-02/073155号において特許請求されているナノ結晶は、専ら水溶性のナノ結晶であるが、一方、本発明において配位子X-Y-Z(下記を参照されたい)は、そのような水溶性に限定されない特定の性状をナノ結晶に賦与している。

【0049】

さらに、国際公開第A-02/073155号において特許請求されているナノ結晶は専ら、半導体シェルを有する半導体ナノ結晶であるが、一方、本発明はまた、金属ナノ結晶、シェルのない半導体ナノ結晶、および多重シェルを有するナノ結晶にも関する。

【0050】

引用している後2者の文献において、ナノ結晶を被覆する配位子が、それを水溶性とするために、必然的に親水性官能基を有する点に注目されたい。

【0051】

特に、生物学的標識の分野以外にあり、水溶性を要しないナノ結晶について、数多くの用途がある点に言及することは重要である。

【非特許文献1】 Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 32, 41~53頁(1993)

【非特許文献2】 J.Am.Chem.Soc, 109, 5649~5655頁(1987)

【非特許文献3】 J.Phys.Chem., 98, 7665~7673頁(1994)

【非特許文献4】 Langmuir, 13, 3266~3276頁(1997)

【非特許文献5】 J.Am.Chem.Soc, 115, 8706~8715頁(1993)

【非特許文献6】 Z.A.PENGおよびX.PENG, J.Am.Chem.Soc, 123, 183~184頁(2001)

【非特許文献7】 J.Phys.Chem., 100, 468~471頁(1996)

【非特許文献8】 M.G.BAWENDI等, J.Phys.Chem.B, 101, 9463~9475頁(1997)

【特許文献1】 米国特許第6207229号

【特許文献2】 国際公開第99/26299号

【非特許文献9】 J.Am.Chem.Soc, 119, 7019~7029頁(1997)

【非特許文献10】 P.REISS等, Nano Lett.2(7), 781~783頁(2002)

【特許文献3】 フランス特許出願第A-2838241号

【非特許文献11】 M.Bruchez等, Science 281, 2013~2015頁(1998)

【非特許文献12】 W.C,W.Chan等, Science 281, 2016~2018頁(1998)

【非特許文献13】 W.U.Huynh等, Science 295, 2425頁(2002)

【非特許文献14】 D.J.Milliron等, Adv.Mater.15(1), 58頁(2003)

【非特許文献15】 S.F.Wuister等, Nano Lett.3(4), 503~507頁(2003)

【特許文献4】 特許出願国際公開第00/17656号、2000年3月30日

【非特許文献16】 J.Am.Chem.Soc, 123(36), 8844~8850頁(2001)

【特許文献5】 米国特許第A-5990479号(1999年11月23日)

【特許文献6】 米国特許第B2-6444143号(2002年9月3日)

【特許文献7】 国際公開第A-02/073155号(2002年9月19日)

【非特許文献17】 Method.Org.Chem.12/1, 352~353, 453頁(1963)

【非特許文献18】 Aldana等, J.Am.Chem.Soc.123(36), 8844~8850頁(2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0052】

上記において実施された研究に関して、従来技術の文献中に記載された配位子により官能化されたナノ結晶と比較して、特に、最も広く使用されているチオール配位子により官能化されたナノ結晶と比較して、改良された安定性、特にコロイド安定性を有する官能化ナノ結晶へのニーズが存在するように見える。

【0053】

その上、一般に、発光性または非発光性であり、水溶性または他の溶媒に可溶である広い範囲の性状を有し、またその構造、特に官能化により、広い範囲の性状を確保している

10

20

30

40

50

ナノ結晶へのニーズが存在する。

【0054】

詳細には、特に紫外光に対して、改良された光安定性を有する配位子により官能化されたナノ結晶へのニーズが存在する。フォトルミネセンス性ナノ結晶の場合、長期間フォトルミネセンス性状が維持されるナノ結晶へのニーズが存在する。

【0055】

その上、改良された安定性を有するこのような結晶は、限定された数のステップを含む簡単な、確実な、かつ信頼できる方法によって調製することができなければならない。同様に、配位子は、非常に多様な構造の実現を保証する簡単で確実に柔軟性のある方法によって調製することができなければならない。

10

【0056】

本発明の目的は、なにかんずく、上述のニーズを満たし、かつ上記に挙げた必要条件および基準を満足させるナノ結晶を提供することである。

【0057】

本発明のさらなる目的は、従来技術のナノ結晶の欠点、欠陥、限界および不利点を有しない、かつ従来技術のナノ結晶が提起している問題を解決するナノ結晶を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0058】

この目的、および他の目的は、本発明により、最少1種の金属、および/または、少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物からなる無機コアを備えているナノ結晶により達成され、前記ナノ結晶の外側表面には、少なくとも1種の、式(I):

20



(式中、

Xは、2つの硫黄もしくはセレンの原子により、前記ナノ結晶の外側表面の金属原子に結合されている1,1-ジチオレートまたは1,1-ジセレノエート基を表し;

Yは、電荷を移動させることが可能な基、または絶縁性の基などのスペーサー基を表し;

Zはナノ結晶に特有の性質を伝達することが可能な基の中から選択される基である。)の配位子化合物からなる有機コーティング層を備える。

【0059】

30

本発明によるナノ結晶は、配位子の層と定義できる、ナノ結晶の外側表面が備える有機コーティング層が、式(I)の特有の化合物または配位子を含むという事実によって、従来技術のナノ結晶と基本的に異なっており、上式において、ナノ結晶の表面との配位子の結合を確実にする基Xは、具体的には、本発明により1,1-ジチオレートまたは1,1-ジセレノエート基である。

【0060】

これらの基は、ナノ結晶が半導体または金属のいずれであっても、ナノ結晶の表面との配位子の強い結合を確実にする。

【0061】

この結合は、従来技術の配位子、および特にチオール配位子、ならびにジチオールなどの多座配位子によるものよりも非常に強い。したがって、本発明によるナノ結晶の安定性は、種々の配位子により官能化された安定化ナノ結晶と比較して、かなり改善される。

40

【0062】

各配位子分子(I)は、基Xの硫黄もしくはセレンの2個の原子により、ナノ結晶の表面の金属の同じ原子に結合し、こうして4個の原子による環を形成し、二座キレート配位子として作用するのが好ましいように見える。

【0063】

本発明による特有のジチオレートまたはジセレノエート配位子によって、このような力による結合、および安定性におけるこのような改善を得ることができる点は、従来技術によって決して予見することができないものである。

50

【0064】

本発明のナノ結晶は、前に列挙したすべてのニーズを満たし、従来技術のナノ結晶、特に、配位子が、チオールまたはジチオール基によりナノ結晶の外側表面に結合されたナノ結晶の問題点を解決する。

【0065】

換言すると、本発明によるナノ結晶の主な利点は、なかなずく：

例えば、本発明の特徴である配位子(I)により、金属原子への前記配位子の高い親和力のため、ナノ結晶の表面に既に存在する配位子を単に置換することによって、非常に容易に調製されること；

キレート配位子(I)によりコーティングされた被覆ナノ結晶の、ナノ結晶表面の金属原子との該配位子の結合が強いことによる、高いコロイド安定性；

従来技術のナノ結晶に比較して非常に改善された光劣化への抵抗性；

特に、コア/シェル型ナノ結晶の場合に、従来技術のナノ結晶におけるよりも、また特にチオール配位子により被覆ナノ結晶よりも長く維持されるフォトルミネセンス性状である。

【0066】

スパーサーYの選択(Yを共役または非共役とし、ヘテロ原子を含有しまたは含有しないなど)およびZ基の選択における大きな自由度のために、ナノ結晶の性状を容易に適応させ、かつ改質することができる。この自由度は、特に、キレート化配位子化合物(I)が簡単な合成方法により調製できるという事実に由来する。

【0067】

したがって、官能基Zは、炭化水素、アルコール、水、およびそれらの混合物などの種々の極性の溶媒中にナノ結晶を可溶にすることを可能とすることができる。その上、官能基Zは、生体分子、共役ポリマーなどの他の分子との結合を可能にすることができる。

【0068】

最後に、本発明のナノ結晶の効果および利点は、半導体ナノ結晶A(II)/B(VI)に限定されないだけでなく、それらの結晶が単純なナノ結晶またはコア/シェル型ナノ結晶のいずれかである、他の半導体または他の金属によっても示される。

【0069】

実際、本発明のナノ結晶の効果および利点は、固有な形で、配位子化合物(I)の特有の特性に関連付けられ、ナノ結晶の特性、またはその構造に関連付けられるものではない。

【0070】

本発明による配位子(I)からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶は、蛍光性、フォトルミネセンス性ナノ結晶とすることができる。

【0071】

蛍光性、フォトルミネセンス性ナノ結晶を、光による、好ましくは紫外光による照射にさらしておくことができる。

【0072】

驚くべきことに、このような光照射、好ましくは紫外光による照射にさらした蛍光性、フォトルミネセンス性結晶は、光化学過程により、強化され、かつ改善された蛍光、フォトルミネセンス効率および強度を有する。

【0073】

本発明はさらに、上述のナノ結晶を調製する方法に関する。

【0074】

第1の実施形態において、上述のナノ結晶を調製する方法は、下記の連続したステップを含む：

a)少なくとも1種の金属、および/または、少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物からなる無機コアを有し、また場合によって、前記コアを取り囲む1つまたはいくつかのシェルを備えることができるナノ結晶であって、前記1つまたは複数のシェルが、(それぞれ)金属、および/または少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導

10

20

30

40

50

体化合物からなるナノ結晶であり、前記ナノ結晶の外側表面に、式(I)の配位子化合物と異なった少なくとも1種の第1の配位子化合物からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶の、溶媒中の溶液を調製するステップ；

b)ステップa)の溶液に、前記ステップa)の溶液の溶媒中に可溶な式(I)の配位子化合物を、ナノ結晶が備える式(I)の配位子化合物と異なった第1の配位子化合物に対して、式(I)の配位子化合物が過剰となるように添加するステップ；

c)式(I)の配位子化合物による、第1の配位子化合物の本質的に全体的な交換をナノ結晶の表面上において達成するのに十分な時間の間、好ましくは攪拌のもとで、式(I)の配位子化合物と、ナノ結晶とを接触させたままにしておくステップ。

【0075】

ステップb)における過剰とは、一般に第1の配位子化合物に添加した式(I)の配位子化合物のモル比が、例えば、5:1~15:1であることを意味するものとする。

【0076】

一般に、ステップb)において、式(I)の化合物は、 HS(S)C-Y-Z または HSe(Se)C-Y-Z の酸形態、あるいは $\text{M}^{(+)}\text{S(S)C-Y-Z}^{(-)}$ または $\text{M}^{(+)}\text{Se(Se)C-Y-Z}^{(-)}$ の塩形態(式中、 $\text{M}^{(+)}=\text{Li}^{(+)}$ 、 $\text{Na}^{(+)}$ 、 $\text{K}^{(+)}$ 、 $\text{Rb}^{(+)}$ 、 $\text{Cs}^{(+)}$ 、 $\text{NH}_4^{(+)}$ 、 $\text{PH}_4^{(+)}$)で、ステップa)の溶液中に添加される。

【0077】

一般に、ステップc)における接触時間は、1~5時間である。

【0078】

一般に、溶媒は、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ヘプタン、他の無極性もしくは低極性の溶媒、またはそれらの混合物の中から選択される。

【0079】

第2の実施形態において、上述のナノ結晶を調製する方法は、下記の連続したステップを含む：

a)少なくとも1種の金属、および/または、少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物からなる無機コアを有し、場合によって、前記コアを取り囲む1つまたはいくつかのシェルを備えることができるナノ結晶であって、前記1つまたは複数のシェルが、(それぞれ)金属、および/または少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物の層からなるナノ結晶であり、前記ナノ結晶の外側表面に、式(I)の配位子化合物と異なった少なくとも1種の第1の配位子化合物からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶の、溶液を第1の溶媒中で調製するステップ；

b)ステップa)の溶液に、第2の溶媒中の式(I)の配位子化合物の溶液を添加するステップであり、前記式(I)の配位子化合物は前記第1の溶媒に溶解せず、その混合液から、第1の溶媒中のナノ結晶の溶液からなる第1の相と、第2の溶媒中の式(I)の配位子化合物の溶液からなる第2の相とを含む二相混合物を得るステップ；

c)好ましくは攪拌のもとで、前記第1および第2の相を、十分な時間の間接触させたままにしておくステップであって、それにより前記第2の相中にナノ結晶が本質的に完全に移動し、かつそのナノ結晶の表面で、式(I)の配位子化合物による、第1の配位子化合物の本質的に全体的な交換が行われるステップ。

【0080】

一般に、ステップb)において、式(I)の化合物は、 HS(S)C-Y-Z または HSe(Se)C-Y-Z の酸形態、あるいは $\text{M}^{(+)}\text{S(S)C-Y-Z}^{(-)}$ または $\text{M}^{(+)}\text{Se(Se)C-Y-Z}^{(-)}$ の塩形態(式中、 $\text{M}^{(+)}=\text{Li}^{(+)}$ 、 $\text{Na}^{(+)}$ 、 $\text{K}^{(+)}$ 、 $\text{Rb}^{(+)}$ 、 $\text{Cs}^{(+)}$ 、 $\text{NH}_4^{(+)}$ 、 $\text{PH}_4^{(+)}$)で、ステップa)の溶液中に添加される。

【0081】

一般に、ステップc)における接触時間は、1~5時間である。

【0082】

一般に、第1の溶媒は、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ヘプタン、ヘキサン、およびそれらの混合物などの無極性溶媒および低極性溶媒の中から選択される。

【0083】

一般に、第2の溶媒は、メタノール、およびエタノールなどのアルコール、水、および

10

20

30

40

50

それらの混合物などの極性溶媒の中から選択される。

【0084】

本発明の方法は、その第1の実施形態においても、またその第2の実施形態においても、限られた数の単純なステップを有し、実施するのが容易であり、かつ、ナノ結晶を被覆することができるようにしたい1種または複数の配位子の選択において大きな自由度を可能にしている。

【0085】

使用している試薬も容易に入手でき、かつ知られている反応により容易に調製することができる、すなわち、グリニャール合成によりHS(S)C-Y-Zジチオカルボン酸タイプの配位子の調製が、簡単な方法でかつ良好な収率により可能である(下記の実施例3および4を参照されたい)。

10

【0086】

例えばキサンタン、ジチオカルバミン酸塩などの大抵の他のタイプの配位子が、塩基の存在において二硫化炭素(CS₂)と反応するアルコール、アミン、ホスフィンなどから調製できる。

【0087】

その第1の実施形態においても、またその第2の実施形態においても、本発明の方法は、ステップc)の終わりにまたナノ結晶が蛍光性、フォトルミネセンス性である場合に、配位子(I)からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶(前記ナノ結晶は、必要な場合、沈殿され、分離され、洗浄され、次いで乾燥されている)を光による、好ましくは紫外(UV)光

20

【0088】

換言すると、ナノ結晶は、所与の時間、一般に1分または数分～1時間または数時間、例えば1分～10時間、光への、好ましくは紫外光への露光を受ける。

【0089】

前記照射および露光は、蛍光、フォトルミネセンス効率を改善する光化学過程につながる。

【0090】

例として示し、決して限定的ではない以下の詳細な説明を読むと、本発明はより明らかになるであろう。この説明は、添付する図面を参照して行われる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0091】

本発明による材料は、有機コーティング層を有する無機ナノ結晶であると定義される。

【0092】

無機ナノ結晶は、一般に少なくとも1種の金属、および/または少なくとも1種の半導体化合物からなる。

【0093】

ナノ結晶は、例えば、少なくとも1種の金属からなる。

【0094】

この金属は、任意の金属としてよいが、一般に、遷移金属と、希土類金属と、元素の周期表のIIIA、IVA、およびVA族の金属と、それらの合金と、前記金属および合金の混合物との中から選択される。

40

【0095】

この金属は、アルミニウム、銅、銀、金、インジウム、鉄、白金、ニッケル、モリブデン、チタン、タングステン、アンチモン、パラジウム、亜鉛、スズ、それらの合金、ならびに前記金属および合金の混合物の中から選択されることが好ましい。

【0096】

この金属は、金であることが好ましい。

【0097】

ナノ結晶は、少なくとも1種の半導体化合物からなることができる。この半導体化合物

50

は、式ABの半導体とすることができ、ただし左式においてAは酸化状態+IIにある金属または非金属を表し、またBは酸化状態-IIにある元素を表す。

【0098】

Aは一般に、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg、Sn、Pb、およびそれらの混合物の中から選択され、またBは一般に、O、S、Se、Te、およびそれらの混合物の中から選択される。

【0099】

これらの化合物A(II)B(VI)の例は、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、およびそれらの混合物である。

【0100】

半導体化合物は、式CD(C(III)D(V))の半導体とすることもでき、ただし左式においてCは酸化状態+IIIにある金属または非金属を表し、またDは酸化状態-IIIにある元素を表す。

【0101】

Cは一般に、Ga、In、およびそれらの混合物の中から選択され、またDは、Sb、As、P、N、およびそれらの混合物の中から選択される。

【0102】

これらの式C(III)D(V)の半導体化合物の例は、GaAs、GaSb、GaN、InGaAs、InN、InGaN、InP、InAs、InSb、およびそれらの混合物である。

【0103】

シリコンまたはゲルマニウムなどのIV族半導体を使用することも可能である。

【0104】

AB化合物、CD化合物、およびIV族の半導体の混合物を使用することさえもできる。

【0105】

本発明の一実施形態において、無機ナノ結晶はコア/シェル構造を有し、前記コアは、少なくとも1種の金属、および/または少なくとも1種の半導体化合物からなる上述のナノ結晶からなるが、一方、1つまたは複数のシェルは、(それぞれ)金属、および/または少なくとも1種の金属を含む少なくとも1種の半導体化合物からなる。

【0106】

このコアは、例えば15~150オングストロームの直径を有するが、一方、1つまたは複数のシェルは3~30オングストロームの厚さを有する。

【0107】

ナノ結晶が1つまたは複数のシェルを備えていない場合、ナノ結晶は一般に、直径として、15~150オングストロームのコアの直径を有する。

【0108】

有機コーティング層は、一般に5~100オングストロームの厚さを有する。

【0109】

一方でコアを形成し、また他方で1つまたは複数のシェルを形成する材料についてすべての組合せが可能であるが、コアが第1の半導体化合物におけるものであり、一方前記コアを取り囲むシェル(単一シェルの場合)、または、コアがいくつかのシェルにより取り囲まれる場合、コアを内蔵する第1のシェルが、第1の半導体化合物(コアを形成する)と異なった第2の半導体化合物におけるものであることが好ましい。

【0110】

第1および第2の半導体化合物は、上述の半導体化合物から選択される。

【0111】

コアが、CdSeなど、上述のA(II)B(VI)タイプの半導体化合物におけるものであり、一方コアを取り囲むシェル、または、コアを取り囲む第1のシェルが、例えばZnSe、ZnS、またはCdSの中から選択された、第1の半導体化合物と異なったA(II)B(VI)タイプの半導体化合物におけるものであることが好ましい。

【0112】

10

20

30

40

50

多重シェルの場合、2つの連続するシェルは、一般に異なった半導体化合物におけるものである。

【0113】

したがって、多重シェルの場合、シェルを形成する材料は、すべての可能な上記に挙げた組合せの中から選択でき、例えば前記化合物はSnSe、CdS、およびZnSの中から選択できる。例えば、ZnSeのまたはCdSの第1のシェル、およびZnSの第2のシェルを有することができよう。

【0114】

本発明により、外側無機ナノ結晶層を、一般式(I):



10

を満たす特定の配位子からなる有機コーティング層で被覆している。

【0115】

基本的な形では、本発明により、既に上述したように固着基とも呼ぶことができるX基は、1,1-ジチオレート基($-C(S)S^-$)、または1,1-ジセレノエート基($-C(Se)Se^-$)である。

【0116】

本発明のナノ結晶の主な有利な性状は、この特定のX基のためである。

【0117】

Y基またはスペーサー基は、電荷移動を可能にすることができる、または絶縁性とさえもすることができる非常に多様な基から選択できる。

【0118】

20

Yは一般に、下記の式:



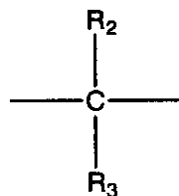
(式中、 R_1 は:

単結合;

基

【0119】

【化1】



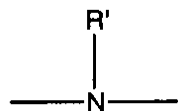
30

【0120】

ただし上基において R_2 および R_3 は独立に、水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲンを表し;

【0121】

【化2】



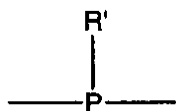
40

【0122】

基、ただし、 R' は水素、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲンを表し;

【0123】

【化 3】

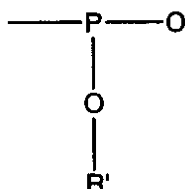


【0 1 2 4】

基、ただし、R'は上記に示した意味を有し；

【0 1 2 5】

【化 4】



10

【0 1 2 6】

基、ただし、R'は上記に示した意味を有し；

-O-；

-S-；

-Se-

20

を表し；またRは、炭素原子1～30個、好ましくは1～8個を有する線状もしくは分枝状アルキレン基を表し；前記アルキレン基の1個またはいくつかの炭素原子を場合によってO、N、S、P、およびSiの中から選択される1個またはいくつかのヘテロ原子により置換でき；前記アルキレン基は、二重および/または三重炭素-炭素結合などの1つまたはいくつかの二重結合および/または三重結合を、場合によってさらに含むことができ；また前記アルキレン基を、塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素などのハロゲン、複素環式化合物、アリール、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、アシル、カルボキサミド基、=O、-CHO、-CO₂H、-SO₃H、-PO₃H₂、-PO₄H₂、-NHSO₃H、スルホンアミド、モノアルキルアミノトリアルキルアンモニウム、またはさらにジアルキルアミノ基であり、その場合2つのアルキル基が、前記ジアルキル(C₁～C₄)アミノ基に結合している窒素原子と共に環状環を形成することができ、それが場合によって1個またはいくつかの窒素、酸素または硫黄が割り込んでもよいジアルキルアミノ基、ならびにZ基の中から選択される1つまたはいくつかの基により、場合によってさらに置換でき；あるいは、Rは、複素環式化合物、アリール基、1つまたはいくつかの他のアリール環ならびに/またはアルキルおよび/もしくは複素環式環上に縮合したアリール基、シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アルキル-シクロアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、ヘテロシクロアルキル基、またはアルキル-ヘテロシクロアルキル基を表す。)に対応する。

