

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 11월 24일 (24.11.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/186264 A1

- (51) 국제특허분류:
C09K 11/06 (2006.01) C07F 1/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/010363
- (22) 국제출원일: 2015년 10월 1일 (01.10.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0068012 2015년 5월 15일 (15.05.2015) KR
- (71) 출원인: 연세대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 03722 서울시 서대문구 연세로 50, 연세대학교, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이동일 (LEE, Dongil); 07694 서울시 강서구 우현로 67, 128동 702호, Seoul (KR). 표경림 (PYO, Kyunglim); 03945 서울시 마포구 월드컵북로 30길 9-22, 103동 1603호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 06740 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

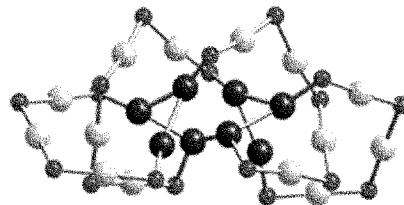
- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: GOLD CLUSTER HAVING EXCELLENT LIGHT-EMITTING CHARACTERISTIC, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

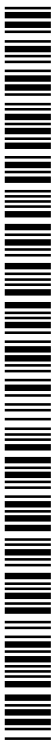
(54) 발명의 명칭: 발광 특성이 뛰어난 금 클러스터 및 이의 제조방법



- : Au (Core)
● : Au (shell ring)
● : Glutathione (shell ring)

(57) Abstract: The present invention relates to a gold cluster having an excellent light-emitting characteristic, and a preparation method therefor, and according to various examples of the present invention, the gold cluster and the preparation method therefor of the present invention are effective in providing a gold cluster having an excellent light-emitting characteristic. In addition, since the gold cluster can be applied to various fields such as light-emitting diode displays, light-emitting sensors, and bioimaging fields, thereby exhibiting an effect of excellent market competitiveness due to the technical superiority.

(57) 요약서: 본 발명은 발광 특성이 뛰어난 금 클러스터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발명의 금 클러스터 및 이의 제조방법은 발광 특성이 뛰어난 금 클러스터를 제공하는데 효과적이다. 또한, 상기 금 클러스터는 발광 다이오드 디스플레이, 발광센서 및 생체 영상화 분야 등의 다양한 분야에 적용할 수 있어, 기술적 우위를 통한 시장 경쟁력이 우수한 효과를 나타낸다.