30

【0 1 2 7】

本発明により、アルキル基についてのまたアルキル部分を含有する基についての用語アルキルは、特に明示されない限り、1個またはいくつかの酸素、硫黄、窒素、リンまたはケイ素原子により場合によって担われ、または中断できる、また塩素、臭素、ヨウ素およびフッ素などのハロゲン原子、複素環式化合物、アリール、ヒドロキシル、アルコキシ、アミノ、アシル、カルボキサミド基、=O、-CHO、-CO₂H、-SO₃H、-PO₃H₂、-PO₄H₂、-NHSO₃H、スルホンアミド、モノアルキルアミノトリアルキルアンモニウム、またはさらにジアルキルアミノ基であり、その場合2つのアルキル基が、前記ジアルキル(C₁～C₄)アミノ基に結合している窒素原子と共に環状環を形成することができ、それが場合によって1個またはいくつかの窒素、酸素または硫黄が割り込んでもよいジアルキルアミノ基の中から選択される1つまたはいくつかの基により、場合によって置換できる、炭素原子1～30個、好ましくは1～8個を有する線状もしくは分枝状炭素鎖を意味する。

40

【0 1 2 8】

50

本発明により、アルコキシ基についてのまたアルコキシ部分を含有する基についての用語アルコキシは、特に明示されない限り、0-アルキル鎖を意味し、用語アルキルは上記に示した意味を有する。アルコキシカルボニル基のアルコキシ基は、炭素原子1~4個を有することが好ましい。アシル基は、炭素原子2~4個を有することが好ましい。

【0129】

本発明により、複素環式とは、5つ、6つ、または7つの頂点、および窒素、硫黄、および酸素原子の中から選択した1~3個のヘテロ原子を含む芳香族または非芳香族環を意味するものと解釈される。これらの複素環式化合物は、他の複素環式化合物上に、または他の環、特にフェニル基などの芳香族環上に縮合できる。さらに、前記複素環式化合物は、アルキル基により四級化されることができる。用語アルキルおよびアルコキシは上記に示した意味を有する。

10

【0130】

複素環式化合物の中で、特に例として、次の環:チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、インドール、インドリン、カルバゾール、ピリジン、デヒドロキノレイン、クロモン、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアジン、チアジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジン、ピリジン、ジアゼピン、オキサゼピン、ベンゾトリアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン、アゼチジン、ピロリジン、アジリジンを挙げることができる。

【0131】

本発明により、シクロアルキルとは、3~10個、好ましくは4~8個のCを有する基を意味するものと解釈され、上記において定義した1つまたはいくつかの基により場合によって置換できる。シクロアルキル基の例は、シクロブチル、シクロペンチル、およびシクロヘキシルである。

20

【0132】

本発明により、アリールは、特に明示されない限り、1つまたはいくつかの、Cが1~18個のアルキル基、アルコキシ、アシル、シアノ、カルボキサミド、=O、-CHO、-CO₂H、-SO₃H、-PO₃H₂、-PO₄H₂、ヒドロキシル、アミノ、モノアルキル(C₁~C₄)アミノ、またはジアルキル(C₁~C₄)アミノであり、2つのアルキル基が、前記ジアルキル(C₁~C₄)アミノ基に結合している窒素原子と共に環を形成することができ、そのことが場合によって1個またはいくつかの窒素、酸素または硫黄原子が割り込んでもよいジアルキルアミノにより場合によって置換できる、C₆~C₃₀におけるアリール基を意味すると解釈される。アリール基は、場合によって上記のように置換できるフェニル基またはナフチル基であることが好ましい。

30

【0133】

さらに、R₁、R₂、およびR₃は、1つまたはいくつかの他のZ基を含有できる。

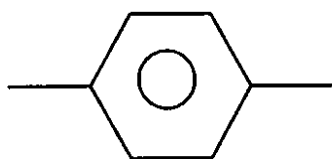
【0134】

好ましいY基は、アルキル鎖-(CH₂)_n-(式中、n=1~18、好ましくはn=12である。)、

【0135】

【化5】

40



【0136】

などの、場合によって置換できる芳香環、またはアルコキシ鎖-[(CH₂)_mO(CH₂)_m]_n-(式中、m=1~4、およびn=1~6である。

【0137】

50

その化学構造に応じて、Y基またはスペーサー基は、配位子X-Y-Zの電子的性状、ならびに前記配位子により被覆されるナノ結晶の安定性および溶解性に影響を及ぼすことができる。

【0138】

例えば、芳香環-C₆H₄-からなるY基は、配位子X-Y-Zを通過する電子移動を許容できるが、-C₁₂H₁₄-などの長アルキル鎖からなるY基は、この電子移動を妨げる恐れがある。-(CH₂)₅-0-(CH₂)₂-0-(CH₂)₅-などのポリエーテル型Y鎖は、Yが酸素などのヘテロ原子を含有しない配位子と比較して極性媒質中のナノ結晶の溶解性を増加できる。その上、その化学構造に応じて、Yスペーサーは、1種またはいくつかの同一のもしくは異なったZ官能基を含有できる。

10

【0139】

Z基は、任意の基とすることができるが、例えば所与の極性により規定される特定の溶媒中のナノ結晶の溶解性などの、特定の性質を得るために一般に選択される。

【0140】

したがって、Z基は、炭化水素などの無極性溶媒中かつ/または低極性溶媒中におけるナノ結晶の可溶化を可能にする基の中から選択でき;または代わりに、Z基は、水、アルコール、またはそれらの混合物などの極性溶媒中におけるナノ結晶の可溶化を可能にする基の中から選択できる。

【0141】

所与の極性を有する溶媒中におけるナノ結晶の溶解性を可能にする事実とは別に、Z基はさらに、ナノ結晶が生体分子、共役ポリマーもしくはオリゴマーなどの他の分子に結合されることを可能にでき、かつ/またはZ基は、共役ポリマーもしくはオリゴマーまたは生体分子を既に含有することさえもできる。

20

【0142】

さらに、Z基は、ナノ結晶間の結合(換言すると、ナノ結晶と1つまたはいくつかの他のナノ結晶との間の結合)を可能にできる。

【0143】

したがって、Z基は、ナノ結晶が他の分子と結合することを可能にする基の中から選択できる。

【0144】

Z基は親水性基、特に、ヒドロキシル基、ホルミル基、アルコキシド、カルボン酸、アミン、ポリエチレングリコールなどのポリエーテル、などの極性基、および、カルボン酸塩基、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、などの荷電基、ならびに類似体の中から選択されることが有利である。

30

【0145】

Zは、Xと同一とし、したがってナノ結晶間の結合を可能にすることもできる。

【0146】

Zは、単に水素原子とすることもできる。

【0147】

すべての基の中で好ましいZ基は次の通りである。極性溶媒中におけるナノ結晶の分散を可能にするヒドロキシル(-OH);ナノ結晶の他の分子との結合を可能にするホルミル(-CHO)およびカルボン酸(-COOH)。

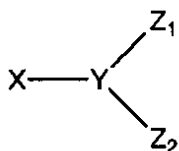
40

【0148】

同一の配位子上にいくつかの同一のもしくは異なったZ基が存在でき、その場合その配位子は、

【0149】

【化 6】



【0 1 5 0】

のタイプの式(式中、 Z_1 および Z_2 は、同一でありまたは異なっており、 Z について既に示した意味を有する。)を有する。

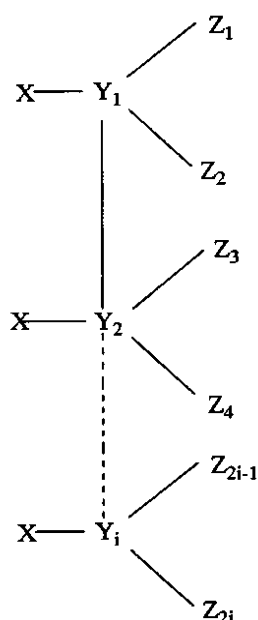
10

【0 1 5 1】

その上、同一の配位子上にいくつかの X 基が存在でき、その場合その配位子は、

【0 1 5 2】

【化 7】



20

30

【0 1 5 3】

のタイプの式(式中、 Y_1 、 Y_2 、および Y_i は同一でありまたは異なっており、また Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_{2i-1} および Z_{2i} は同一でありまたは異なっており、 Z および Y について既に示した意味を有する。)を有する。

【0 1 5 4】

その上、含んでいる(1つまたは複数の) Y および/または Z 基が異なるいくつかの配位子が、同一のナノ結晶上に存在でき、それにより前記ナノ結晶は、すべての所望の性質を付与されることが可能になり、溶解媒質および所望の用途の関数として、「逃え向きな形」でこれらの性質に適応させることが可能になる。

40

【0 1 5 5】

したがって、ナノ結晶上に、所与の溶媒中におけるナノ結晶の溶解性を確実にする配位子と、他の分子との結合を可能にする官能基を有する配位子とを共に導入でき、またはその代わりに、所与の溶媒中におけるナノ結晶の溶解性を確実にする官能基と、他の分子との結合を可能にする官能基とを含有できる同一の配位子さえも導入できる。

【0 1 5 6】

ナノ結晶の調製方法のために、ナノ結晶を官能化する間に、2つの配位子の比率を変更することにより、一種の官能基の数をもう一方の種に対して制御し、調節することが非常に容易である。

50

【0157】

配位子(I)からなる有機コーティング層を備える本発明によるナノ結晶は、蛍光性、フォトルミネセンス性ナノ結晶とすることができる。

【0158】

本発明によるナノ結晶を確実に蛍光性、フォトルミネセンス性とするために、無機コアおよび/またはシェルおよび/または配位子(I)の特性を、当分野の技術者は容易に選択できる。

【0159】

ナノ結晶を蛍光性、フォトルミネセンス性とする場合、換言すると、ナノ結晶の所望される用途がその結晶の蛍光性、フォトルミネセンス性に依存する場合、ナノ結晶を光、好ましくは紫外光による照射にさらすことができ、それにより、光化学過程によって蛍光、フォトルミネセンス効率および強度を改善し、向上させる。

【0160】

本発明によるナノ結晶を調製する方法を、ここにおいて、記述するであろう。

【0161】

第1のステップにおいて、単一「コア」構造、または「コア/シェル」構造までをも有する無機ナノ結晶を調製し、次いでその表面に、本発明による有機配位子のコーティング層を固着させる。

【0162】

本ナノ結晶を合成するために、任意の知られている方法が使用できる。

【0163】

しかし、好ましい方法は、上記において既に言及した文献フランス特許出願第A-2838241号中に記述され、その方法により、式AB(式中、Aは酸化状態+IIにある金属または非金属であり、またBは酸化状態-IIにある化学元素を表す。)の半導体ナノ結晶の調製が可能である。

【0164】

この方法では、AB半導体ナノ結晶を合成するために、Aの酸化物を、Bの粉末と反応させるステップにより開始する。

【0165】

特定の試薬として、CdO、またはHgO、などのAの酸化物を選択する。このタイプの酸化物試薬、例えばCdOは、他の方法で広く使用されているジアルキル金属化合物、例えばジアルキルカドミウム化合物など、よりも反応性に乏しく、使用し易いからである。

【0166】

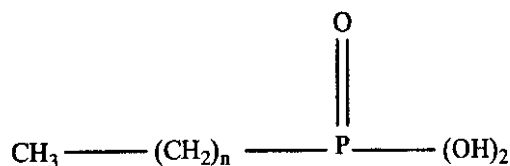
CdOなどのAの酸化物は、通常アルキルホスホン酸と錯体を形成する必要がある。

【0167】

種々の高沸点アルキルホスホン酸を、原則として、錯化剤として使用でき、このような酸は、例えば、下記の式：

【0168】

【化8】



【0169】

(式中、nは5~15の全数である。)に対応する。

【0170】

好ましい錯化剤は、ドデシルホスホン酸(DDPA)である。

【0171】

10

20

30

40

50

Bの粉末は、この方法の第2の特定の試薬である。この粉末は、好ましくはSeの粉末、Teの粉末、またはSの粉末とすることができ、Seが好ましい。この試薬は通常、アルキル基が炭素原子4～12個を有するトリアルキルホスフィン中に溶解し、好ましいトリアルキルホスフィンにはトリオクチルホスフィンである。トリアルキルホスフィン中のBの粉末の濃度は、通常0.1M～0.5Mである。

【0172】

少なくとも1種のトリアルキルホスフィンオキシドと、少なくとも1種の第一級アルキルアミンとの混合物からなる特定の溶媒中で、この方法により反応が行われる。

【0173】

第一級アルキルアミンは一般に、長鎖第一級アミン、換言すると炭素原子6～24個、好ましくは14～24個を含み、高沸点を有するものの中から選択される。好ましいアミンは、やはりヘキサデシルアミン(HDA)である。

10

【0174】

トリアルキルホスフィンオキシドは一般に、アルキル基が炭素原子4～12個を有するトリアルキルホスフィンオキシドの中から選択され、トリオクチルホスフィンオキシド(TOP0)が好ましい。

【0175】

溶媒混合物中に入るそれぞれの化合物の相対モル濃度が、ナノ結晶の成長速度論および粒径分布に影響することが観察されており、したがって混合物は一般に50～90モル%のアルキルアミン、例えばHDAを含む。

20

【0176】

好ましいモル濃度は、60～80モル%のアルキルアミン、例えばHDA、である。

【0177】

この方法の通常の実施の間、溶媒混合物、例えばTOP0/HDAおよび酸化物、例えばCdOを、溶媒の融解温度を超えてフラスコ内で加熱する。したがって、この温度は一般に60℃を超え、好ましくは150～250℃である。

【0178】

次いでDDPAなどの錯化剤を添加し、次いで260～300℃前後まで温度を上げる。この加熱の間、CdOなどの酸化物の粉末は溶解し、CdOの場合、無色で透明な溶液が生成される。

【0179】

錯化反応の温度は、大部分は溶媒を形成する2つの化合物、例えばHDAおよびTOP0の相対量によって決まり、トリアルキルホスフィンオキシドの、例えばTOP0の相対濃度が増加すると、この温度は低下する。

30

【0180】

周囲温度でトリアルキルホスフィン、例えばTOP、中のB、例えばSeの溶液を別個に調製し、次いで非常に速やかにフラスコに注入する。注入中のフラスコ内の反応混合物の温度が決定的に重要である。その温度は、好ましくは、240℃と300℃の間でなければならない。

【0181】

反応媒質の温度がナノ結晶の核生成および成長に非常に大きく影響することをここで指摘すべきであろう。一般に、同様な反応時間について、低い温度でより小さいナノ結晶が形成される。所与の温度について、ナノ結晶の最終的な大きさは反応時間により決定される。

40

【0182】

反応時間は、例えば、2～90分である。

【0183】

所望の大きさのナノ結晶の試料を得るために反応混合物を冷却することにより、任意の時間に反応を停止できる。次いで、例えばメタノールとn-ブタノールとの適正な混合物を添加することによりナノ結晶が析出され、次いで、例えば遠心および精製により分離される。

50

【0184】

上述の方法が、他の方法よりもコアナノ結晶のより良好な品質を確実にすることを付け加えるべきである。

【0185】

このことは、非常に狭い粒径分布によるものであり、これが本方法の重要な利点である。本発明の方法により直接獲得される狭い粒径分布幅、すなわち5%未満にある試料を得るために、従来技術の方法では、所与の大きさの留分までナノ結晶を選別する一材料が高価な一ステップを使用しなければならない。

【0186】

文献フランス特許出願第A-2838241号中に記述される方法は、所与の粒径留分にナノ結晶を選別するステップ(分別)を含まない利点を有し、他の方法よりもかなり簡単である。

【0187】

半導体ナノ結晶の調製が終わると、前記ナノ結晶上に、例えばZnSeのシェルの合成および成長を実施できる。

【0188】

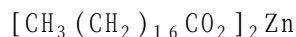
このコア/シェル対(CdSe/ZnSe)は、この文献によれば、A(II)B(VI)についての最良の選択の1つを、またはできる限り最良の選択をも構成する。

【0189】

ZnSeのシェルの調製するために2つのタイプの亜鉛前駆体:酸化亜鉛(ZnO)、および一般式:



(式中、 R_a は、炭素原子1~24個を有する脂肪族アルキル基を表す。)の亜鉛カルボン酸塩が選択でき、好ましい亜鉛カルボン酸塩は、式:



のステアリン酸亜鉛である。

【0190】

それらの亜鉛前駆体の使用と結びついた利点は、特に、それらの亜鉛前駆体が工業的に生産される化合物であり、安価であり、またジアルキル亜鉛化合物よりもはるかに取り扱い易いという事実に由来する。

【0191】

ZnOの場合、例えばCdOからの、コア調製についてのよう、既に上記で記述したアルキルホスホン酸による錯化を要する。

【0192】

ZnOは、350℃と360℃の間でトリアルキルホスフィンオキシド、例えばTOPO、中において、例えばドデシルホスホン酸(DDPA)により錯体を形成する。

【0193】

得られた無色の溶液を、少量のトルエンまたは任意の溶媒中において、例えば約60℃で0.1M~0.5Mの濃度まで希釈し、例えばそのレオロジ性状の改善を可能にする。

【0194】

ステアリン酸亜鉛などの亜鉛カルボン酸塩の使用は、錯化ステップについてその生成物をトルエンなどの適正な溶媒中に単に希釈するものなので、一層より簡単である。

【0195】

セレンの供給源は、コアの調製についてと同様であり、トリアルキルホスフィン、好ましくはTOP、中にセレン粉末を溶解する。この溶液を周囲温度で亜鉛の供給源(酸化物またはカルボン酸塩)を含有する溶液と混合する。さらに、得られた混合物は、シリンジによって合成が行われるフラスコ中に容易に注入できる。

【0196】

シェルの成長のため、少なくとも1種のトリアルキルホスフィンオキシドと少なくとも1種の第一級アルキルアミンとの混合物からなる、好ましい混合物はTOPOとHDAとの混合物からなる、溶媒内へ注入が行われる。溶媒の混合物、例えばTOPO/HDAは、コアのナノ結晶

10

20

30

40

50

、例えばCdSeとして、を分散させたものを含有する。

【0197】

この混合物の温度は、第一義的に重要である。低過ぎると、ZnSeの結晶成長反応は全く起らない。これに反して、前記温度が高過ぎると、ZnSeの結晶核が形成され、例えばCdSeのコア上へのZnSeのエピタキシャル成長の代わりに、ZnSeのナノ結晶が現れる。その上、高過ぎる温度は、溶解に続く再析出によるナノ結晶間の材料の交換によって、例えばCdSeのナノ結晶の粒径分布の幅の広がりを招く恐れがある。この状況において、トリアルキルホスフィンオキシド/第一級アルキルアミン溶媒混合物、例えば高レベルすなわち50~80モル%のHDAを有するTOP0/HDAは、決定的な役割を演ずる。HDAは、TOP0よりもZnに弱く結合しており、したがってより低い温度でシェルの形成を可能にする。その上、より低い立10
体障害のために、HDAは、特に、最も湾曲の小さい最大サイズのコア/シェル系について、TOP0(またはTOPSe)よりも表面のより良好な化学的不動態化を確実にする。

【0198】

しかし、純HDAなどのアルキルアミンはシェルの成長に適した溶媒ではない。

【0199】

したがって、最良の結果は、アルキルアミン、好ましくはHDA、60~80モル%、すなわちトリアルキルホスフィンオキシド(TOP0)40~20モル%からなる溶媒混合物で得られる。

【0200】

シェルの表面上におけるHDAの存在は、本発明の方法により調製したナノ結晶、例えばCdSe/ZnSeの¹H NMR(200MHz, CDCl₃)スペクトルを測定することにより、HDAのアルキル鎖に20
おけるa-CH₂プロトンによるピークのために、定量的に決定できる。
る。

【0201】

最後に、温度の選択は、合成に使用される、例えばCdSeのコアナノ結晶の大きさによって決まる。ほとんどの場合、この温度は170~210℃の範囲にあり、最大のコアナノ結晶については最高値を使用する。ZnSe核の生成が、高濃度の亜鉛およびセレン前駆体により促進されるので、それらの溶液の注入は、一定の速度で極めてゆっくりとし、例えば注入しようとする全体体積5mlについて1時間当り3~10mlであることが好ましい。

【0202】

この目的のため、商業用自動化シリンジドライバタイプのマイクロ注入システムを使用30
するのが好ましい。

【0203】

ZnSe前駆体の添加が完了すると、反応媒質を一定の時間、例えば1~2時間、合成温度に維持して、シェルの「焼なまし」を可能にし、シェルの結晶性品質を向上させる。次いでこの混合物を、例えば60℃まで急冷する。

【0204】

次いで、例えばメタノール/n-ブタノールの混合物による析出、分離および精製のステップは、コアナノ結晶の調製についての方法と正確に同じ方法で実施する。

【0205】

例えばCdSeのコアナノ結晶の発光バンドの半値幅は、コア/シェル、例えばCdSe/ZnSeに40
ついて、極めて狭く、なんら粒径を選別する手順なしで、合成時、通常25~30nmである。

【0206】

こうして調製したA(II)B(VI)半導体コア/シェル型ナノ結晶の周囲温度における蛍光量子効率是非常に高い。蛍光量子効率は60%を超え、または、ある場合には80%を超える。

【0207】

この方法が完了すると、シェルにより取り囲むことができるコアを備えるナノ結晶が得られ、前記コアは式ABの半導体ナノ結晶からなり、ただし左式においてAは酸化状態+IIにある金属または非金属(Cd、Hg)を表しまたBは酸化状態-IIにある金属または非金属などの化学元素(Se、S、Te)を表し、またシェルは、例えば、ZnSeの層からなり、ナノ結晶の表面には、少なくとも1種の、トリオクチルホスフィンオキシド(TOP0)などのホスフィンオ50

キシド化合物、および/またはトリオクチルホスフィンセレニド(TOPSe)などのホスフィンセレニドと会合した、少なくとも1種のヘキサデシルアミン(HDA)などの第一級アミンからなる有機不動態化層を備えている。

【0208】

第1のステップの終わりに得られる無機ナノ結晶は、一般に、それを調製するため使用されるまさにその調製方法のため、本発明による式(I)の特定の配位子に対して異なった配位子からなる有機コーティング層を備えている。

【0209】

配位子は、一般に、トリオクチルホスフィンオキシド(TOP0)などの、アルキル基が炭素原子4~12個を含むトリアルキルホスフィンオキシドなどのホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンセレニド(TOPSe)などの、アルキル基が炭素原子4~12個を含むトリアルキルホスフィンセレニドなどのホスフィンセレニド;トリオクチルホスフィン(TOP)などの、アルキル基が炭素原子4~12個を含むトリアルキルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン;ヘキサデシルアミン(HDA)などのアルキル基が炭素原子6~24個を含むアルキルアミンなどの第一級アミン;およびステアリン酸などのカルボン酸;ならびにそれらの混合物の中から選択される。

10

【0210】

第2のステップにおいて、本発明によるナノ結晶を調製するために、上記において調製し、その外側表面に、本発明によるナノ結晶に特有の式(I)の配位子と異なった、1種またはいくつかの配位子からなるコーティング層を有するナノ結晶を溶液に入れる。

20

【0211】

第2のステップの第1の実施形態において、本発明による、酸HS(S)C-Y-ZまたはHSe(Se)C-Y-Zの形態にある配位子(I)は、上述のナノ結晶の溶液(「交換前」として知られるナノ結晶の溶液)を調製するのに使用したものと同一の溶媒、例えばクロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ヘプタン、他の無極性溶媒もしくは低極性溶媒、またはそれらの混合物中に可溶である。

【0212】

記述全体にわたって、ジチオレートまたはジセレノエートであるナノ結晶の外側表面に固定された有機分子と、それに対応する、ジチオカルボン酸またはジセレノカルボン酸形態でその場合見出される溶液中の有機分子とを無差別に示すため、用語「配位子」を使用している点に留意されたい。

30

【0213】

式(I)の、本発明によるこれらの新たなジチオレートまたはジセレノエート配位子によるナノ結晶の表面における分子の交換は、ナノ結晶上に存在する配位子に比べて新しいこれらの配位子(1)の過剰量(すなわち、例えば5:1から15:1のモル比)が溶液中に得られるような方法で、第1のステップからのナノ結晶の溶液に式(I)の新たな配位子を添加するステップにより簡単に行われる。

【0214】

配位子(1)による、最初に存在する配位子の完全かつ全体的な交換は、周囲温度(25~30℃)における攪拌のもとで一般に1~5時間という時間内に得られる。

40

【0215】

一般に、次いでナノ結晶の溶液に、異なった極性を有する溶媒または溶媒の混合物を添加することによって、配位子(1)からなる、有機コーティング層を備えるナノ結晶を沈殿させる。これらの溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、または他の極性溶媒の中から一般に選択される。

【0216】

所望される場合、場合によって次いで、ナノ結晶は一般に、例えば濾過により分離でき、次いでナノ結晶は一般に、沈殿に使用したものと同一の溶媒で1~4回洗浄し、すすぐ。次いでナノ結晶は一般に、温度20~60℃で好ましくは真空下において、例えば1~5時間の間乾燥する。

50

【0217】

特に新たな配位子が、メタノール、エタノールなどのアルコール、もしくは水またはそれらの混合物などの、ナノ結晶を分散させるために極性があり過ぎる溶媒中に可溶ではない場合に、第2のステップの第2の実施形態が用いられる。

【0218】

特に、式 $M^{(+)}S(S)C-Y-Z^{(-)}$ 、または $M^{(+)}Se(Se)C-Y-Z^{(-)}$ 、(式中、 $M^{(+)}$ は、 $Li^{(+)}$ 、 $Na^{(+)}$ 、 $K^{(+)}$ 、 $Rb^{(+)}$ 、 $Cs^{(+)}$ 、 $NH_4^{(+)}$ 、および $PH_4^{(+)}$ の中から一般に選択される。)の塩形態における配位子(1)を使用する場合がそうである。

【0219】

次いで、不均一二相交換が実施され、その場合溶媒、好ましくはクロロホルムなどの無極性溶媒、中のナノ結晶(「古い」配位子を有する)の相と、新たな配位子(1)(メタノールまたは水などの極性溶媒中の)の相とを、ナノ結晶が極性溶媒中に完全に移動するまで、好ましくは激しい攪拌のもとで完全に接触させる。

【0220】

一般に、配位子(1)で被覆ナノ結晶を、第1の実施形態におけるものと同一の方法で沈殿でき、分離でき、洗浄でき、また乾燥できる。しかし、沈殿およびすすぎ、および洗浄に使用される溶媒は、この場合、例えばヘプタン、ヘキサン、またトルエン溶媒の中から選択される無極性溶媒である。

【0221】

ステップc)の終わりに、第1の両実施形態においても、また第2の実施形態においても、沈殿、分離、洗浄、かつ次いで乾燥できる、配位子(1)からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶は、光により、好ましくは紫外光、例えば波長365nmを有するUV光による照射を受ける。

【0222】

この照射は、配位子(1)からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶が蛍光性、フォトルミネセンス性ナノ結晶である場合に実施する。

【0223】

換言すると、蛍光性、フォトルミネセンス性ナノ結晶を使用する場合、前記ナノ結晶は、ステップc)に続いて、また、所望される場合、沈殿、分離、洗浄(すすぎ)、および乾燥ステップの後で、蛍光、フォトルミネセンス効率および強度を上げかつ向上させるために光化学処理を受ける。前記照射は、配位子(1)からなる有機コーティング層を備えるナノ結晶を適正な溶媒中に分散させるステップと、光照射、好ましくは紫外光にナノ結晶を曝すステップとにより実行するのが好ましい。

【0224】

分散のために使用される前記溶媒は、クロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ヘプタン、ヘキサン、およびそれらの混合物などの無極性溶媒および低極性の溶媒の中から、またはアルコール、水、およびそれらの混合物などの極性溶媒の中から選択できる。

【0225】

試料の最大蛍光を得るのに必要な照射時間は、1分または数分から1時間または数時間、例えば10時間、まで延長でき、また、詳細には1時間とすることができる。

【0226】

この照射時間は、光源の仕様、光源とナノ結晶試料との間の距離、試料濃度(溶媒中のナノ結晶分散物に照射する場合)などの実験条件に応じて変更でき;前記時間は、フォトルミネセンス分光法により決定できる。

【0227】

より明確には、特にUV光による照射の時間、持続時間は、一般に1分~10時間、好ましくは10分~200分、より一層好ましくは50分~100分、例えば60分である。

【0228】

例として、好ましくはクロロホルムなどの溶媒中の分散物であるナノ結晶の試料を、365nmで発光する100W水銀灯から3~5cmの距離にある石英製ボウルに入れ;この試料を1時間

の照射に曝す(図3参照)。

【0229】

本発明は、ここで、例として示され、かつ決して限定的ではない下記の実施例を参照して記述されるであろう。

【実施例】

【0230】

空気敏感性材料のすべての取扱いは、標準技術(またはSchlenk型)真空マニホールドまたはアルゴンのもとでグローブボックスを使用して実施した。

【0231】

すべての製品は、ALDRICH社からのものであった。酸化カドミウム(純度0.999)、酸化亜鉛(純度0.999)、セレン粉末(純度0.99999)、ステアリン酸亜鉛(純度0.95)、マグネシウム(純度0.9998)、1-ブロモドデカン(純度0.97)、4-ブロモトルエン(純度0.98)、二硫化炭素(純度0.999)、1-ドデカンチオール(純度0.985)、4-メトキシチオフエノール(純度0.97)、ならびにトルエン、THF、メタノール、および無水n-ブタノールは、そのまま使用し;トリオクチルホスフィン(TOP、純度0.9)、トリオクチルホスフィンオキシド(TOP0、純度0.9)、およびヘキサデシルアミン(HDA、純度0.9)は、蒸留により精製した。

【0232】

ドデシルホスホン酸(DDPA)は市販されていないので、Method.Org.Chem.12/1、352~353、453頁(1963)中に発表されている方法に従うことにより合成した。生成物は¹H、¹³Cおよび³¹P核のNMR分光法により同定した。

【0233】

光学的特性:HEWLETT-PACKARD(登録商標)8452A分光光度計でUV~可視吸収スペクトルを測定し、解像力0.1nmを有するJOBIN-YVON(登録商標)HR460モノクロメータに組み合わせたCCDカメラでフォトルミネセンススペクトルを得た。高域通過フィルタ(400nmでカット)により、励起波長(365nm)を放射した。

【0234】

これらの分光学的測定のため、トルエン中に希釈したナノ結晶のコロイド溶液を光路1mmの石英製ボウル中に入れた。

【0235】

NMRスペクトルは次の条件のもとに実施した:BRUKER(登録商標)AC200、200MHz

【0236】

(実施例1)

この実施例では、発明者らはTOP0/TOPを被覆したコアCdSeナノ結晶の調製について記述する。

【0237】

次いで、これらの結晶は、CdSe/ZnSeコア/シェル型ナノ結晶の調製において使用されるであろう。

【0238】

精製アルゴンの一定流のもとで、51.4mgのCdO(0.4ミリモル)を二首フラスコ中に入れた。次いで、0.15mlのTOP0、および2.85mlのHDAを添加し、HDAのモル分率80%を有する溶媒混合物を形成させた。次いで容器を、磁気攪拌のもとで200℃まで加熱した。この時点で、230μlのDDPA(0.8ミリモル)を添加し、1時間で270℃前後まで温度を上げた。この時間の間に、錯化反応—すなわち、酸化カドミウムのDDPAとの反応によりリン酸カドミウムを生じる反応—が行われ、無色の液体が生成する。次いで、250℃まで温度を下げ、安定化させた。

【0239】

次いで、10mlのTOP中に157.9mg(2ミリモル)のSe粉末を溶解することにより、周囲温度で濃度0.2モル/lのセレンの溶液を別個に調製した。次いで、やはり激しい攪拌のもとで、この溶液2.5mlを、Cd前駆体を含有するフラスコ中に急速に注入した。ナノ結晶の成長過程を監視するような方法で、反応媒質から100μl量の試料を定期的に採取した。注入後

3分と30分の間の間隔において反応を停止する場合、最も狭い粒径分布が得られ、ナノ結晶の平均直径は3.2nm(反応3分について)~4.6nm(30分)の範囲であった。所望の大きさに達したとき、約60℃まで反応媒質を冷却した。次いで、10mlのメタノールと1mlのn-ブタノールとの混合物を添加することにより、コアナノ結晶を沈殿させた。次いで、それらのナノ結晶を、遠心により過剰の液体から分離し、メタノール中で洗浄し、かつアルゴン流により乾燥した。ナノ結晶は、それらの光学的性質の測定を行うため、トルエン、クロロホルム、アルカン、エーテルなどの種々の有機溶媒の溶液中に戻すことができる。

【0240】

上述の反応中に採取した一連の試料の吸収およびフォトルミネセンススペクトルにより、いくつかの結論を引き出すことが可能になった。

10

【0241】

吸収スペクトルは、励起子ピークのほかに、最高エネルギー励起状態の特性的な事象を示した。フォトルミネセンスピークは、低い半値幅、すなわち25nmと29nmの間を有し、このことは、議論の余地なく、調製したナノ結晶の粒径分布が非常に狭いことを示している。これは、METにより行われる粒径分布の測定により確認され、なんら粒径選別工程への必要性を有することなく、平均に対する最大偏差が5%未満である。

【0242】

上記の反応の間、10分後に試料採取したCdSeナノ結晶についての、JEOL 3010電子顕微鏡への励起電圧300kVにより得られたMET像は、本発明による方法のために、それらの結晶の粒径分布が十分に狭く、超三次元網目上へのそれらの「晶出」を可能にしていることを示している。

20

【0243】

(実施例2)

この実施例では、発明者らは、亜鉛源としてステアリン酸亜鉛によるTOP0/TOP/HDAを被覆したCdSe/ZnSeコア/シェルナノ結晶の調製について記述する。

【0244】

フラスコ内において、632.3mgのステアリン酸亜鉛(ZnSt_2)(1ミリモル)を5mlのトルエンと混合し、中程度に加熱することにより、濃度0.2モル/lのステアリン酸亜鉛(ZnSt_2)の溶液を調製した。

【0245】

濁ったままであるこの分散液2.5mlを、周囲温度で、実施例1におけるように調製した、同体積の濃度0.2モル/lのTOP中のSe溶液と混合した。この混合物の全部を注入器に入れた。

30

【0246】

合成用のフラスコ内において、実施例1に記述したように調製した平均直径3.6nmおよび5%未満の粒径のばらつきを有するコアナノ結晶約20mgを、2.0mlのTOP0と2.0mlのHDAとからなる(すなわち、約2対3のモル比)溶媒混合物中に分散させた。次いで、この混合物を190℃まで加熱した。温度が安定化すると直ぐに、フラスコの内容物を激しく攪拌しながら、5ml/時の割合でシリンジドライバを使用してそのフラスコ中に ZnSt_2 /Se混合物を含有する溶液をゆるやかに注入した。実施例1に記述するように、定期的に試料採取することによりシェルの成長を監視した。 ZnSt_2 /Se混合物の注入が完了すると、ナノ結晶を「焼きなまし」て、シェルおよびコア/シェル界面における積重なり欠陥を防止するために、190℃で90分間フラスコをそのままにした。60℃までフラスコを冷却することにより、合成を完了した。実施例1に記述した方法を使用して、得られたナノ結晶を沈殿させ、精製した。それらのナノ結晶の光学的性質を測定するため有機溶媒による溶液にそれらに戻した(実施例1参照)。

40

【0247】

(実施例3)

この実施例では、発明者らは、1-ジチオトリデカン酸の合成について記述する。

【0248】

50

不活性なシールガス(blanket)下でフラスコ(三首)内に、10mlの無水THFで覆って5当量のマグネシウム(0.1モル/2.44g)を入れた。20mlの無水THF中に溶解した1当量のプロモドデシン(0.02モル/5.01g)を1滴ずつ添加した。完了すると直ぐに、混合物を60℃で2時間加熱した。灰色の懸濁液が得られた。

【0249】

グローブボックス内で、10mlの無水THF中に3当量の二硫化炭素(0.06モル/4.56g)を有するフラスコ(二首)を準備し、グローブボックスの外で-5℃まで混合物を冷却した。不活性シールガス下で、先に調製した灰色懸濁液を1滴ずつ添加した。得られた混合物は黄色になり、次いで橙色に変わった。次いで、周囲温度まで温度を上げ、12時間攪拌下のままとした。

10

【0250】

40mlのジエチルエーテル/水混合物(1:1)で、反応混合物を加水分解した。有機相は黄-橙色になり、水性相は黄色になった。15mlのHCl(0.2M)でそれを酸性にした。酸性の形態にある生成物が有機相に移ったので水性相は無色になった。収率を最適化するため、エーテル(pH=7)で数回水性相を抽出した。有機相を一緒に加え、水(100ml)で抽出し、MgSO₄上で乾燥し、かつ回転蒸発器中で濃縮した。3.46g(70%)の輝黄色の、一部結晶化した油を回収した。生成物を、¹Hおよび¹³C核のNMR分光法により、また元素分析により同定した。

【0251】

(実施例4)

この実施例では、発明者らは、4-ジチオトルイル酸の合成について記述する。

20

【0252】

不活性シールガス下でフラスコ(三首)内に、10mlの無水THFで覆って5当量のマグネシウム(0.05モル/1.21g)を入れた。15mlの無水THF中に溶解した1当量の4-プロモトルエン(0.01モル/1.71g)を1滴ずつ添加した。数滴後、還流が始まり、溶液は曇った。完了すると直ぐに、混合物を60℃で2時間加熱した。溶液は暗褐色になった。

【0253】

グローブボックス内で、10mlの無水THF中に3当量の二硫化炭素(0.03モル/2.34g)を有するフラスコ(二首)を準備し、グローブボックスの外で-5℃まで混合物を冷却した。不活性シールガス下で、先に調製した褐色懸濁液を1滴ずつ添加した。数滴後、溶液は黄色になり、次いで暗赤色になった。次いで、周囲温度まで温度を上げ、12時間攪拌下のままとした。

30

【0254】

40mlのジエチルエーテル/水混合物(1:1)で、反応混合物を加水分解した。有機相は黄-橙色になった。それを精製するため、エーテル(150ml)で水性相を抽出し、また第2の生成物を含有する一緒に添加した有機相を捨てた。次いで、25mlのHCl(0.2M)で水性相を酸性にし、エーテルで抽出した;有機相は暗青紫色になった。相が無色になるまで酸性化および抽出を続けた(0.2M HCl 25ml、エーテル200ml)。有機相を一緒に加え、水(100ml)で抽出した。MgSO₄上で乾燥した後、回転蒸発器中で有機相を濃縮した。720mg(43%)の青紫色の、一部固化した油を回収した。生成物を、¹HのNMR分光法(図1B参照)および¹³C核のNMR分光法により、また元素分析により同定した。

40

【0255】

(実施例5)

この実施例では、発明者らはジチオレート型の配位子でコーティングした、本発明によるナノ結晶の調製について記述する。

【0256】

実施例1および2中に記述するように調製したCdSeまたはCdSe/ZnSeナノ結晶を、3mg/mlの濃度で、無水クロロホルム中に再分散させた。配位子の交換のため、20mgのジチオカルボン酸、1-ジチオトリデカン酸または4-ジチオトルイル酸のいずれかを、「古い」配位子を有するナノ結晶の溶液1.5mlを含有するマイクロチューブ内に入れた。これを30℃で2時間攪拌下に置き、本発明による新しい配位子によって、古い配位子を確実に完全に交換し

50

た。次いで、3mlのメタノールで、ジチオレートにより被覆したナノ結晶を沈殿させ、また、過剰の1-ジチオトリデカン酸または4-ジチオトルイル酸、および表面から脱着された配位子を除去するため、同一の溶媒で数回洗浄した。真空マニホールド内でナノ結晶を乾燥し、また、クロロホルムまたは CDCl_3 中に再分散させた。この交換は、NMR、UV-可視光、またはIRなどの標準分析技術により特性付けできる。

【0257】

(実施例6)

この実施例では、発明者らはチオール型の配位子により被覆したナノ結晶の調製について記述する。

【0258】

ジチオレート型の配位子で被覆したナノ結晶の調製に使用したものと同一の方法(実施例5を参照されたい)を適用して、4-メトキシチオフェノール(Z-Y-SH 、ただし $\text{Y}=\text{C}_6\text{H}_4$ かつ $\text{Z}=\text{OCH}_3$)およびドデカンチオール(Z-Y-SH 、ただし $\text{Y}=(\text{CH}_2)_{12}$ かつ $\text{Z}=\text{H}$)であるチオール型配位子による交換を実施できる。

【0259】

しかし、事実上完全な交換が得られるためには、反応時間を増加させなければならない(少なくとも72時間まで)。

【0260】

(実施例7)

この実施例では、発明者らはナノ結晶の表面について、ドデカンチオール配位子およびトリデカンジチオレート配位子の親和力を比較する。

【0261】

他の固着用官能基を含有する配位子と比較して、チオールまたはジチオレート型の配位子を有するナノ結晶の安定性を検討するため、実施例5および6において調製したナノ結晶を CHCl_3 に再溶解し、補足的な配位子を過剰に添加した。

【0262】

この例では、TOP0、TOP、およびHDAにおけるアルキル鎖プロトンに比較して芳香族プロトンの化学シフトの変位が大きいために、芳香族プロトンによって ^1H のNMRスペクトル(図1Bにおける4-ジチオトルイル酸のNMRスペクトルを参照されたい)により交換のレベルを簡単に検出することが可能になるので、実施例4において調製した4-ジチオトルイル酸を使用した。

【0263】

比較のため選択したチオールは、メトキシ官能基によりNMRスペクトルにおいて4-ジチオトルイル酸との明確な区別が可能になるので(図1Aにおける4-メトキシチオフェノールのNMRスペクトルを参照されたい)、4-メトキシチオフェノールであった。前と同じ方法で精製を行った。

【0264】

^1H のNMRスペクトルは、チオール型配位子(すなわち4-メトキシチオフェノール)が、1時間後にジチオレート型配位子(すなわちジチオトルイル酸)によって完全に置き換えられたことを示す(図1A~1Fを参照されたい)。反対の場合、72時間後でも、ナノ結晶の表面に約5~10%のジチオレート型配位子が残留していた。このことは、明らかに、交換反応の間に形成される結合が、チオールに比べてジチオレート型配位子の場合に、より安定であることを示す。

【0265】

詳細な形で、図1A~1Fにおいて、ナノ結晶の表面についての従来技術のチオール配位子に比べて新たなジチオレート配位子のより大きい親和力がNMR分光法によって示される。

【0266】

上述のように、最初CdSe/ZnSeコア/シェル型ナノ結晶の表面上の配位子を、4-メトキシチオフェノール(Z-Y-SH チオール型配位子、ただし $\text{Y}=\text{C}_6\text{H}_4$ かつ $\text{Z}=\text{OCH}_3$;図1Cにおけるスペクトル)(実施例6)により置き換えた。

10

20

30

40

50

【0267】

ナノ結晶の同一バッチからの他の試料を、4-ジチオトルイル酸(Z-Y-C(S)SHジチオレート型、ただし $Y=C_6H_4$ かつ $Z=CH_3$;図1Dにおけるスペクトル)(実施例5)で処理した。4-ジチオトルイル酸に比べて、4-メトキシチオフエノールによる交換についての反応時間が非常に長い(1.5時間と比べて70時間)にも拘わらず、最初の配位子(トリオクチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィン、ヘキサデシルアミン)の置換は全部ではなかった。これらの配位子のアルキル鎖中のプロトンによる、NMRスペクトルにおける0.8ppmと1.8ppmの間の重要なピークが、その証拠を提供する。図1Dにおけるスペクトル中の-SH官能基のピーク($d=6.62ppm$)の消失も観察され、これはナノ結晶の表面との結合中における4-ジチオトルイル酸の脱プロトン化を示す。

10

【0268】

残りのものについては、既に記述したように、それぞれの2つの試料に過剰の追加的配位子を添加した(実施例7を参照されたい)。詳細には図1EにおけるNMRスペクトル中のメトキシ基プロトンピーク($d=3.7ppm$)の不在が示すように、ジチオレート型配位子によりチオールは急速に置き換えられた(1時間後)。この反対の場合、1時間後に配位子の交換は検出することができず、また反応時間72時間後でさえも、ナノ結晶の表面上にジチオレート型配位子が残留した。それは、詳細には図1FにおけるNMRスペクトル中のメチル基のプロトン($d=2.3ppm$)のために見ることができる。

【0269】

(実施例8)

20

この実施例では、チオール配位子により被覆したナノ結晶と比較した、ジチオレート型配位子(本発明による)により被覆したナノ結晶の、光束下におけるより良好な安定性を示すために光劣化実験を行った。

【0270】

これらの実験のため、試料はクロロホルム溶液とし、また同一の光学濃度(励起子ピークの0.1~0.5)を有し、したがって同一の濃度であった。これらの試料は、石英製ボウルに入れ、水銀蒸気ランプ(照射波長365または254nm)により連続的に照射した。ナノ結晶の表面における配位子の脱着は、ナノ結晶のコロイド安定性を低下させ、ナノ結晶の沈殿を招いた。このことは、定期的に記録したUV~可視吸収スペクトル中に見ることができる。シグナルが急速に低下するほど、ナノ結晶の安定性がより低い。光劣化は、励起子ピークの青色へのシフトにより見ることができ、それは結晶の平均粒径の減少を意味する。Aldana等(J.Am.Chem.Soc.123(36)、8844~8850頁(2001))により行われた光劣化実験において最も抵抗性のあったのがこのタイプの配位子であったので、長鎖アルキルを有するチオール、1-ドデカンチオールを選択した。この配位子を、実施例3により調製した1-ジチオトリデカン酸と比較した。したがって、2つの配位子X-Y-Z間の唯一の差異は、固着用官能基X(チオールまたはジチオレート)であり、一方Y-Z化学基は同一である($C_{12}H_{25}$)。

30

【0271】

図2Aは、本明細書において以後基本結晶と呼ぶ、その表面における配位子の交換前のCdSeナノ結晶の試料について得られたスペクトルを示す。365nmにおける33時間の照射後、ほとんどすべてのナノ結晶は沈殿し、約570nmの励起子のピークはスペクトル中にもはや見られなかった。CdSeナノ結晶の表面における配位子は、実施例6において記述したように1-ドデカンチオールにより交換され;NMR分光法を使用して、交換が完了したことを確実にした。365nmにおける照射下で、光劣化時間はほぼ同じままであり;50時間後、すべての結晶が沈殿した(図2B)。

40

【0272】

ジチオレート配位子により結晶表面を完全に被覆するために、ナノ結晶の同一バッチからの第2の試料を、実施例5において記述したように1-ジチオトリデカン酸で処理した。この場合、スペクトルにおいて励起子ピークが存在すること(図2C)、およびコロイド溶液を含む石英製ボウルの壁上への析出物がないことから示されるように、67時間の照射後でも、ナノ結晶の沈殿は起らなかった。

50

【0273】

照射のためより高エネルギーの光(254nm)を使用することにより、劣化のための時間スケールがより短くなったが(1~2時間)、しかし再び、ジチオレート型配位子を被覆したナノ結晶は、基本結晶およびチオールを被覆した結晶よりも安定であることが判明した。CdSe/ZnSeコア/シェル型ナノ結晶の場合、CdSe結晶についての場合と同じオーダの安定性が観察された。その上、配位子を交換する前、およびチオールに交換した後のCdSe/ZnSe結晶の蛍光は、365nmにおける照射2時間未満で急速に減少したが、ジチオレート型配位子を被覆したCdSe/ZnSe結晶は、放射波長においてなんら変化がなく90時間後もまだ蛍光を発していた。このことは、ナノ結晶のフォトルミネセンス性状に基づいている用途のための主な利点である。

10

【0274】

(実施例9)

この実施例では、その蛍光効率を高めるために、1,1-ジチオレート型配位子(本発明による)により被覆した蛍光性ナノ結晶の試料に、光化学処理を行った。

【0275】

この実験のため、実施例5と類似した方法で調製した1-ジチオトリデカン酸で処理したCdSe/ZnSeコア/シェル型ナノ結晶のクロロホルム中の分散液を含む石英製ボウルを、100W水銀蒸気ランプから4cmの距離に置いた。

【0276】

次いで、波長365nmで試料は連続的に照射された。

20

【0277】

図3は、照射時間の関数として、蛍光強度の発現を示す。蛍光強度は、およそ50分後に、最初の値の8倍前後に相当するその最大値に達する。約100分を超える時間UV光に対する露光を継続すると、再び蛍光の減少をもたらす。

【0278】

照射の間、蛍光バンドの波長および幅が変化しなかった点に注目されたい。

【図面の簡単な説明】

【0279】

【図1A】4-メトキシチオフェノール(図1A)の ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3)スペクトルを表す図である。

30

【図1B】4-ジチオトルイル酸(図1B)の ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3)スペクトルを表す図である。

【図1C】下記の配位子の交換反応後の、CdSe/ZnSeコア/シェル型ナノ結晶(約6nmの直径を有する)の ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3)スペクトルを表す図である： a)1.5mlのナノ結晶の溶液(3mg/ml) + 20mgの4-メトキシチオフェノール(反応時間:72時間)(図1C)。

【図1D】下記の配位子の交換反応後の、CdSe/ZnSeコア/シェル型ナノ結晶(約6nmの直径を有する)の ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3)スペクトルを表す図である： b)1.5mlのナノ結晶の溶液(3mg/ml) + 20mgの4-ジチオトルイル酸(反応時間:1.5時間)(図1D)。

【図1E】下記の配位子の交換反応後の、CdSe/ZnSeコア/シェル型ナノ結晶(約6nmの直径を有する)の ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3)スペクトルを表す図である： 溶液a) + 20mgの4-ジチオトルイル酸(反応時間:1時間)(図1E)。

40

【図1F】下記の配位子の交換反応後の、CdSe/ZnSeコア/シェル型ナノ結晶(約6nmの直径を有する)の ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3)スペクトルを表す図である： 溶液b) + 20mgの4-メトキシチオフェノール(反応時間:72時間)(図1F)。 図1A~図1Fのすべての場合において、温度30℃で交換を実施し、またナノ結晶は上記の実施例5に記述されるように精製し/乾燥し、次いで1.5mlの CDCl_3 中に再分散させている。

【図2A】図2A~図2Cは365nmで連続照射中における直径約4.5nmのCdSeナノ結晶のコロイド溶液の、吸収スペクトルの発現を示す図である。Y軸は吸光度(任意単位a.u.における)を表し、またX軸は波長(nmにおける)を表す。ナノ結晶の表面は、異なった配位子により被覆されている： a)トリオクチルホスフィンオキシド(TOP0)/トリオクチルホスフィ

50

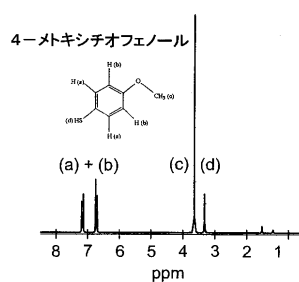
ン(TOP)(合成から)(図2A);

【図2B】b)1-ドデカンチオールによる交換後(図2B);

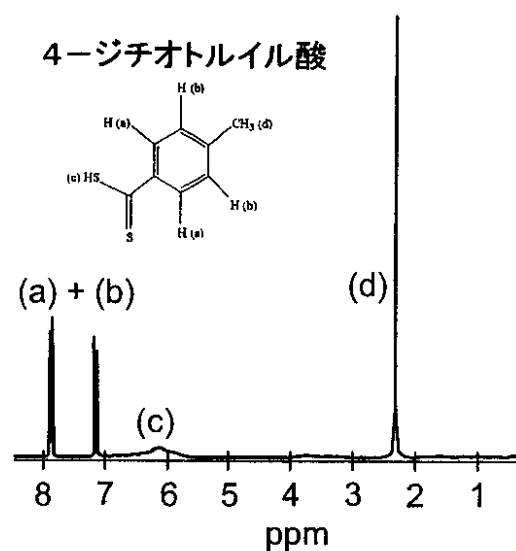
【図2C】c)1-ジチオトリデカン酸による交換後(図2C)。

【図3】水銀蒸気ランプ(365nm、100W)からのUV照射への露光時間の関数としての、クロロホルム中に分散させたCdSe/ZnSeコア/シェル型ナノ結晶(本発明によるものであり、また実施例5に従って調製している)の試料のフォトルミネセンス強度の発現を表すグラフである(実施例9)。Y軸はフォトルミネセンス強度 I_{ph} (任意単位a.u.における)を表し、またX軸は時間(t)(秒における)を表す。

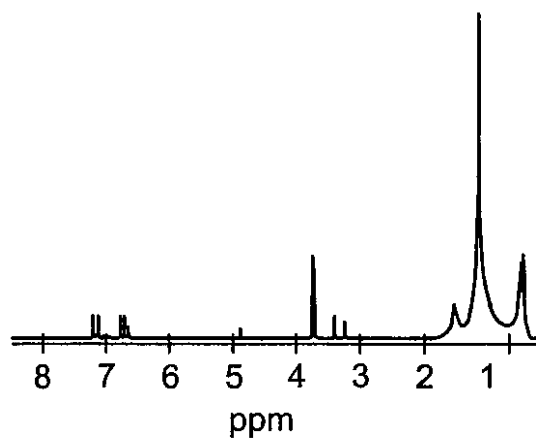
【図1A】



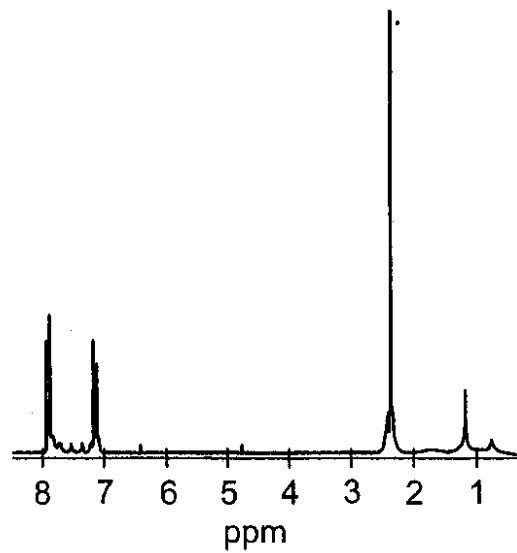
【図1B】



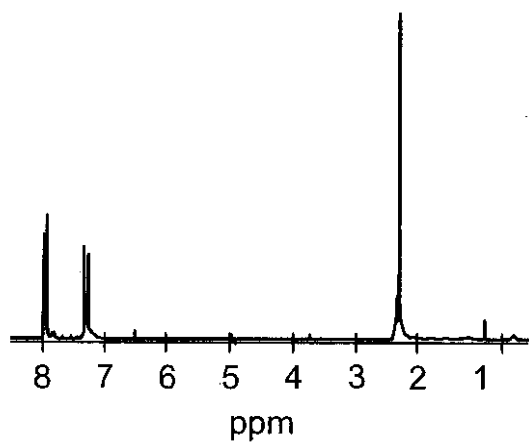
【図 1 C】



【図 1 D】



【図 1 E】



【図 1 F】

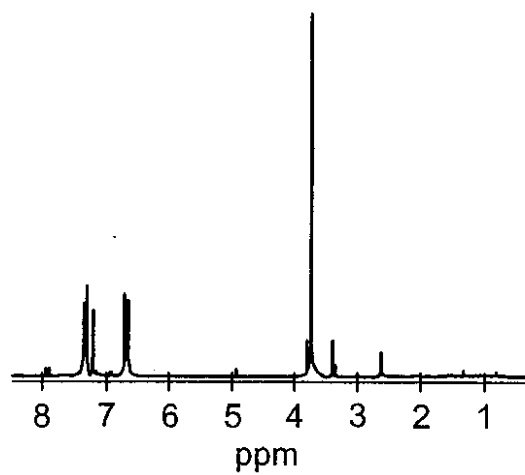
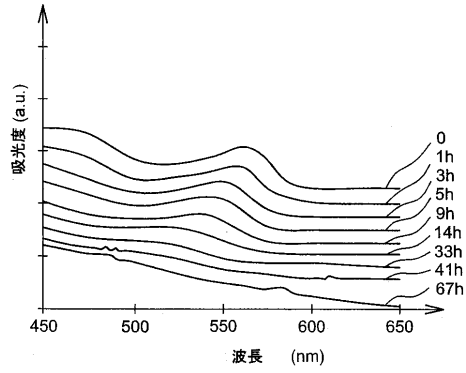
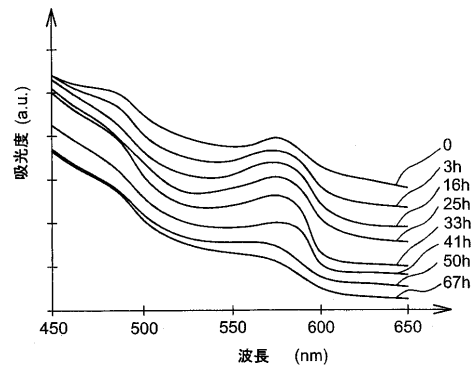


FIG. 1F

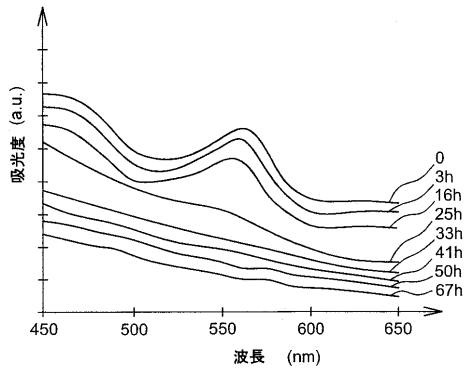
【図 2 A】



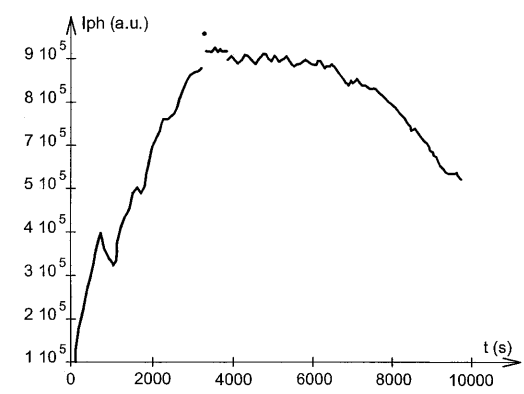
【図 2 C】



【図 2 B】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 ピーター・レイス
フランス・38120・サン・エグレヴェ・リュ・デュ・コタイル・ビス・4
- (72)発明者 クラウディア・クエルナー
フランス・38000・グレノブル・リュ・エミル・ギュエイマル・30
- (72)発明者 ニコラ・シャルヴェト
フランス・38340・ヴォレペ・リュ・デュ・ポル・80

【外国語明細書】

**INORGANIC NANOCRYSTALS WITH ORGANIC COATING LAYER,
THEIR METHOD OF MANUFACTURE AND MATERIALS CONSTITUTED
BY SAID NANOCRYSTALS**

DESCRIPTION

TECHNICAL FIELD

The invention concerns inorganic nanocrystals that are provided with an organic coating layer and the materials constituted by said nanocrystals.

More precisely, the invention concerns materials consisting of nanocrystals consisting of least one metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal, and may comprise a shell consisting of one or several layers of a metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal, in which the external surface of said nanocrystals is provided with and coated by an organic coating layer, in particular a layer of ligands such as chelate ligands intended, in particular, to assure the stabilisation of said nanocrystals.

In the case where they comprise one (or several) shells, the nanocrystals are instead called "core / shell" nanocrystals. In particular, the invention concerns luminescent materials consisting of nanocrystals comprising a semi-conductor core A(II) B (VI), preferably surrounded by a shell, and an organic coating layer. More precisely, the invention concerns nanocrystals with a core of CdSe covered by a shell of ZnSe and by an organic coating layer.

The invention further concerns a method for preparing said nanocrystals and materials.

The technical field of the invention may be defined in a general manner as that of inorganic nanocrystals, more precisely that of nanocrystals consisting of at least one metal and/or at least one semi-conductor compound, said semi-conductor compound comprising at least one metal.

The nanocrystals may be defined as "nanometric" crystalline objects, in other words, their size is generally less than 150 Å and preferably in the range from 12 to 150 Å.

The inorganic nanocrystals find application in numerous sectors.

A large number of applications for inorganic nanocrystals and particularly semi-conductor nanocrystals is based on their capacity to emit light. Such fluorescent semi-conductor nanocrystals may be used, for example, as fluorescent markers for chemical or biological molecules or in electroluminescent devices.

In order to obtain an emission in the visible spectrum, one mainly works with semi-conductor nanocrystals with a small forbidden gap by profiting from the fact of being able to choose, for a given material, the colour emitted as a function of the size of the nanocrystals.

Luminescent semi-conductor nanocrystals generally consist of semi-conductors of formula A (II) B (IV), in which A represents a metal or a non metal in oxidation

state +II and B represents a chemical element, such as a metal or a non metal, in oxidation state -II.

The semi-conductor crystals A (II) B (VI) such as, for example, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe or CdTe are materials that have been known for their photoluminescence properties for several decades.

In the 1980s and 1990s, it was shown that their absorption and emission spectra depend on the size of the crystal when the said crystal becomes sufficiently small. For crystals whose size is approximately in the range from 1 to 10 nm, which are then called "nanocrystals" or "quantum dots", this dependency is extremely pronounced (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32, pages 41-53, (1993)).

Consequently, the entire range of colours in the visible and near infrared and ultraviolet may be obtained with semi-conductor nanocrystals A (II) B (IV) by the appropriate choice of their size and composition.

Generally, the optical quality of a luminescent material made of nanocrystals depends on several parameters, the most important of which are:

- the size of the nanocrystals, which governs the wavelength of the emission and therefore the colour emitted, as already indicated;
- the size distribution of the nanocrystals, which controls the width of the emission band;
- the passivation of the surface of the nanocrystals, which is responsible for the fluorescence quantum efficiency.

Several methods for preparing nanocrystals A (II) B (I) exist:

The first methods for preparing these crystals were developed in aqueous media (J. Am. Chem. Soc., 109, pages 5649 - 5655 (1987); J. Phys. Chem., 98, pages 7665 - 7673 (1994)) or in water / organic medium mixtures: this includes, for example, the method called "inverse micelles" - (Langmuir, 13, pages 3266 - 3276 (1997)).

These aqueous synthesis routes to semi-conductor nanocrystals A (II) B (VI) nevertheless lead to samples in which the reduced luminescence efficiency and the wide spectral width are major technological disadvantages.

It is for these reasons that other preparation methods have been developed.

The article of the J. Am. Chem. Soc., 115, pages 8706 - 8715 (1993) thus describes an organometallic synthesis route to CdB nanocrystals (where B = S, Se, Te). The principal advantage of this organometallic method compared to the above-mentioned methods in aqueous media resides in the fact that the nanocrystals prepared in this way have a better size distribution, which is generally less than 10%.

This size distribution leads to a much narrower emission spectrum, which is obviously an advantage for technological applications. The principal organometallic synthetic routes for the preparation of CdSe nanocrystals are as follows:

- the conventional organometallic synthesis route consists in reacting dialkyl cadmium, preferably

dimethyl or diethyl cadmium with selenium, both dispersed in trioctyl phosphine (TOP); this dispersion is injected into trioctyl phosphine oxide (TOPO) at high temperature", which acts as a reactive medium. This synthesis is described in the document J. Am. Chem. Soc., 115, pages 8706 - 8715 (1993);

- a modification of the previous synthesis method has been described in the document Nanoletters, 1(4), pages 207 - 211 (2001). In this method, the reactive medium, instead of TOPO, is a mixture of TOPO and hexadecyl amine (HDA). The authors bring an improvement to the width of the size distribution, which is around 5%.
- another modification has been proposed by Z. A. PENG and X. PENG in the document J. Am. Chem. Soc., 123, pages 183 - 184 (2001); these authors describe an inorganic / organometallic synthesis route to CdB nanocrystals (where B is Se, S or Te) in which they replace the pyrophoric and toxic dialkyl cadmium compounds by cadmium oxide (CdO) complexed by an alkyl phosphonic acid. The principal advantage of this method is that CdO constitutes a source of cadmium that is a lot less reactive and easier to handle than dialkyl cadmium compounds. Another advantage is that the nanocrystals prepared in this way have a very narrow size distribution, generally less than 10%, which leads to a narrow emission spectrum with a band width at mid height of around 30 nm.

The above-mentioned preparation methods do not resolve the problem of fluorescence quantum efficiency, which remains low, i.e. typically between 5 and 10% for CdSe crystals.

In the article J. Phys. Chem., 100, pages 468 - 471 (1996), a method for increasing this efficiency is proposed. It consists in passivating nanocrystals that are in CdSe, in this case, by growing around this "core" a shell of a second semi-conductor with a wider forbidden gap than the core, said semi-conductor consisting of ZnS. This system is called "core / shell" in the scientific literature. The methods used for depositing the shell are essentially the same as those used for the preparation of the core. The deposition of a shell of ZnS is achieved, for example, with the highly reactive compounds diethyl zinc and bis(trimethyl silyl) sulphide. After growing the shell, the authors observed an increase in the fluorescence quantum efficiency to values between 10 and 50%, or even above 50%, at ambient temperature.

M. G. BAWENDI et al. describe the preparation of this same type of CdSe / ZnS core / shell nanocrystals in the article J. Phys. Chem. B, 101, pages 9463 - 9475 (1997) and the patents US - 6 207 229 and WO - 99/26299.

The article J. Am. Chem. Soc., 119, pages 7019 - 7029 (1997) describes the preparation of CdSe / CdS core / shell nanocrystals. The authors report an increase in the fluorescence quantum efficiency at ambient temperature up to a value of at least 50%.

The document of P. REISS et al., Nano Lett. 2(7), p. 781 - 783 (2002) shows that with the CdSe / ZnSe core / shell system in which the surface is provided with an organic passivation layer consisting of at least one primary amine such as hexadecyl amine (HDA) associated with at least one phosphine oxide compound such as TOPO, and/or a phosphine selenide, efficiency values of 60 to 85% are attained. The same nanocrystals and their synthesis in a solvent associating, for example, HDA and TOPO are described in the French patent application FR - A - 2 838 241.

It emerges from what has been stated that among the methods known to the prior art, the inorganic / organometallic synthesis method makes it possible to prepare semi-conductor A (II) B (VI) nanocrystals with the best optical properties. Indeed, the nanocrystals prepared in this way, thanks to their narrow size distribution, have narrow emission band widths and the core / shell systems have high fluorescence quantum efficiency values (FR - A 2 838 241).

In the field of biological marking, the semi-conductor nanocrystals could replace the organic colorants presently used as fluorescent markers, with the principal advantage of better resisting ageing under light beams (M. Bruchez et al., Science 281, p. 2013 - 2015 (1998)).

However, this application requires, a priori, an exchange of organic molecules stemming from the inorganic / organometallic synthesis that are found on the surface of the nanocrystals for the following reasons:

- 1) the molecules present on the surface of the nanocrystal confer it with a hydrophobic character, which precludes its use in a physiological medium, in other words, an essentially aqueous medium.

- 2) said molecules do not allow an organic bond with the biological molecules that one wishes to mark.

The molecules in question are surfactants, for example of the trialkyl phosphine type such as TOP, trialkyl phosphine oxide such as TOPO, alkyl phosphonic acid, carboxylic acid or alkyl amine, which are linked by their polar heads to the surface of the crystal, whereas their alkyl chains form a hydrophobic layer towards the exterior. Thus, in the document FR - A - 2 838 241 already cited above, a layer formed by the association of a primary amine and a phosphine oxide or phosphine selenide compound is formed at the surface of the nanocrystals.

One possibility of making the nanocrystals hydrosoluble and allowing their bonding with biological molecules is to exchange the molecules at their surface with bi-functional ligands. Said ligands have both a function with an affinity for the surface of the nanocrystals and a function that allows the solubilisation of the nanocrystals in water and/or to bond with a biological molecule (W. C. W. Chan et al., Science 281, p. 2016 - 2018 (1998)).

Another application of semi-conductor nanocrystals that is not based on their photoluminescence properties is their incorporation in conjugated polymer or oligomer films with the aim of obtaining new materials for light - electricity conversion for photovoltaic

effect in solar cells. The nanocrystals play the role of absorbers of sunlight and conveyors of electrons to the electrodes (W. U. Huynh et al., Science 295, p. 2425 (2002)).

The efficiency of these materials is presently limited by the difficulties of controlling their morphology; they are made by mixing two constituents, namely on the one hand nanocrystals and on the other hand a conjugated polymer, which leads to a phenomenon of segregation of phases into polymer rich zones and nanocrystal rich zones. Moreover, the interface between the two constituents is not controlled, which prevents the optimisation of the transfer of charge carriers and reduces the efficiency of the material. One possibility for improvement consists in grafting, by forming a chemical bond, the polymer onto the nanocrystal. In this way, the segregation of the phases can be avoided and the interface between the nanocrystals and the polymer is better defined. This approach has been used in practice recently in the document of D. J. Milliron et al., Adv. Mater. 15(1), p. 58 (2003) in which the conjugated oligomer is chemically modified in order to introduce a function that makes it possible to graft it onto the nanocrystal. However, the proposed method requires a multi-step organic synthesis, which is difficult to adapt to a large number of different conjugated polymers / oligomers.

On the other hand, the design of the bifunctional ligands that serve as linking molecules between the nanocrystal on the one hand and the polymer / oligomer on the other hand, gives a lot more flexibility with

regard to the choice of materials, because it is not necessary to change the well established preparation routes of the polymers or oligomers.

These ligands of the type X-Y-Z bear a function X with a strong affinity for the surface of the nanocrystals, a group called a "spacer" Y, which may be conjugated or unconjugated and a function Z, which allows the bond with the polymer / oligomer.

It stems from what precedes that the potential applications of nanocrystals require, firstly, an exchange of organic molecules at their surface by bifunctional ligands X-Y-Z, which enables a dispersion in water or the grafting to other molecules.

The type of bifunctional ligand used presently in most examples of the literature contain one or several thiol groups (-SH) as anchoring function X for the bond with the surface of the nanocrysta and one could in this respect refer to the articles of W. C. W. Chan et al., Science 281, p. 2016 - 2018 (1998), and of S. F. Wuister et al., Nano Lett. 3(4), p. 503 - 507 (2003).

The nanocrystals functionalised by the thiols in order to render them hydrosoluble are, for example, the subject of the patent application WO 00/17656 of the 30th March 2000.

However, the publication J. Am. Chem. Soc. 123(36), p. 8844 - 8850 (2001) shows that the CdSe nanocrystals with thiols at the surface are sensitive to the phenomenon of photo-oxidation. Under UV irradiation, the thiols detach from the surface, forming disulphides. Thus, the organic layer that protects the colloidal nanocrystal disappears, which

leads to its precipitation. This process is observed for all types of thiol ligands and a comparison of the stability shows that thiols bearing long alkyl chains are more stable than short chain thiols and aromatic thiols. This study also shows that the stability of the ligands with several thiol groups on the surface of the nanocrystals is not higher than that of monothiols. The phenomenon of photo-oxidation, which leads to a desorption of the thiol ligands, is not limited to the semi-conductor nanocrystals; gold nanocrystals are another important example because thiols are the ligands most often used for their functionalisation.

In conclusion, one can note that the thiol ligands presently used for the functionalisation of nanocrystals are not photostable, which considerably restricts the applications of the nanocrystals modified in this way. The problems particularly resides in the anchoring function (-SH), which does not provide a sufficiently stable bond with the surface of different types of nanocrystals.

Other documents concerning functionalised nanocrystals are the documents US - A - 5 990 479 (of the 23/11/99), the document US - B2 - 6 444 143 (of the 3/09/2002) and the document WO - A - 02/073155 (of the 19/09/2002).

The document US - A - 5 990 479 concerns luminescent semi-conductor nanocrystals that are linked to an affinity molecule by means of a linking agent.

The affinity molecule is capable of linking to a detectable substance, and the nanocrystal can then play the role of probe, particularly in biological

applications to detect the presence of said substance in a material.

The affinity molecule is chosen, for example, from among ligands and the linking agent is, for example, N-(3 - aminopropyl - 3 mercapto - benzamide) thiol.

The document US - B2 - 6 444 143 describes fluorescent nanocrystals soluble in water, preferably with a core / shell structure, which comprise an external layer comprising a compound having at least one linking group to anchor the compound to the surface of the nanocrystal and at least one hydroxyl group separated from the linking group by a region sufficiently hydrophobic to prevent charge transfers through it.

To prepare the nanocrystals, conventional ligands such as TOPO found at the surface of the nanocrystals are replaced by other ligand compounds that may be bidentate or tridentate ligands bearing several linking groups such as thiols; the compound can thus be a dithiol such as dihydrolipoic acid.

Dithiolate complexes are not cited in this document.

The document WO - A - 02/073155 also describes semi-conductor nanocrystals with a core / shell structure that are provided with an agent for solubilisation in water chosen in particular among the hydroxamates, or derivatives of hydroxamic acid; multidentate complexing agents; a bilayer consisting of a layer of TOPO fixed to the surface of the nanocrystal and a surfactant layer; a molecule containing several anchoring groups meeting the very general formula $(R^1)_a$

- $R^2 - [(R^3)_b (R^4)_c]_d$ in which R^1 may, among 18 possibilities, represent $-C(S)SH$, no specific example of a molecule of this type being mentioned.

No information concerning the stability of the bond of these molecules to the surface of the nanocrystals is given.

Moreover, the nanocrystals claimed in the document WO - A - 02/073155 are exclusively hydrosoluble nanocrystals; whereas, in the present invention, the ligands X-Y-Z (see below) confer to the nanocrystals specific properties, which are not limited to their hydrosolubility.

In addition, the nanocrystals claimed in the document WO - A - 02/073155 are exclusively semiconductor nanocrystals with a semi-conductor shell, whereas the present invention also concerns metallic nanocrystals, semi-conductor nanocrystals without a shell and nanocrystals with multiple shells.

It should be noted that in the latter two documents cited, the ligands that cover the nanocrystals necessarily have hydrophilic functions in order to render them soluble in water.

It is important to mention that there are a large number of applications of nanocrystals, especially outside of the field of biological marking, which does not require them to be hydrosoluble.

With regard to the study carried out above, it appears that there exists a need for functionalised nanocrystals that have an improved stability, particularly a colloidal stability, compared to nanocrystals functionalised by the ligands described in

the documents of the prior art and especially compared to nanocrystals functionalised by thiol ligands, which are the most widely used.

Furthermore, there exists, in a general manner, a need for nanocrystals that have a wide range of properties, which are luminescent or not luminescent, soluble in water or in other solvents and in which the structure, particularly the functionalisation, assures a wide range of properties.

In particular, there exists a need for nanocrystals functionalised by ligands that have improved photostability, particularly to ultraviolet. In the case of photoluminescent nanocrystals, there is a need for nanocrystals in which the photoluminescence properties are conserved for a long period.

Furthermore, such crystals with improved stability must be able to be prepared by a simple, reliable and trustworthy method that comprises a limited number of steps. In the same way, the ligands must be able to be prepared by a simple, reliable and flexible method that assures access to a wide variety of structures.

The aim of the invention is to provide nanocrystals that meet, among other things, the above-mentioned needs and satisfy the requirements and criteria cited above.

A further aim of the invention is to provide nanocrystals that do not have the drawbacks, defects, limitations and disadvantages of nanocrystals of the prior art and which resolve the problems posed by the nanocrystals of the prior art.

This aim, and others, are attained according to the invention by a nanocrystal comprising an inorganic core consisting of least one metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal, the external surface of said nanocrystal being provided with an organic coating layer, consisting of at least one ligand compound of formula (I):



in which

- X represents a 1,1-dithiolate or 1,1-diselenoate group that is linked by the two atoms of sulphur or selenium to an atom of metal of the external surface of said nanocrystal;

- Y represents a spacer group, such as a group capable of allowing a transfer of charge or an insulating group;

- Z is a group chosen from among groups capable of communicating specific properties to the nanocrystal.

The nanocrystals according to the invention differ fundamentally from the nanocrystals of the prior art by the fact that the organic coating layer with which the external surface of the nanocrystal is provided, which one may define as a layer of ligands, comprises specific compounds or ligands of formula (I), in which the group X, which assures the link of the ligand with the surface of the nanocrystal is, specifically, according to the invention, a 1,1-dithiolate or 1,1-diselenoate group.

These groups assure a strong bond with the surface of the nanocrystals, whether they are semi-conductors or metallic.

This bond is much stronger than with the ligands of the prior art and particularly thiol ligands, and multidentate ligands such as dithiols. The stability of the nanocrystals according to the invention is consequently considerably improved compared to stabilised nanocrystals functionalised by different ligands.

It appears that each ligand molecule (I) links preferably by the two atoms of sulphur or selenium of the group X on the same atom of metal at the surface of the nanocrystal, thus forming a ring with four atoms and acting as a bidentate chelate ligand.

That a bond with such force and such an improvement in the stability can be obtained with the specific dithiolate or diselenoate ligands according to the invention cannot in any way be foreseen by the prior art.

The nanocrystals of the invention meet all of the needs listed above and provide a solution to the problems of nanocrystals of the prior art and, in particular, nanocrystals in which the ligands are linked to the external surface of the nanocrystal by thiol or dithiol groups.

In other words, the principal advantages of the nanocrystals according to the invention are, among other things:

- very easy to prepare, for example through a simple substitution of the ligands already present at the surface of the nanocrystals by the ligands (I) characteristic of the invention, due to the high affinity of said ligands for the metal atoms;

- a high colloidal stability of the covered nanocrystals, coated by chelate ligands (I) thanks to their strong bond with the atoms of metal at the surface of the nanocrystals;

- a much improved resistance to photodegradation compared to the nanocrystals of the prior art;

- photoluminescence properties also preserved longer than with the nanocrystals of the prior art and in particular with the nanocrystals covered by thiol ligands, particularly in the case of core / shell nanocrystals.

The properties of the nanocrystals can easily be adapted and modified thanks to the great flexibility that exists in the choice of the spacer Y (which may be conjugated or non conjugated, contain or not heteroatoms, etc.) and the Z group. This flexibility particularly stems from the fact that the chelating ligand compounds (I) may be prepared by simple synthetic routes.

The function Z may thus make it possible to render the nanocrystals soluble in solvents of varied polarity such as hydrocarbons, alcohols, water and mixtures thereof. Moreover, the function Z may enable the link with other molecules such as biological molecules, conjugated polymers, etc.

Finally, it should be noted that the effects and advantages of the nanocrystals of the invention are not limited to semi-conductor nanocrystals A (II) / B (VI) but are also shown by other semi-conductors or other metals, whether these crystals are simple nanocrystals or core / shell nanocrystals.

Indeed, the advantages and effects of the nanocrystals of the invention are linked in an inherent manner to the specific nature of the ligand compounds (I) and not to the nature of the nanocrystal or its structure.

The nanocrystal provided with an organic coating layer consisting of ligands (I) according to the invention may be a fluorescent, photoluminescent nanocrystal.

The fluorescent, photoluminescent nanocrystal may have been subjected to an irradiation by a light, preferably an ultraviolet light.

In a surprising manner, the luminescent, photoluminescent crystals, which have been subjected to such light irradiation, preferably by an ultraviolet light, have an enhanced and improved fluorescence, photoluminescence efficiency and intensity, which is due to a photochemical process.

The invention further concerns a method for preparing nanocrystals as described above.

In a first embodiment, the method for preparing nanocrystals as described above comprises the following successive steps:

a) One prepares a solution, in a solvent, of nanocrystals having an inorganic core consisting of at least one metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal and that may optionally comprise one or several shell(s) surrounding said core, said shell(s) (each) consisting of a layer of a metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal, the external surface of

said nanocrystal being provided with an organic coating layer consisting of at least one first ligand compound different to the ligand compound of formula (I);

b) One adds to the solution of step a) ligand compounds of formula (I) soluble in the solvent of said solution of step a) in such a way that the ligand compounds of formula (I) are in excess in relation to the first ligand compounds different to the ligand compound of formula (I) with which the nanocrystals are provided;

c) One leaves the ligand compounds of formula (I) and the nanocrystals in contact, preferably under agitation, for sufficient time to achieve, at the surface of the nanocrystals, an essentially total exchange of the first ligand compounds by the ligand compounds of formula (I).

By excess, in step b), is generally meant that the molar ratio of the ligand compounds of formula (I) added to the first ligand compounds is, for example, from 5:1 to 15:1.

In general, in step b), the compounds of formula (I) are added to the solution of step a) in HS(S)C-Y-Z or HSe(Se)C-Y-Z acid form or in $\text{M}^{(+)}\text{S(S)C-Y-Z}^{(-)}$ or $\text{M}^{(+)}\text{Se(Se)C-Y-Z}^{(-)}$ salt form where $\text{M}^{(+)} = \text{Li}^{(+)}, \text{Na}^{(+)}, \text{K}^{(+)}, \text{Rb}^{(+)}, \text{Cs}^{(+)}, \text{NH}_4^{(+)}, \text{PH}_4^{(+)}$.

In general, the contact time in step c) is from 1 to 5 hours.

In general, the solvent is chosen from among chloroform, dichloromethane, toluene, heptane, another apolar or low polarity solvent, or mixtures thereof.

In a second embodiment, the method for preparing nanocrystals as described above comprises the following successive steps:

a) One prepares a solution in a first solvent of nanocrystals having an inorganic core consisting of at least one metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal and that may optionally comprise one or several shell(s) surrounding said core, said shell(s) (each) consisting of a layer of a metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal, the external surface of said nanocrystal being provided with an organic coating layer consisting of at least one first ligand compound different to the ligand compound of formula (I);

b) One adds to the solution of step a) a solution of ligand compounds of formula (I) in a second solvent, said ligand compounds of formula (I) not being soluble in said first solvent, from which one obtains a biphasic mixture comprising a first phase consisting of the solution of nanocrystals in the first solvent and a second phase consisting of the solution of ligand compounds of formula (I) in the second solvent;

c) One leaves said first and second phases in contact, preferably under agitation, for sufficient time so that the nanocrystals are essentially completely transferred into said second phase and that, at the surface of the nanocrystals, an essentially total exchange takes place of the first ligand compounds by the ligand compounds of formula (I).

In general, in step b), the compounds of formula (I) are added to the solution of step a) in HS(S)C-Y-Z

or $\text{HSe}(\text{Se})\text{C-Y-Z}$ acid form or in $\text{M}^{(+)}\text{S}(\text{S})\text{C-Y-Z}^{(-)}$ or $\text{M}^{(+)}\text{Se}(\text{Se})\text{C-Y-Z}^{(-)}$ salt form where $\text{M}^{(+)} = \text{Li}^{(+)}, \text{Na}^{(+)}, \text{K}^{(+)}, \text{Rb}^{(+)}, \text{Cs}^{(+)}, \text{NH}_4^{(+)}, \text{PH}_4^{(+)}$.

In general, the contact time in step c) is from 1 to 5 hours.

In general, the first solvent is chosen from among apolar solvents and low polarity solvents such as chloroform, dichloromethane, toluene, heptane, hexane and mixtures thereof.

In general, the second solvent is chosen from among polar solvents such as alcohols, such as methanol and ethanol, water and mixtures thereof.

The method of the invention both in its first embodiment and in its second embodiment has a limited number of simple steps, easy to implement, and allowing great flexibility in the choice of ligand(s) with which one wishes to be able to cover the nanocrystals.

The reagents used are also easily available and can easily be prepared by known reactions; thus a Grignard synthesis allows the preparation of ligands of the $\text{HS}(\text{S})\text{C-R-Z}$ dithio carboxylic acid type in a simple manner and with good yields (see Examples 3 and 4 below).

Most of the other types of ligands such as, for example, xanthanes, dithio carbamates, etc. may be prepared from alcohols, amines, phosphines, etc., which react with carbon disulphide (CS_2) in the presence of a base.

Both in its first embodiment and in its second embodiment, the method according to the invention may comprise at the end of step c) and in the case where

the nanocrystals are fluorescent, photoluminescent, an additional step during which the nanocrystals provided with an organic coating layer consisting of ligands (I) (said nanocrystals having been, if necessary, precipitated, separated, washed then dried) are subjected to an irradiation by a light, preferably an ultraviolet (UV) light.

In other words, the nanocrystals are subjected to an exposure to light, preferably ultraviolet light, for a given period, generally from one or several minutes to one or several hours, for example from one minute to 10 hours.

Said irradiation and exposure leads to a photochemical process that improves the fluorescence, photoluminescence efficiency.

The invention will become clearer on reading the detailed description that follows, given by way of illustration and in nowise limitative, this description being made in referring to the appended drawings, in which:

- figures 1A to 1F represent the ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) spectra of 4-methoxythiophenol (Fig. 1A), 4-dithiotoluic acid (Fig. 1B) and CdSe / ZnSe core / shell nanocrystals (with a diameter of around 6 nm) after the exchange reactions of the following ligands:

a) 1.5 ml of a solution of nanocrystals (3 mg/ml) + 20 mg of 4-methoxythiophenol (reaction time: 72 h) (Fig. 1C).

b) 1.5 ml of a solution of nanocrystals (3 mg/ml) + 20 mg of 4-dithiotoluic acid (reaction time: 1.5 h) (Fig. 1D).

solution a) + 20 mg of 4-dithiotoluic acid
(reaction time: 1 h) (Fig. 1E).

solution b) + 20 mg of 4-methoxythiophenol
(reaction time: 72 h) (Fig. 1F).

In all cases, the exchange is carried out at a temperature of 30°C and the nanocrystals are purified / dried as described in example 5 below and then redispersed in 1.5 ml of CDCl_3 .

- figures 2A to 2C are graphs showing the evolution of the absorption spectra of colloidal solutions of CdSe nanocrystals of diameter of around 4.5 nm, during a continuous irradiation at 365 nm. The Y axis represents the absorbancy (in arbitrary units a.u.) and the X axis represents the wavelength (in nm).

The surface of the nanocrystals is covered by different ligands:

- a) trioctyl phosphine oxide (TOPO) / trioctyl phosphine (TOP) (from the synthesis) (Fig. 2A);

- b) after exchange with 1-dodecanethiol (Fig. 2B);

- c) after exchange with 1-dithiotridecanoic acid (Fig. 2C).

- Figure 3 is a graph representing the evolution of the photoluminescence intensity of a sample of CdSe / ZnSe core / shell nanocrystals (according to the invention and prepared in accordance with example 5), dispersed in chloroform, as a function of the exposure time to a UV irradiation from a mercury vapour lamp (365 nm, 100 W) (example 9).

The Y axis represents the photoluminescence intensity I_{ph} (in arbitrary units a.u.) and the X axis represent the time (t) (in seconds).

DETAILED DESCRIPTION OF SPECIFIC EMBODIMENTS

The materials according to the invention are defined as being inorganic nanocrystals with an organic coating layer.

The inorganic nanocrystals generally consist of at least one metal and/or at least one semi-conductor compound.

The nanocrystals consist, for example, of at least one metal.

The metal may be any metal, but it is generally chosen from among transition metals, rare earth metals, metals of groups IIIA, IVA and VA of the periodic table of elements, and alloys thereof, and mixtures of said metals and alloys.

Preferably, the metal is chosen from among aluminium, copper, silver, gold, indium, iron, platinum, nickel, molybdenum, titanium, tungsten, antimony, palladium, zinc, tin, alloys thereof, and mixtures of said metals and alloys.

Preferably, the metal is gold.

The nanocrystals may consist of at least one semi-conductor compound. The semi-conductor compound may be a semi-conductor of formula AB in which A represents a metal or a non metal in oxidation state +II and B represents an element in oxidation state -II.

A is generally chosen from among Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb and mixtures thereof, and B is generally chosen from among O, S, Se, Te and mixtures thereof.

Examples of these compounds A (II) B (VI) are MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe and mixtures thereof.

The semi-conductor compound may also be a semi-conductor of formula CD (C (III) D (V)), in which C represents a metal or a non metal in oxidation state +III and D represents an element in oxidation state - III.

C is generally chosen from among Ga, In and mixtures thereof and D is chosen from among Sb, As, P, N and mixtures thereof.

Examples of these semi-conductor compounds of formula C (III) D (V) are GaAs, GaSb, GaN, InGaAs, InN, InGaN, InP, InAs, InSb and mixtures thereof.

It is also possible to use group IV semi-conductors such as silicon or germanium.

One may even use a mixture of AB, CD compounds and group IV semi-conductors.

In one embodiment of the invention, the inorganic nanocrystal has a core / shell structure, said core consisting of a nanocrystal as described above consisting of at least one metal and/or at least one semi-conductor compound whereas the shell(s) (each) consist(s) of a layer of a metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal.

The core has, for example, a diameter of 15 to 150 Å whereas the shell(s) has (have) a thickness of 3 to 30 Å.

When the nanocrystal does not comprise shell(s), it generally has a diameter of core as a diameter of 15 to 150 Å.

The organic coating layer generally has a thickness of 5 to 100 Å.

All combinations are possible for the materials forming the core on the one hand and the shell(s) on the other hand but, preferably, the core is in a first semi-conductor compound whereas the shell surrounding said core (case of a single shell) or the first shell containing the core in the case where the core is surrounded by several shells, is in a second semi-conductor compound different to the first semi-conductor compound (forming the core).

The first and second semi-conductor compounds are chosen from the semi-conductor compounds described above.

Preferably, the core is in a semi-conductor compound of type A (II) B (IV) described above, such as CdSe, whereas the shell surrounding the core or the first shell surrounding the core is in a second semi-conductor compound of type A (II) B (VI) different to the first semi-conductor compound, chosen for example from among ZnSe, ZnS or CdS.

In the case of multiple shells, two successive shells are generally in different semi-conductor compounds.

Thus, in the case of multiple shells, the materials forming the shells may be chosen from among all of the possible combinations cited above, for example said compounds may be chosen from among SnSe, CdS and ZnS. For example, one could have a first shell in ZnSe or in CdS and a second shell in ZnS.

According to the invention, the external inorganic nanocrystal layer is covered with an organic coating later consisting of specific ligands conforming to the general formula (I):

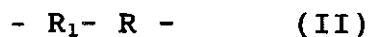


In a fundamental manner, according to the invention, as already mentioned above, the X group, which may also be called an anchoring group, is a 1,1-dithiolate group ($-C(S)S^-$) or a 1,1-diselenoate group ($-C(Se)Se^-$).

The main advantageous properties of the nanocrystals of the invention are due to this specific X group.

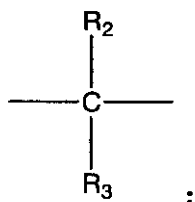
The Y group or spacer group may be chosen from among a wide variety of groups, which may allow a charge transfer or even be insulating.

Y generally corresponds to the following formula:



where R_1 represents:

- a single bond;
- a group



- where R_2 and R_3 represent independently a hydrogen, an alkyl radical, an aryl radical, an alkoxy radical, a halogen;

- A $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{---N---} \end{array}$ group, where R' represents a hydrogen, an alkyl radical, an aryl radical, an alkoxy radical, a halogen;

- A $\begin{array}{c} \text{R}' \\ | \\ \text{---P---} \end{array}$ group, where R' has the signification given above;

- A $\begin{array}{c} \text{---P---O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$ group, where R' has the signification given above;

- - O -;
- - S -;
- - Se -;

and R represents a linear or branched alkylene group having from 1 to 30 carbon atoms, preferably from 1 to 8; one or several carbon atoms of said alkylene group may optionally be replaced by one or several heteroatoms chosen from among O, N, S, P and Si; said alkylene group may optionally further comprise one or several double and/or triple bonds such as double

and/or triple carbon - carbon bonds; and said alkylene group may be optionally further substituted by one or several groups chosen from among the halogens, such as chlorine, bromine, iodine and fluorine, heterocyclic compounds, aryl, hydroxyl, alkoxy, amino, acyl, carboxamido radicals; =O; -CHO; -CO₂H; -SO₃H; -PO₃H₂; -PO₄H₂; -NHSO₃H, sulphonamide, monoalkylamino trialkyl ammonium or even a dialkylamino radical, in which the two alkyl groups can form, jointly with the nitrogen atom of said dialkyl (C₁ - C₄) amino group, to which they are bonded, a cyclic ring that may be optionally interrupted by one or several atoms of nitrogen, oxygen or sulphur, and the Z groups; or R represents a heterocyclic compound, an aryl radical, an aryl radical condensed on one or several other aryl rings and or alkyl and/or heterocyclic rings, a cycloalkyl radical, a cycloalkyl - alkyl radical, an alkyl - cycloalkyl radical, an arylalkyl radical, an alkylaryl radical, a heterocycloalkyl radical or a alkyl - heterocycloalkyl radical.

According to the invention, the term alkyl for the alkyl radicals and for groups containing an alkyl part, signifies, unless otherwise stated, a linear or branched carbon chain having from 1 to 30 carbon atoms, preferably from 1 to 8, that may optionally be borne and/or interrupted by one or several oxygen, sulphur, nitrogen, phosphorous or silicon atoms and that may optionally in addition be substituted by one or several groups chosen from among halogen atoms, such as chlorine, bromine, iodine and fluorine, heterocyclic compounds; aryl, hydroxyl, alkoxy, amino, acyl,

carboxamido radicals; =O; -CHO; -CO₂H; -SO₃H; -PO₃H₂; -PO₄H₂; -NHSO₃H, sulphonamide, monoalkylamino trialkyl ammonium; or even a dialkylamino radical, in which the two alkyl groups can form, jointly with the nitrogen atom of said dialkyl (C₁ - C₄) amino group, to which they are bonded, a cyclic ring that may be optionally interrupted by one or several atoms of nitrogen, oxygen or sulphur.

According to the invention, the term alkoxy used for the alkoxy radicals and for groups containing an alkoxy part, signifies, unless otherwise stated, an O-alkyl chain, the term alkyl having the signification given above. The alkoxy radicals of the alkoxy carbonyl groups have, preferably, from 1 to 4 carbon atoms. The acyl groups have, preferably, from 2 to 4 carbon atoms.

According to the invention, heterocyclic is taken to mean an aromatic or non aromatic ring containing 5, 6 or 7 summits, and from 1 to 3 heteroatoms chosen from among nitrogen, sulphur and oxygen atoms. These heterocyclics may be condensed on other heterocyclic compounds, or on other rings, particularly aromatic rings such as a phenyl group. Said heterocyclics may, in addition, be quarternised by an alkyl radical. The terms alkyl and alkoxy have the significations given above.

Among the heterocyclics, one may cite in particular by way of example the rings: thiophene, benzothiophene, furan, benzofuran, indole, indoline, carbazole, pyridine, dehydroquinoline, chromone, thiazole, isothiazole, imidazole, pyrazole, triazine, thiazine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, pyridine,

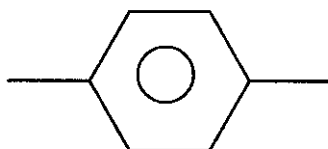
diazepine, oxazepine, benzotriazole, benzoxazole, benzimidazole, benzothiazole, morpholine, piperidine, piperazine, azetidine, pyrrolidine, aziridine.

According to the invention, cycloalkyl is taken to mean a radical having from 3 to 10, preferably from 4 to 8 C, and may optionally be substituted by one or several groups as defined above. Examples of cycloalkyl radicals are cyclobutyl, cyclopentyl and cyclohexyl.

According to the invention, aryl is taken to mean, unless otherwise stated, an aryl radical in C₆ to C₃₀ that may be optionally substituted by one or several alkyl radicals from 1 to 18 C; alkoxy; acyl; cyano; carboxamido; =O; -CHO; -CO₂H; -SO₃H; -PO₃H₂; -PO₄H₂; hydroxyl; amino; monoalkyl (C₁ - C₄) amino; or dialkyl (C₁ - C₄) amino; in which the two alkyl groups may form, jointly with the nitrogen atom of said dialkyl (C₁ - C₄) amino group, to which they are bonded, a ring that may optionally be interrupted by one or several nitrogen, oxygen or sulphur atoms. Preferably, the aryl group is a phenyl group or a naphthyl group that may be optionally substituted as shown above.

In addition, R₁, R₂ and R₃ may bear one or several other Z groups.

The preferred Y groups are alkylene chains - (CH₂)_n -, where n = 1 to 18, preferably n = 12, aromatic rings that may be optionally substituted, such as



and alkoxy chains - $[(\text{CH}_2)_m \text{O} (\text{CH}_2)_m]_n$ - where $m = 1$ to 4 and $n = 1$ to 6 .

Depending on its chemical structure, the Y group or spacer group may influence the electronic properties of the ligand X-Y-Z as well as the stability and the solubility of the nanocrystal covered by said ligands.

For example, a Y group consisting of an aromatic ring $-\text{C}_6\text{H}_4-$ may allow an electronic transfer through the ligand X-Y-Z, whereas a Y group consisting of a long alkyl chain such as $-\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ may prevent this electronic transfer. A polyether type Y chain such as $-(\text{CH}_2)_s - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_s -$ may increase the solubility of the nanocrystals in polar media compared to ligands where Y does not contain heteroatoms such as oxygen. Furthermore, depending on its chemical structure, the Y spacer may bear one or several identical or different Z functions.

The Z group may be any group, but it is generally chosen in order to obtain specific properties, such as for example a solubility of the nanocrystals in a specific solvent defined by a given polarity.

The Z group may therefore be chosen from among groups that allow the solubilisation of the nanocrystals in apolar solvents and/or in low polarity solvents, such as hydrocarbons: or instead the Z group may be chosen from among groups that allow the solubilisation of the nanocrystals in polar solvents such as water, alcohols or mixtures thereof.

The Z group, apart from the fact of allowing the solubility of the nanocrystals in solvents with a given

polarity, may further allow the nanocrystals to be linked to other molecules such as biological molecules, conjugated polymers or oligomers or others, and/or the Z group may even already contain conjugated polymers or oligomers or biological molecules.

In addition, the Z group may allow the link between the nanocrystals (in other words, the link between the nanocrystal and one or several other nanocrystals).

The Z group may thus be chosen from among groups that allow the nanocrystals to link with other molecules.

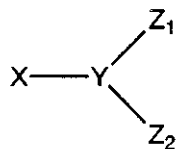
Advantageously, the Z group is chosen from among hydrophilic groups, particularly polar groups, such as hydroxyl groups, formyl groups, alkoxides, carboxylic acids, amines, polyethers, such as polyethyleneglycol, and charged groups such as carboxylate groups, sulphonates, phosphates, nitrates, ammonium salts and analogues.

Z may also be identical to X, thus allowing the link between nanocrystals.

Z may also be simply a hydrogen atom.

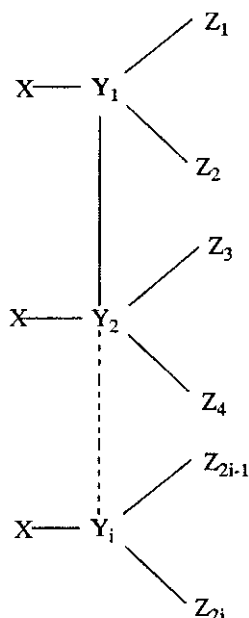
The preferred Z groups among all groups are as follows: hydroxyl (-OH) to allow a dispersion of the nanocrystals in polar solvents; formyl (-CHO) and carboxylic acid (-COOH) to allow the nanocrystals to link with other molecules.

Several identical or different Z groups may be present on the same ligand, which then has a formula of the type:



where Z_1 and Z_2 , identical or different, have the signification already given for Z .

Furthermore, several X groups may be present on the same ligand, which then has a formula of the type:



where Y_1 , Y_2 and Y_i , identical or different, and Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 , Z_{2i-1} , Z_{2i} , identical or different, have the signification already given above for Z and Y .

Furthermore, several ligands that differ by the Y and/or Z group(s) that they contain may be present on the same nanocrystal, which makes it possible to confer to said nanocrystal all of the desired properties and to adapt, in a "made to measure" manner, these properties as a function of the dissolution medium and the desired application.

Thus, one may introduce on the nanocrystal both ligands that assure the solubility of the nanocrystals in a given solvent and ligands that have functions allowing the link with other molecules, or instead even the same ligands may bear functions that assure the solubility in a given solvent and functions that allow the link with other molecules.

Thanks to the method for preparing the nanocrystals, it is very easy to control and adjust the number of functions of one category compared to another by changing the ratio of the two ligands during the functionalisation of the nanocrystals.

The nanocrystals according to the invention, provided with an organic coating layer consisting of the ligands (I) may be fluorescent, photoluminescent nanocrystals.

Those skilled in the art may easily chose the nature of the organic core, and/or the shell and/or the ligands (I) to ensure that the nanocrystal according to the invention is fluorescent, photoluminescent.

When the nanocrystals are fluorescent, luminescent, in other words when the desired application of the nanocrystals relies on their fluorescence, photoluminescence, they may be subjected to an irradiation by a light, preferably an ultraviolet light, which improves and enhances the fluorescence, photoluminescence efficiency and intensity, due to a photochemical process.

The method for preparing the nanocrystals according to the invention will now be described.

In a first step, one prepares an inorganic nanocrystal with a simple "core" structure or even a "core / shell" structure to the surface of which is then fixed the coating layer of organic ligands according to the invention.

Any known method may be used to synthesise the nanocrystals.

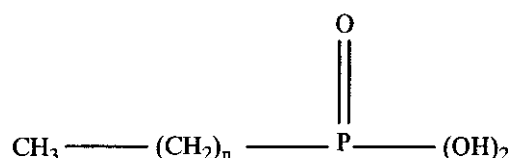
However a preferred process is that described in the document FR - A - 2 838 241 already mentioned above and which allows the preparation of semi-conductor nanocrystals of formula AB where A is a metal or a non metal in oxidation state +II and B represents a chemical elements in oxidation state -II.

In this method, in order to synthesise the AB semi-conductor nanocrystals, one begins by reacting an oxide of A with a powder of B.

One chooses, as a specific reagent, an oxide of A such as CdO, or HgO, because this type of oxide reagent, for example CdO, is less reactive and easier to use than dialkyl metal compounds, for example, such as the dialkyl cadmium compounds widely used in other methods.

It is normally necessary to complex the oxide of A, such as CdO, with an alkyl phosphonic acid.

Various high boiling point alkyl phosphonic acids may, in principle, be used as complexing agents; such acids correspond, for example, to the following formula:



where n is a whole number from 5 to 15.

The preferred complexing agent is dodecyl phosphonic acid (DDPA).

The powder of B is the second specific reagent of this method. It may be, preferably, a powder of Se, of Te, or of S, Se being preferred. This reagent is normally dissolved in trialkyl phosphine, in which the alkyl group has from 4 to 12 carbon atoms, the preferred trialkyl phosphine being trioctyl phosphine. The concentration of the powder of B in the trialkyl phosphine is normally from 0.1 M to 0.5 M.

The reaction takes place according to this method in a specific solvent consisting of a mixture of at least one trialkyl phosphine oxide and at least one primary alkyl amine.

The primary alkyl amine is generally chosen from among long chain primary amines, in other words comprising from 6 to 24, preferably 14 to 24, carbon atoms, and with a high boiling point; the amine again preferred is hexadecyl amine (HDA).

The trialkyl phosphine oxide is generally chosen from among trialkyl phosphine oxides in which the alkyl group comprises from 4 to 12 carbon atoms, trioctyl phosphine oxide (TOPO) being preferred.

It has been observed that the relative molar concentration of each of the compounds entering the solvent mixture influences the growth kinetics and size distribution of the nanocrystals, and therefore the mixture generally comprises 50 to 90% in moles of alkyl amine, for example HDA.

The preferred molar concentration is from 60 to 80% in moles of alkyl amine, for example HDA.

During a typical implementation of this method, the solvent mixture, for example TOPO / HDA and the oxide, for example CdO, are heated in a flask above the melting temperature of the solvents, this temperature is therefore generally above 60°C, preferably from 150 to 250°C.

The complexing agent, such as DDPA, is then added, then the temperature is raised to around 260 - 300°C. During this heating, the powder of oxide, such as CdO, dissolves and a colourless and transparent solution, in the case of CdO, is formed.

The temperature of the complexation reaction depends to a large extent on the relative quantities of the two compounds forming the solvent, for example HDA and TOPO, and decreases when the relative concentration in trialkyl phosphine oxide, for example in TOPO, increases.

The solution of B, for example Se, in the trialkyl phosphine, for example TOP, is prepared separately at ambient temperature, then very rapidly injected into the flask. The temperature of the reactive mixture in the flask during the injection is of crucial

importance. It must, preferably, be between 240 and 300° C.

It should be pointed out here that the temperature of the reactive medium influences to a very large extent the nucleation and growth of the nanocrystals. In general, for similar reaction times, smaller nanocrystals are formed at low temperatures. For a given temperature, the final size of the nanocrystals is determined by the reaction time.

The reaction time is, for example, from 2 to 90 minutes.

The reaction may be stopped at any time, by cooling the reaction mixture in order to obtain a sample of nanocrystal of desired size. The nanocrystals are then precipitated by adding an appropriate mixture, for example of methanol and n-butanol, then separated, for example, by centrifugation and purified.

It should be added that the method described above assures a better quality of core nanocrystals than other methods.

This is due to a very narrow size distribution, which is an important advantage of this method. In the methods of the prior art, a step - expensive in material - of sorting the nanocrystals into fractions of given size must be used to obtain samples in which the size distribution width is as narrow as that procured directly by the method of the invention, namely less than 5%.

The method described in the document FR - A - 2 838 241 has the advantage of not comprising a step of sorting the nanocrystals into given size fractions

(fractionation) and is considerably simpler than other methods.

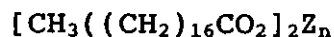
At the end of the preparation of the semiconductor nanocrystals, one may carry out on said nanocrystals the synthesis and growth of a shell that is, for example, in ZnSe.

The core / shell pair (CdSe / ZnSe) constitutes, according to this document, one of the best choices, or even the best choice possible for the A (II) B (VI) compounds.

Two types of zinc precursors may be chosen for the preparation of a shell in ZnSe: zinc oxide (ZnO) and a zinc carboxylate of general formula:



Where R_a represents an aliphatic alkyl group with 1 to 24 carbon atoms, the preferred zinc carboxylate is the zinc stearate of formula:



The advantage linked to their use stems, in particular, from the fact that they are industrially produced compounds, inexpensive, and a lot easier to handle than dialkyl zinc compounds.

In the case of ZnO, the complexation by an alkyl phosphonic acid, already described above, is required, as for the preparation of the core from, for example, CdO.

ZnO is complexed, for example, by dodecyl phosphonic acid (DDPA) in trialkyl phosphine oxide, for example TOPO between 350 and 360°C.

The resulting colourless solution is diluted to a concentration of 0.1 M to 0.5 M, for example at around 60°C in a small amount of toluene or any other solvent, for example, allowing the improvement of its rheological properties.

The use of a zinc carboxylate, such as zinc stearate, is even more simple, since the product is simple diluted in an appropriate solvent, such as toluene, with a complexation step.

The source of selenium is the same as for the preparation of the core: selenium powder dissolved in a trialkyl phosphine, preferably in TOP. This solution is mixed at ambient temperature with the solution containing the source of zinc (oxide or carboxylate). Moreover, the resulting mixture may easily be injected by means of a syringe into the flask where the synthesis is carried out.

For the growth of the shell, the injection takes place in a solvent consisting of a mixture of at least one trialkyl phosphine oxide and at least one primary alkyl amine, the preferred mixture consisting of a mixture of TOPO and HDA. The mixture of solvents, for example TOPO / HDA, contains a dispersion of core nanocrystals, for example in CdSe.

The temperature of this mixture is of primary importance. If too low, no crystalline growth reaction of ZnSe occurs. On the other hand, if said temperature is too high, crystalline nuclei of ZnSe form and

nanocrystals of ZnSe appear instead of the epitaxial growth of ZnSe on the cores, for example in CdSe. Moreover, a too high temperature may lead to a widening of the size distribution of the nanocrystals, for example in CdSe, due to an exchange of materials between the nanocrystals through dissolution followed by redeposition. In this context, the use of a trialkyl phosphine oxide / primary alkyl amine solvent mixture, for example TOPO / HDA, with a high level of HDA, namely 50 to 80% in moles, plays a crucial role. The HDA is less strongly linked to the Zn than the TOPO, thus allowing the formation of the shell at lower temperatures. Moreover, thanks to the lower steric hindrance, the HDA assures better chemical passivation of the surface than TOPO (or TOPSe), in particular for the largest sizes of core / shell systems, with the lowest curved surface.

However, an alkyl amine, such as pure HDA, is not a solvent suitable for the growth of the shell.

The best results are therefore obtained with a solvent mixture consisting of, preferably, from 60 to 80% alkyl amine, preferably HDA, i.e. 40 to 20% of trialkyl phosphine oxide (TOPO), in molar fractions.

The presence of the HDA on the surface of the shell may be determined quantitatively by measuring the ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) spectra of the nanocrystals, for example, CdSe / ZnSe prepared by the method of the invention, thanks to the peak due to the $\alpha\text{-CH}_2$ protons in the alkyl chain of the HDA.

Finally, the choice of temperature depends on the size of the core nanocrystals, for example in CdSe,

used for the synthesis. In the immense majority of cases, the temperature is in the range 170 - 210°C, the highest values being used for the largest core nanocrystals. Since the formation of the ZnSe nuclei is facilitated by a high concentration of zinc and selenium precursors, the injection of their solution should, preferably, be extremely slow, with a constant speed, for example from 3 to 10 ml per hour for a total volume of 5 ml to be injected.

One preferably uses, for this purpose, a commercial automated syringe driver type of microinjection system.

When the addition of the ZnSe precursors is completed, the reaction medium is maintained at the synthesis temperature for a given time, for example from one to two hours, to allow the "annealing" of the shells and to improve their crystalline quality. This mixture is then chilled, for example, to 60°C.

The steps of precipitation by a mixture, for example of methanol / n-butanol, separation and purification are then carried out in exactly the same way as for the preparation of the core nanocrystals.

The mid-height width of the emission band for the core nanocrystals, for example in CdSe, as for the core / shell, for example CdSe / ZnSe, is extremely narrow, typically 25 to 30 nm, as synthesised, without any size sorting procedure.

The fluorescence quantum efficiency at ambient temperature of the A (II) B (IV) semi-conductor core / shell nanocrystals thus prepared is very high. It exceeds 60% or even, in certain cases, 80%.

On completion of this method, one obtains nanocrystals comprising a core that may be surrounded by a shell, said core consisting of a semi-conductor nanocrystal of formula AB in which A represents a metal or a non metal in oxidation state +II (Cd, Hg) and B represents a chemical element, such as a metal or non metal, in oxidation state -II (Se, S, Te) and the shell consists, for example, of a layer of ZnSe, the surface of the nanocrystals being provided with an organic passivation layer consisting of at least one primary amine such as hexadecyl amine (HDA) associated with at least one phosphine oxide compound such as trioctyl phosphine oxide (TOPO) and/or phosphine selenide such as trioctyl phosphine selenide (TOPSe).

The inorganic nanocrystal obtained at the end of the first step generally comprises, due to the very method of preparation used to prepare it, an organic coating layer consisting of ligands that are different to the specific ligands of formula (I) according to the invention.

The ligands are generally chosen from among phosphine oxides such as trialkyl phosphine oxide, in which the alkyl group comprises from 4 to 12 carbon atoms, such as trioctyl phosphine oxide (TOPO), phosphine selenides such as trialkyl phosphine selenides, in which the alkyl group comprises from 4 to 12 carbon atoms, such as trioctyl phosphine selenide (TOPSe); trialkyl phosphines such as trialkyl phosphines in which the alkyl group comprises from 4 to 12 carbon atoms such as trioctyl phosphine (TOP); primary amines such as alkyl amines in which the alkyl

group comprises from 6 to 24 carbon atoms such as hexadecyl amine (HDA); and carboxylic acids such as stearic acid; and mixtures thereof.

In a second step, in order to prepare the nanocrystal according to the invention, one places in solution the nanocrystals prepared above and which have on their external surface a coating layer consisting of one or several ligands different to the ligands of formula (I) specific to the nanocrystals according to the invention, in a solvent.

In a first embodiment of the second step, the ligands (I) in the acid HS(S)C-Y-Z or HSe(Se)C-Y-Z form, according to the invention, are soluble in the same solvent as that used to prepare the solution of nanocrystals described above (solution of nanocrystals known as "before the exchange"), for example chloroform, dichloromethane, toluene, heptane, another apolar solvent or a low polarity solvent, or mixtures thereof.

It should be noted that throughout the description, we have used the term "ligand" to designate indiscriminately the organic molecule fixed to the external surface of the nanocrystal, which is a dithiolate or a diselenoate, and the corresponding organic molecule in solution that is then found in the dithio carboxylic acid or diseleno carboxylic acid form.

The exchange of molecules at the surface of the nanocrystals by these new dithiolate or diselenoate ligands according to the invention of formula (I) is simply carried out by adding the new ligands of formula

(I) to the solution of nanocrystals from the first step, in such a way as to obtain in the solution an excess (namely a molar ratio of from 5:1 to 15:1, for example) of these new ligands (I) compared to the ligands present on the nanocrystals.

One obtains a complete and total exchange of the ligands initially present by the ligands (I) in a time generally of from 1 to 5 hours under agitation at ambient temperature (25 - 30°C).

Generally, one then precipitates the nanocrystals provided with an organic coating layer consisting of the ligands (I) by adding to the solution of nanocrystals a solvent or a mixture of solvents with a different polarity. These solvents are generally chosen from among methanol, ethanol, propanol, butanol or other polar solvents.

If desired, optionally, the nanocrystals may then generally be separated, for example by filtration, then they are generally washed, rinsed from 1 to 4 times with the same solvent that was used in the precipitation. The nanocrystals are then generally dried, for example for a time from 1 to 5 hours, preferably under vacuum, at a temperature from 20 to 60°C.

A second embodiment of the second step is used in particular in cases where the new ligands are not soluble in solvents that are too polar to disperse the nanocrystals such as alcohols such as methanol, ethanol, etc. or water or mixtures thereof.

This is particularly the case in using ligands (I) in the form of salts of formula $M^{(+)}S(S)C-Y-Z^{(-)}$ or

$M^{(+)}Se(Se)C-Y-Z^{(-)}$ where $M^{(+)}$ is generally chosen from among $Li^{(+)}$, $Na^{(+)}$, $K^{(+)}$, $Rb^{(+)}$, $Cs^{(+)}$, $NH_4^{(+)}$ and $PH_4^{(+)}$.

One then carries out a heterogeneous biphasic exchange in which the phase of nanocrystals (with the "old" ligands) in a solvent, preferably apolar, such as chloroform and the phase of the new ligand (I) (in a polar solvent such as methanol or water) are brought into intimate contact, preferably under vigorous agitation, up to the complete transfer of the nanocrystals into the polar phase.

Generally, one may precipitate, one may separate, one may wash and one may dry the nanocrystals covered in ligands (I) in the same way as in the first embodiment. But the solvent used for the precipitation and rinsing and washing is, in this case, an apolar solvent chosen for example from among heptane, hexane or toluene solvents.

At the end of step c), in both the first embodiment and in the second embodiment, the nanocrystals provided with an organic coating layer consisting of ligands (I), which may be precipitated, separated, washed then dried, are subjected to an irradiation by a light, preferably an ultraviolet light, for example an UV light with a wavelength of 365 nm.

This irradiation is carried out in the case where the nanocrystals provided with an organic coating layer consisting of the ligands (I) are fluorescent, photoluminescent nanocrystals.

In other words, in the case where one uses fluorescent, photoluminescent nanocrystals, said

nanocrystals may be, following step c) and, if desired, after the precipitation, separation, washing (rinsing) and drying steps, subjected to a photochemical treatment in order to increase and improve the efficiency and the intensity of the fluorescence, photoluminescence. Said irradiation is preferably carried out by dispersing the nanocrystals provided with an organic coating layer consisting of the ligands (I) in an appropriate solvent, and by exposing the nanocrystals to an irradiation of light, preferably to ultraviolet light.

Said solvent used for the dispersion may be chosen from among apolar solvents and solvents of low polarity such as chloroform, dichloromethane, toluene, heptane, hexane, and mixtures thereof: or among polar solvents such as alcohols, water and mixtures thereof.

The irradiation time necessary to obtain a maximum fluorescence of the sample may extend from one or several minutes to one or several hours, for example 10 hours and, in particular, 1 hour.

This irradiation time may vary depending on the experimental conditions such as the specifications of the light source, the distance between the source and the sample of nanocrystals, the concentration of the sample (when a dispersion of nanocrystals in a solvent is irradiated); said time may be determined by photoluminescence spectroscopy.

More precisely, the time, the duration of the irradiation, particularly by UV light, is generally from 1 minute to 10 hours, preferably from 10 minutes

to 200 minutes, even more preferably from 50 to 100 minutes, for example 60 minutes.

By way of illustration, one places the sample of nanocrystals, preferably in suspension in a solvent such as chloroform, in a quartz bowl at a distance of 3 to 5 cm from a 100 W mercury lamp that emits at 365 nm; and one exposes the sample to an irradiation for one hour (cf. Fig. 3).

The invention will now be described in reference to the following examples, given by way of illustration and in nowise limitative.

Examples

All handling of air sensitive materials were carried out using a standard technical (or Schlenk type) vacuum manifold or a glove box under argon.

All of the products came from ALDRICH. Calcium oxide (purity 0.999), zinc oxide (purity 0.999), selenium powder (purity 0.99999), zinc stearate (purity 0.95), magnesium (purity 0.9998), 1-bromododecane (purity 0.97), 4-bromotoluene (purity 0.98), carbon disulphide (purity 0.999), 1-dodecanethiol (purity 0.985), 4-methoxythiophenol (purity 0.97) and toluene, THF, methanol and anhydrous n-butanol were used as found: the trioctyl phosphine (TOP, purity 0.9), trioctyl phosphine oxide (TOPO, purity 0.9) and hexadecyl amine (HDA, purity 0.9) were purified by distillation.

Since dodecyl phosphonic acid (DDPA) is not commercially available, it was synthesised by following the method published in Method. Org. Chem. 12/1, pages 352 - 353, 435 (1963). The product was identified by NMR spectroscopy of the ^1H , ^{13}C and ^{31}P nuclei.

Optical characterisation: the UV - visible absorption spectra were measured on a HEWLETT-PACKARD® 8 452A spectrophotometer, the photoluminescence spectra were acquired with a CCD camera coupled to a JOBIN-YVON® HR 460 monochromator with a resolution of 0.1 nm, the excitation wavelength (365 nm) being emitted by a high-pass filter (cut at 400 nm).

For these spectroscopic measurements, the colloidal solutions of nanocrystals diluted in toluene were placed in quartz bowls of optical path 1 mm.

The NMR spectra were carried out under the following conditions: BRUKER® AC 200, 200 MHz.

Example 1

In this example, we describe the preparation of core CdSe nanocrystals covered with TOPO / TOP.

These crystals will then be used in the preparation of CdSe / ZnSe core / shell nanocrystals.

51.4 mg of CdO (0.4 mmol) were placed in a double necked flask under a constant flow of purified argon. Then, 0.15 ml of TOPO and 2.85 of HDA were added, forming the solvent mixture with a molar fraction of 80% of HDA. The vessel was then heated to 200°C, under magnetic agitation. At this point, 230 µl of DDPA (0.8 mmol) were added and the temperature increased to

around 270°C for one hour. The complexation reaction - namely the reaction of cadmium oxide with DDPA to give the calcium phosphate - takes place during this time and reveals itself through the formation of a colourless liquid. Then, the temperature was lowered to 250°C and stabilised.

A solution of selenium of concentration 0.2 mol/l was then prepared separately, at ambient temperature, by dissolving 157.9 mg (2 mmol) of Se powder in 10 ml of TOP. 2.5 ml of this solution were then rapidly injected into the flask containing the Cd precursor solution, still under vigorous agitation. 100 µl quantities were regularly sampled from the reaction medium, in such a way as to monitor the nanocrystal growth process. The narrowest size distribution was obtained when the reaction was stopped in the interval between 3 and 30 minutes after the injection, the average diameter of the nanocrystals ranging from 3.2 nm (for 3 minutes reaction) to 4.6 nm (30 minutes). The reaction medium was cooled to around 60°C when the desired size was reached. The core nanocrystals were then precipitated by adding a mixture of 10 ml of methanol and 1 ml of n-butanol. They were then separated from the excess liquid by centrifugation, washed in methanol and dried by a flow of argon. The nanocrystals may be returned to solution in various organic solvents such as toluene, chloroform, alkanes, ethers, etc. to carry out the measurements on their optical properties.

The absorption and photoluminescence spectra of the series of samples taken during the reaction

described above allowed a certain number of conclusions to be drawn.

The absorption spectra showed, in addition to the excitonic peak, events characteristic of the highest energy excited states. The photoluminescence peak had a low mid-height width, namely between 25 and 29 nm, which indicates, without any dispute, that the size distribution of the prepared nanocrystals is very narrow. This is confirmed by the determination of the size distribution carried out by MET: the maximum deviation in relation to the mean is less than 5%, without having the need for any size sorting process.

The MET image, obtained with an acceleration voltage of 300 kV on a JEOL 3010 electron microscope, on CdSe nanocrystals sampled after 10 minutes during the above reaction show that their size distribution is sufficiently narrow, thanks to the method according to the invention, to allow their "crystallisation" on a super three-dimensional network.

Example 2

In this example, we describe the preparation of CdSe / ZnSe core / shell nanocrystals, covered by TOPO / TOP / HDA with zinc stearate as zinc source.

In a flask, a solution of zinc stearate (ZnSt_2) of concentration 0.2 mol/l was prepared by mixing 632.3 mg of zinc stearate (ZnSt_2) (1 mmol) with 5 ml of toluene and moderate heating.

2.5 ml of this dispersion, which remained cloudy, were mixed at ambient temperature with the same volume

of a solution of Se in TOP of concentration 0.2 mol/l, prepared as in example 1. The whole of this mixture was placed in a syringe.

In the flask intended for the synthesis, around 20 mg of core nanocrystals of average diameter 3.6 nm and with a size dispersion of less than 5%, prepared as described in example 1, were dispersed in a solvent mixture consisting of 2.0 ml of TOPO and 2.0 ml of HDA (i.e. a molar ratio of around 2 to 3). This mixture was then heated to 190°C. As soon as the temperature was stabilised, the solution containing the ZnSt₂ / Se mixture was slowly injected into the flask using a syringe driver at a rate of 5 ml/h, while the contents of the flask were vigorously agitated. The growth of the shell was monitored by regular sampling, as described in example 1. When the injection of the ZnSt₂ / Se mixture was complete, the flask was left at 190°C for 90 minutes, in order to "anneal" the nanocrystals, to eliminate stacking defects in the shell and at the core / shell interface. The synthesis was completed by cooling the flask to 60°C. The resulting nanocrystals were precipitated and purified using the method described in example 1. They were returned to solution in an organic solvent for the determination of their optical properties (cf. example 1).

Example 3

In this example, we describe the synthesis of - dithiotridecanoic acid.

In a flask (three necked) under an inert blanket, were placed 5 equivalents of magnesium (0.1 mol / 2.44 g) covered with 10 ml of anhydrous THF. 1 equivalent of bromododecane (0.02 mol / 5.01 g) dissolved in 20 ml of anhydrous THF was then added drop by drop. Once complete, the mixture was heated to 60°C for 2 hours. A grey suspension was obtained.

In a glove box, a flask (two necked) was prepared with 3 equivalents of carbon disulphide (0.06 mol/4.56 g) in 10 ml of THF and, outside the glove box, this mixture was cooled to -5°C. Under an inert blanket, the grey suspension prepared previously was added drop by drop. The resulting mixture turned yellow, then orange. The temperature was then raised to ambient temperature and left under agitation for 12 hours.

The reaction mixture was hydrolysed with 40 ml of a diethyl ether / water mixture (1:1). The organic phase became yellow-orange, the aqueous phase yellow. It was acidified with 15 ml of HCl (0.2M): the aqueous phase became colourless, since the product in the acid form passed into the organic phase. In order to optimise the yield, the aqueous phase was extracted several times with ether (pH = 7). The organic phases were added together and extracted with water (100 ml), dried over MgSO_4 and concentrated in a rotary evaporator. 3.46 g (70%) of a bright yellow, partially crystallised oil was recovered. The product was identified by NMR spectroscopy of the ^1H and ^{13}C nuclei and by elementary analysis.

Example 4

In this example, we describe the synthesis of 4-dithio toluic acid.

In a flask (three necked) under an inert blanket, were placed 5 equivalents of magnesium (0.05 mol/1.21 g) covered with 10 ml of anhydrous THF. 1 equivalent of 4-bromotoluene (0.01 mol/1.71 g) dissolved in 15 ml of anhydrous THF was then added drop by drop. After several drops, reflux began and the solution became cloudy. The mixture was then heated to 60°C for 2 hours. The solution became dark brown.

In a glove box, a flask (two necked) was prepared with 3 equivalents of carbon disulphide (0.03 mol/2.34 g) in 10 ml of THF and, outside the glove box, this mixture was cooled to -5°C. Under an inert blanket, the brown suspension prepared previously was added drop by drop. After several drops, the solution became yellow, then dark red. The temperature was then raised to ambient temperature and left under agitation for 12 hours.

The reaction mixture was hydrolysed with 40 ml of a diethyl ether / water mixture (1:1). The organic phase became yellow-orange. In order to purify it, the aqueous phase was extracted with ether (150 ml) and the organic phases added together containing the secondary products were discarded. Then, the aqueous phase was acidified with 25 ml of HCl (0.2M) and extracted with ether: the organic phase became dark violet. The acidification and extraction were continued until the phase became colourless (25 ml 0.2 M HCl, 200 ml

ether). The organic phases were added together and extracted with water (100 ml). After drying over MgSO_4 , the organic phases were concentrated in a rotary evaporator. 720 mg (43%) of a violet, partially solidified oil was recovered. The product was identified by NMR spectroscopy of the ^1H (see Fig. 1B) and ^{13}C nuclei and by elementary analysis.

Example 5

In this example, we describe the preparation of nanocrystals according to the invention coated with dithiolate type ligands.

The nanocrystals of CdSe or CdSe / ZnSe, prepared as described in examples 1 and 2, were redispersed in anhydrous chloroform with a concentration of around 3 mg/ml. For the exchange of ligands, 20 mg of dithio carboxylic acid, either 1-dithiotridecanoic acid or 4-dithiotoluic acid, in a microtube containing 1.5 ml of the solution of nanocrystals with the "old" ligands. This was left under agitation for 2 hours at 30°C to ensure a complete exchange of the old ligands by the new ligands according to the invention. The nanocrystals covered by dithiolate were then precipitated with 3 ml of methanol and washed several times with the same solvent in order to remove the excess of 1-dithiotridecanoic or 4-dithiotoluic acid, and the ligands desorbed from the surface. The nanocrystals were dried in a vacuum manifold and redispersed in chloroform or CDCl_3 . The exchange may be

characterised by standard analysis techniques such as NMR, UV-visible or IR.

Example 6

In this example we describe the preparation of nanocrystals coated by thiol type ligands.

The same method as that used for the preparation of the nanocrystals coated with dithiolate type ligands (see example 5) may be applied to carry out the exchange with thiol type ligands that are 4-methoxythiophenol ($Z-Y-SH$ where $Y = C_6H_4$ and $Z = OCH_3$) and dodecanethiol ($Z-Y-SH$ where $Y = (CH_2)_{12}$ and $Z = H$).

However, the reaction time must be increased (up to at least 72 hours) in order to obtain a virtually complete exchange.

Example 7

In this example, we compare the affinity of dodecanethiol and tridecane dithiolate ligands for the surface of the nanocrystals.

In order to study the stability of the nanocrystals with a thiol or dithiolate type ligand vis-à-vis the ligand bearing the other anchoring function, the nanocrystals prepared in examples 5 and 6 were redissolved in $CHCl_3$ and the complementary ligand was added in excess.

In this example, the 4-dithiotoluic acid prepared in example 4 was used because the aromatic protons enable a simple detection of the level of exchange in

the ^1H NMR spectra (see NMR spectrum of 4-dithiotoluic acid in Fig. 1B), thanks to the high displacement of their chemical shift compared to the alkyl chain protons in TOPO, TOP and HDA.

The thiol chosen for the comparison was 4-methoxythiophenol since it allows a clear distinction from 4-dithiotoluic acid in the NMR spectra due to the methoxy function (see NMR spectrum of 4-methoxythiophenol in Fig. 1A). The purification was carried out in the same way as before.

The ^1H NMR spectra show that the thiol type ligand (namely the 4-methoxythiophenol) was completely replaced after 1 hour by the dithiolate type ligand (namely dithio toluic acid) (see figures 1A to 1F). In the opposite case, even after 72 hours, around 5 - 10% of the dithiolate type ligand remained at the surface of the nanocrystals. This clearly shows that the bond formed during the exchange reaction is more stable in the case of the dithiolate type ligand compared to the thiol.

In a detailed manner, in figures 1A to 1F, the greater affinity of the new dithiolate ligands for the surface of the nanocrystals compared to the thiol ligands of the prior art is demonstrated by NMR spectroscopy.

As described above, initially the ligands at the surface of the CdSe / ZnSe core / shell nanocrystals were replaced by 4-methoxythiophenol (Z-Y-SH thiol type ligand, where $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_4$ and $\text{Z} = \text{OCH}_3$; spectrum in Fig. 1C) (Example 6).

Another sample from the same batch of nanocrystals was treated with 4-dithiotoluic acid (Z-Y-C(S)SH dithiolate type, where Y = C₆H₄ and Z = CH₃; spectrum in Fig. 1D) (Example 5). Despite the much longer reaction time for the exchange with 4-methoxythiophenol compared to 4-dithiotoluic acid (70 h compared to 1.5 h), the replacement of the initial ligands (trioctyl phosphine oxide, trioctyl phosphine, hexadecyl amine) was not total. The important peaks in the NMR spectrum between 0.8 ppm and 1.8 ppm, due to the protons in the alkyl chains of these ligands, provide the proof. One also observes a disappearance of the peak of the -SH function (δ = 6.62 ppm) in the spectrum in Fig. 1D, which shows the deprotonation of 4-dithiotoluic acid during the bonding with the surface of the nanocrystal.

For the remainder, as already described, an excess of additional ligand was added to each of the two samples (see Example 7). The thiols were quickly replaced (after one hour) by dithiolate type ligands, as shown in particular by the absence of the proton peak of the methoxy group (δ = 3.7 ppm) in the NMR spectrum in Fig. 1E. In the opposite case, the exchange of ligands cannot be detected after 1 h and, even after a reaction time of 72 h, dithiolate type ligands remained on the surface of the nanocrystals, visible in particular thanks to the protons of the methyl group (δ = 2.3 ppm) in the NMR spectrum in Fig. 1F.

Example 8

In this example, photodegradation experiments were carried out to show the better stability under light beams of the nanocrystals covered by dithiolate type ligands (according to the invention) compared to nanocrystals covered by thiols.

For these experiments, the samples were in chloroform solution and had the same optical densities (0.1 - 0.5 of the excitonic peak) and therefore of identical concentration. They were placed in quartz bowls and continuously irradiated by a mercury vapour lamp (irradiation wavelengths 365 or 254 nm). The desorption of the ligands at the surface of the nanocrystals reduces their colloidal stability and leads to their precipitation. This was visible in the UV - visible absorption spectra, which were regularly recorded. The faster the signal decreases, the less stable the nanocrystals. The photodegradation was also visible by a shift of the excitonic peak towards the blue, which signifies a reduction in the average size of the crystals. A thiol with a long chain alkyl, 1-dodecanethiol, was chosen because it was this type of ligand that was the most resistant in the photodegradation experiments carried out by Aldana et al. (J. Am. Chem. Soc. 123(36), p. 8844 - 8850 (2001)). This ligand was compared to the 1-dithiotridecanoic acid prepared according to Example 3. Thus, the only difference between the two ligands X-Y-Z is the anchoring function X (thiol or dithiolate), whereas the Y - Z chemical groups are identical (C₁₂H₂₅).

Figure 2A shows the spectra obtained for the samples of CdSe nanocrystals before the exchange of ligands at their surface, hereafter called basic crystals. After 33 h of irradiation at 365 nm, practically all of the nanocrystals were precipitated and the excitonic peak at around 570 nm was no longer visible in the spectrum. The ligands at the surface of the CdSe nanocrystals were exchanged by 1-dodecanethiol, as described in Example 6; NMR spectroscopy was used to ensure the exchange was complete. Under irradiation at 365 nm, the photodegradation time remained approximately the same: after 50 h, all of the crystals were precipitated (Fig. 2B).

A second sample from the same batch of nanocrystals was treated with 1-dithiotridecanoic acid, as described in Example 5, in order to completely cover the surface of the crystals by the dithiolate ligand. In this case, even after 67 h of irradiation, no precipitation of the nanocrystals took place, as shown by the presence of the excitonic peak in the spectra (Fig. 2C) and the absence of deposition on the walls of the quartz bowl containing the colloidal solution.

The use of higher energy light (254 nm) for the irradiation gave a shorter time scale for the degradation (1 - 2 h), however the nanocrystals covered by dithiolate type ligands again turned out to be more stable than the base crystals and the crystals covered by the thiols. In the case of CdSe / ZnSe core / shell nanocrystals, the same order of stability was observed for the CdSe crystals. Moreover, the fluorescence of

CdSe / ZnSe crystals before exchange of the ligands and after exchange with the thiol rapidly decreased in less than 2 h of irradiation at 365 nm, whereas the CdSe / ZnSe crystals covered by dithiolate type ligands still fluoresced after 90 h without any change in the emission wavelength. This is a major advantage for applications that are based on the photoluminescence properties of the nanocrystals.

Example 9

In this example, a photochemical treatment was carried out on a sample of fluorescent nanocrystals covered by 1,1-dithiolate type ligands (according to the invention), in order to increase their fluorescence efficiency.

For this experiment, a quartz bowl containing a dispersion in chloroform of CdSe / ZnSe core / shell nanocrystals, treated with 1-dithiotridecanoic acid, prepared in an analogous manner to Example 5, was placed at a distance of 4 cm from a 100 W mercury vapour lamp.

The sample was then continuously irradiated at a wavelength of 365 nm.

Figure 3 shows the evolution of the intensity of the fluorescence as a function of irradiation time. It reaches its maximum, which corresponds to around 8 times the initial value, after around 50 minutes. Continuing the exposure to UV light for a period in excess of around 100 minutes again resulted in a reduction in the fluorescence.

It should be noted that the wavelength and the width of the fluorescence band did not change during the irradiation.

CLAIMS

1. Nanocrystal comprising an inorganic core consisting of least one metal and/or at least one semiconductor compound comprising at least one metal, the external surface of said nanocrystal being provided with an organic coating layer consisting of at least one ligand compound of formula (I):



in which

- X represents a 1,1-dithiolate or 1,1-diselenoate group that is linked by the two atoms or sulphur or selenium to an atom of metal of the external surface of said nanocrystal;

- Y represents a spacer group, such as a group capable of allowing a transfer or charge or an insulating group;

- Z is a group chosen from among groups capable of communicating specific properties to the nanocrystal.

2. Nanocrystal according to claim 1 consisting of at least one metal.

3. Nanocrystal according to claim 1 or 2, in which the metal is chosen from among transition metals, rare earth metals, metals of groups IIIA, IVA and VA of the periodic table of elements, and alloys thereof, and mixtures of said metals and alloys.

4. Nanocrystal according to claim 3, in which the metal is chosen from among aluminium, copper, silver,

gold, indium, iron, platinum, nickel, molybdenum, titanium, tungsten, antimony, palladium, zinc, tin, alloys thereof, and mixtures of said metals and alloys.

5. Nanocrystal according to claim 3, in which the nanocrystals consists of gold.

6. Nanocrystal according to claim 1 consisting of at least one semi-conductor compound.

7. Nanocrystal according to claim 1 or claim 6, in which the semi-conductor compound is a semi-conductor of formula AB in which A represents a metal or a non metal in oxidation state +II and B represents an element in oxidation state -II.

8. Nanocrystal according to claim 7, in which A is chosen from among Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb and mixtures thereof, and B is chosen from among O, S, Se, Te and mixtures thereof.

9. Nanocrystal according to claim 8, in which the semi-conductor of formula A is chosen from among MgS, MgSe, MgTe, CaS, CaSe, CaTe, SrS, SrSe, SrTe, BaS, BaSe, BaTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, SnS, SnSe, SnTe, PbS, PbSe, PbTe and mixtures thereof.

10. Nanocrystal according to claim 1 or claim 6, in which the semi-conductor compound is a semi-conductor of formula CD in which C represents a metal

or a non metal in oxidation state +III and D represents an element in oxidation state -III.

11. Nanocrystal according to claim 10, in which C is chosen from among Ga, In and mixtures thereof and D is chosen from among Sb, As, P, N and mixtures thereof.

12. Nanocrystal according to claim 11, in which the semi-conductor of formula CD is chosen from among GaAs, GaSb, GaN, InGaAs, InN, InGaN, InP, InAs, InSb and mixtures thereof.

13. Nanocrystal according to claim 1 or claim 6, in which the semi-conductor compound is a group (IV) semi-conductor such as silicon or germanium.

14. Nanocrystal according to any of the previous claims, which has a diameter of 15 to 150 Å.

15. Nanocrystal according to any of the previous claims, further comprising one or several shells surrounding said core, said shells consisting of a layer of a metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal.

16. Nanocrystal according to claim 15, in which the core has a diameter of 15 to 150 Å and the shell(s) has (have) a thickness of 3 to 30 Å.

17. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which the organic coating layer has a thickness of 5 to 100 Å.

18. Nanocrystal according to claim 15, in which the core is in a first semi-conductor compound; and the single shell surrounding said core when there is a single shell, or the first shell surrounding said core when there are several shells, is in a second semi-conductor compound different to the first semi-conductor compound.

19. Nanocrystal according to claim 18, in which the first semi-conductor compound is a semi-conductor compound of type A (II) B (IV) such as CdSe, and the second semi-conductor compound is a semi-conductor compound of type A (II) B (VI) different to the first semi-conductor compound such as ZnSe, ZnS or CdS.

20. Nanocrystal according to any of claims 15 to 19 comprising several shells, two successive shells being in different semi-conductor compounds; for example chosen from among ZnSe, CdS, ZnS.

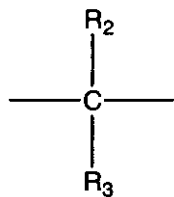
21. Nanocrystal according to claim 20, comprising a first shell in ZnSe or in CdS and a second shell in ZnS.

22. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which Y corresponds to the following formula:



where R_1 represents:

- a single bond;

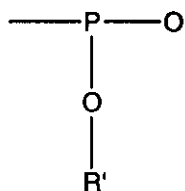


- a group

where R_2 and R_3 represent independently a hydrogen, an alkyl radical, an aryl radical, an alkoxy radical, a halogen;

- A $\begin{array}{c} R' \\ | \\ -N- \end{array}$ group, where R' represents a hydrogen, an alkyl radical, an aryl radical, an alkoxy radical, a halogen;

- A $\begin{array}{c} R' \\ | \\ -P- \end{array}$ group, where R' has the signification given above;



- A $\begin{array}{c} R' \end{array}$ group, where R' has the signification given above;

- - O -;

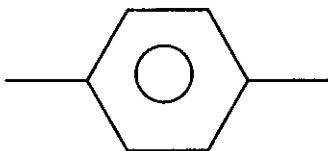
- - S -;

- - Se -;

and R represents a linear or branched alkylene group having from 1 to 30 carbon atoms, preferably from 1 to 8; one or several carbon atoms of said alkylene group

may be optionally replaced by one or several heteroatoms chosen from among O, N, S, P and Si; said alkylene group may optionally further comprise one or several double and/or triple bonds such as double and/or triple carbon - carbon bonds; and said alkylene group may be optionally further substituted by one or several groups chosen from among the halogens, such as chlorine, bromine, iodine and fluorine, heterocyclic rings, aryl, hydroxyl, alkoxy, amino, acyl, carboxamido radicals; =O; -CHO; -CO₂H; -SO₃H; -PO₃H₂; -PO₄H₂; -NHSO₃H, sulphonamide; monoalkylamino, trialkyl ammonium or even a dialkylamino radical, in which the two alkyl groups may form, jointly with the nitrogen atom of said dialkyl (C₁ - C₄) amino group, to which they are bonded, a cyclic ring that may be interrupted by one or several atoms of nitrogen, oxygen or sulphur, and the Z groups; or R represents a heterocyclic ring, an aryl radical, an aryl radical condensed on one or several other aryl rings and or alkyl and/or heterocyclic rings, a cycloalkyl radical, a cycloalkyl - alkyl radical, an alkyl - cycloalkyl radical, an arylalkyl radical, an alkylaryl radical, a heterocycloalkyl radical or a alkyl - heterocycloalkyl radical.

23. Nanocrystal according to claim 22, in which Y represents an alkylene chain - (CH₂)_n -, where n = 1 to 18, preferably n = 12, or an aromatic ring, which may be optionally substituted, such as



or an alkoxy chain - $[(CH_2)_m O (CH_2)_m]_n$ - where $m = 1$ to 4 and $n = 1$ to 6 .

24. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which the Z group is chosen to obtain a solubility of the nanocrystals in a specific solvent defined by a given polarity.

25. Nanocrystal according to claim 24, in which the Z group is chosen among groups that enable the solubilisation of the nanocrystal in apolar solvents, and/or low polarity solvents such as hydrocarbons.

26. Nanocrystal according to claim 24, in which the Z group is chosen from among groups that enable the solubilisation of the nanocrystal in polar solvents, such as water, alcohols and mixtures thereof.

27. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which the Z group is chosen from among groups that allow the nanocrystals to link with other molecules such as biological molecules and conjugated polymers and oligomers.

28. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which the Z group contains conjugated polymers or oligomers or biological molecules.

29. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which the Z group is chosen from groups that allow the nanocrystal to link with one or several other nanocrystals.

30. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which the Z group is chosen from among hydrophilic groups, in particular polar groups, such as hydroxyl groups, formyl groups, alkoxides, carboxylic acids, amines, polyethers, such as polyethyleneglycol, and charged groups such as carboxylate groups, sulphonates, phosphates, nitrates, ammonium salts and analogues.

31. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which the Z group is identical to the X group.

32. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which several identical or different Z groups are present on the same ligand.

33. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which several X groups are present on the same ligand.

34. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which several ligands, which differ by the Y and/or Z group(s) that they contain, are present on the same nanocrystals.

35. Nanocrystal according to any of the previous claims, in which said nanocrystal is a fluorescent, photoluminescent nanocrystal.

36. Nanocrystal according to claim 35, in which said fluorescent, photoluminescent nanocrystal has been subjected to an irradiation by a light.

37. Nanocrystal according to claim 36, in which said light is an ultraviolet light.

38. Method for preparing a nanocrystals according to any of claims 1 to 37, in which one carries out the following successive steps:

a) One prepares a solution, in a solvent, of nanocrystals having an inorganic core consisting of at least one metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal and that may optionally comprise one or several shell(s) surrounding said core, said shell(s) consisting of a layer of a metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal, the external surface of said nanocrystal being provided with an organic coating layer consisting of at least one first ligand compound different to the ligand compound of formula (I);

b) One adds to the solution of step a) ligand compounds of formula (I), soluble in the solvent of said solution of step a), in such a way that the ligand compounds of formula (I) are in excess compared to the first ligand compounds different to the ligand compound

of formula (I) with which the nanocrystals are provided;

c) One leaves in contact the ligand compounds of formula (I) and the nanocrystals, preferably under agitation, for sufficient time for an essentially total exchange to take place at the surface of the nanocrystals of the first ligand compounds by the ligand compounds of formula (I).

39. Method according to claim 38, in which in step b), the ligand compounds of formula (I) are added to the solution of step a) in HS(S)C-Y-Z or HSe(Se)C-Y-Z acid form or in $\text{M}^{(+)}\text{S(S)C-Y-Z}^{(-)}$ or $\text{M}^{(+)}\text{Se(Se)C-Y-Z}^{(-)}$ salt form where $\text{M}^{(+)} = \text{Li}^{(+)}, \text{Na}^{(+)}, \text{K}^{(+)}, \text{Rb}^{(+)}, \text{Cs}^{(+)}, \text{NH}_4^{(+)}, \text{PH}_4^{(+)}$.

40. Method according to claim 38, in which, in step b), the molar ratio of the ligand compounds of formula (I) added to the first ligand compounds is from 5:1 to 15:1.

41. Method according to claim 38, in which the contact time for step c) is from 1 to 5 hours.

42. Method according to any of claims 38 to 41, in which the solvent is chosen from among chloroform, dichloromethane, toluene, heptane, another apolar or low porosity solvent or mixtures thereof.

43. Method for preparing a nanocrystal according to any of claims 1 to 37, in which one carries out the following successive steps:

a) One prepares a solution, in a first solvent, of nanocrystals having an inorganic core consisting of at least one metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal and that may optionally comprise one or several shell(s) surrounding said core, said shell(s) consisting of a layer of a metal and/or at least one semi-conductor compound comprising at least one metal, the external surface of said nanocrystal being provided with an organic coating layer consisting of at least one first ligand compound different to the ligand compound of formula (I);

b) One adds to the solution of step a) a solution of ligand compounds of formula (I) in a second solvent, said ligand compounds of formula (I) not being soluble in said first solvent, from which one obtains a biphasic mixture comprising a first phase consisting of the solution of nanocrystals in the first solvent and the second phase consisting of the solution of ligand compounds of formula (I) in the second solvent;

c) One leaves said first and second phases in contact, preferably under agitation, for sufficient time so that the nanocrystals are essentially completely transferred into said second phase and that, at the surface of the nanocrystals, an essentially total exchange takes place of the first ligand compounds by the ligand compounds of formula (I).

44. Method according to claim 43, in which in step b), the ligand compounds of formula (I) are added to the solution of step a) in HS(S)C-Y-Z or HSe(Se)C-Y-Z acid form or in $\text{M}^{(+)}\text{S(S)C-Y-Z}^{(-)}$ or $\text{M}^{(+)}\text{Se(Se)C-Y-Z}^{(-)}$ salt form where $\text{M}^{(+)} = \text{Li}^{(+)}, \text{Na}^{(+)}, \text{K}^{(+)}, \text{Rb}^{(+)}, \text{Cs}^{(+)}, \text{NH}_4^{(+)}, \text{PH}_4^{(+)}$.

45. Method according to claim 44, in which the contact time of step c) is from 1 to 5 hours.

46. Method according to any of claims 43 to 45, in which the first solvent is chosen from among apolar solvents and low polarity solvents such as chloroform, dichloromethane, toluene, heptane, hexane and mixtures thereof.

47. Method according to any of claims 43 to 46, in which the second solvent is chosen from among polar solvents such as alcohols, such as methanol and ethanol, water and mixtures thereof.

48. Method according to any of claims 38 to 47, in which the first ligand compound different to the ligand compound of formula (I) is chosen from among phosphine oxides such as trialkyl phosphine oxide, in which the alkyl group comprises from 4 to 12 carbon atoms, such as trioctyl phosphine oxide (TOPO); phosphine selenides such as trialkyl phosphine selenides, in which the alkyl group comprises from 4 to 12 carbon atoms, such as trioctyl phosphine selenide (TOPSe); trialkyl phosphines such as trialkyl phosphines, in which the

alkyl group comprises from 4 to 12 carbon atoms, such as trioctyl phosphine (TOP); primary amines such as alkyl amines in which the alkyl group comprises from 6 to 24 carbon atoms such as hexadecyl amine (HDA), thiols such as dodecane thiol; and carboxylic acids, such as stearic acid or oleic acid; and mixtures thereof.

49. Method according to any of claims 38 to 48, in which at the end of step c), the nanocrystals provided with an organic coating layer consisting of ligands (I) are precipitated, separated, washed then dried.

50. Method according to any of claims 38 to 49, in which the nanocrystals provided with an organic coating layer consisting of ligands (I) are fluorescent, photoluminescent nanocrystals.

51. Method according to claim 50, in which at the end of step c), the nanocrystals provided with an organic coating layer consisting of ligands (I), which may be optionally precipitated, separated, washed then dried, are subjected to an irradiation by a light.

52. Method according to claim 51, in which said light is an ultraviolet light, for example with a wavelength of 365 nm.

53. Method according to any of claims 51 to 52, in which the irradiation lasts from one minute to 10 hours, preferably 10 minutes to 200 minutes, even more

preferably from 50 to 100 minutes, for example 60 minutes.

54. Method according to any of claims 51 to 53, in which the irradiation is carried out by dispersing the nanocrystals provided with an organic coating layer consisting of ligands (I) in a solvent and exposing said nanocrystals to an irradiation by a light.

55. Method according to claim 54, in which said solvent is chosen from among apolar solvents and low polarity solvents such as chloroform, dichloromethane, toluene, heptane, hexane and mixtures thereof or among polar solvents such as alcohols, water and mixtures thereof.

1 Abstract

Nanocrystal comprising an inorganic core consisting of least one metal and/or at least one semiconductor compound comprising at least one metal, the external surface of said nanocrystal being provided with an organic coating layer, consisting of at least one ligand compound of formula (I):



in which

- X represents a 1,1-dithiolate or 1,1-diselenoate group that is linked by the two atoms of sulphur or selenium to an atom of metal of the external surface of said nanocrystal;

- Y represents a spacer group, such as a group capable of allowing a transfer of charge or an insulating group;

- Z is a group chosen from among groups capable of communicating specific properties to the nanocrystal.

Their methods of manufacture.

2 Representative Drawing

Fig. None

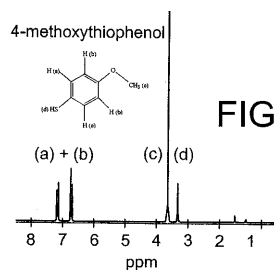


FIG. 1A

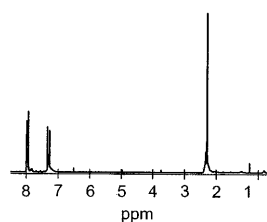


FIG. 1E

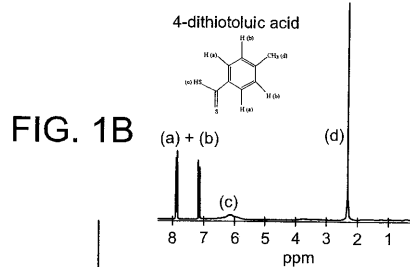


FIG. 1B

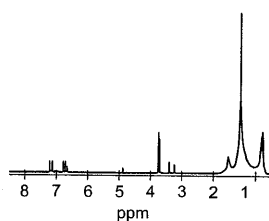


FIG. 1C

FIG. 1D

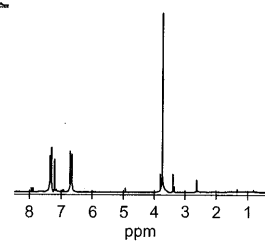
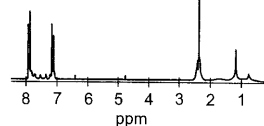


FIG. 1F

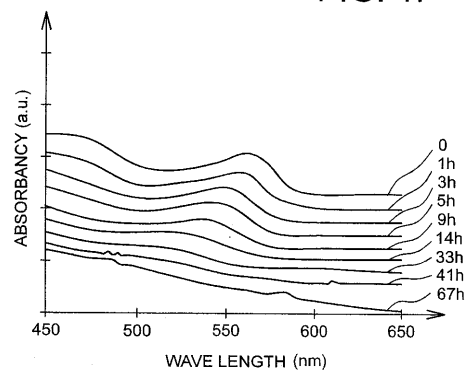


FIG. 2A

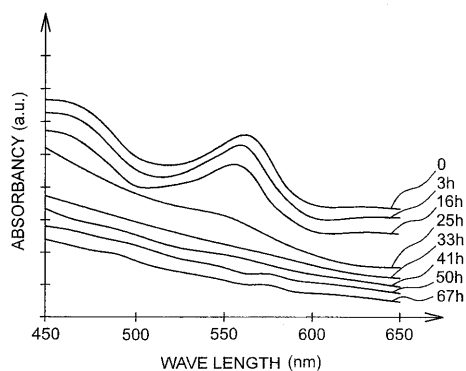


FIG. 2B

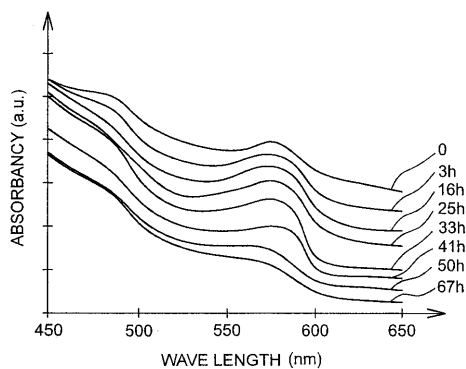


FIG. 2C

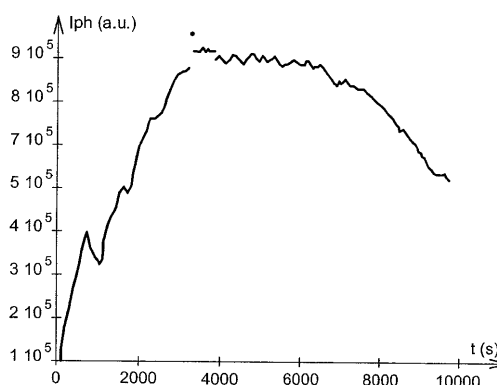


FIG. 3