WO 2016/186264 A1

명세서

발명의 명칭: 발광 특성이 뛰어난 금 클러스터 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 발광 특성이 뛰어난 금 클러스터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 금속 클러스터는 금속 원자들이 수 나노미터의 크기를 형성하며 뭉쳐있는 것으로, 클러스터의 크기에 따라 광학적, 촉매적, 자기적 측정 방법을 이용할 수 있다. 금속 클러스터 형성하는 방법에는 역미셀 합성 방법, 극성 유기 용매에서 금속염의 환원을 이용하여 리간드로 안정화된 클러스터를 형성 방법, 열적으로 불안정한 금속 유기 선구물질을 분해하여 비수용액에서 합성하는 방법 등이 있다.
- [3] 발광성 나노물질은 오랫동안 과학자들을 매료시켜 왔으며, 유기/무기 발광 디스플레이, 광전자 기기, 광학센서, 의료영상 및 진단 분야에서 응용 가능성이 높다. 이 분야의 연구는 고발광 클러스터의 발견에 의해 탄력을 받았다. 양자 크기의 금 클러스터는 이산적 전자 전이상태와 특유의 결정구조로 인해 광발광 효율이 우수한 물질의 개발에 유용할 것으로 기대된다. 초고휘도 발광성 나노물질은 발광 다이오드 디스플레이, 발광센서 및 생체 영상화 분야에서 큰 관심을 받고 있다. 이러한 나노물질의 성공적인 응용을 위해서는 우수한 광안정성과 낮은 독성, 그리고 높은 광발광(PL) 효율이 필수적인 요인이다. 최근까지는 반도체 양자점이 이 분야의 연구에서 주요 초점이었으며 상당한 진전이 이루어졌다. 그러나, 반도체 양자점은 비교적 크기가 크고 독성이 있는 경우가 많아 응용 면에서 제약이 따른다. 한편, 다수의 기술적 응용분야에서 양자점 및 유기염료 분자에 대한 대안으로서, 크기가 매우 작고 안정성이 탁월하며 독성이 낮은 발광성 금속 클러스터가 최근 많은 관심을 받고 있다. 그러나, 금속 클러스터가 실용화되기에는 아직 발광 양자수율(QY)이 낮다.
- [4] 특히, 금 클러스터는 유사한 반도체 양자점 물질에 비해 낮은 독성과 작은 크기로 인해 최근 수년간 바이오 이미징 및 바이오 라벨링에서 관심을 모아 왔으며, 이에, 상기와 같은 금 클러스터의 제조를 위해 황화합물, 펩티드, 덴드라이머, 단백질 등과 같은 다양한 물질이 사용되었으나, 다양한 바이오 이미징 기법에 적용할만한 고휘광성을 확보하지 못하는 한계점을 나타내었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 발광 특성이 뛰어난 금 클러스터를 제조하여 발광 다이오드 디스플레이, 발광센서 및 생체 영상화 분야 등의 다양한 분야에 적용할 수 있도록 발광 특성이 뛰어난 금 클러스터 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 금-리간드 착물을 포함하는 금 클러스터에 있어서,
- [7] [화학식1]
- [8] $M_xL_y-R_z$
- [9] (단, $x=22-25$, $y=15-20$, $z=3-20$ 의 정수이다)
- [10] 상기 M은 금이며, L은 티올기를 포함하는 리간드이고, R은 하기 화학식 2로 표시되거나, 탄소수가 10개 이상인 알킬기를 가지는 이미다졸리움 및 2+전하를 가지는 금속이온 중에서 선택된 어느 하나의 양이온인 것을 특징으로 하는 금 클러스터에 관한 것이다.
- [11] [화학식2]
- [12] 
- [13] (단, $l \geq 8$ 의 정수이다)
- [14] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 본 발명의 여러 구현예에 따른 금 클러스터 또는 금 클러스터 용액을 포함하는 체내 발광 이미징 프로브에 관한 것이다.
- [15] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 본 발명의 여러 구현예에 따른 금 클러스터를 포함하는 디스플레이 소자에 관한 것이다.
- [16] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, a) 상기 화학식 1로 표시되는 금-리간드 착물을 형성하는 단계 및 b) 상기 금-리간드 착물에 상기 화학식 2로 표시되거나, 탄소수가 10개 이상인 알킬기를 가지는 이미다졸리움 및 2+ 전하를 가지는 금속이온 중에서 선택된 어느 하나의 양이온을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 금 클러스터의 제조방법에 관한 것이다.
- [17] [발명의 효과]
- [18] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발명의 금 클러스터 및 이의 제조방법은 발광 특성이 뛰어난 금 클러스터를 제공하는데 효과적이다.
- [19] 또한, 상기 금 클러스터는 발광 다이오드 디스플레이, 발광센서 및 생체 영상화 분야 등의 다양한 분야에 적용할 수 있어, 기술적 우위를 통한 시장 경쟁력이 우수한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 제조예 1의 $Au_{22}GS_{18}$ 클러스터의 구조를 도시화한 모델이다.
- [21] 도 2는 제조예 2의 $Au_{25}GS_{18}$ 클러스터의 구조를 도시화한 모델이다.
- [22] 도 3의 (a) 내지 (c)는 각각 제조예 1의 $Au_{22}GS_{18}$ 클러스터에 대한 ESI mass 스펙트럼, UV-vis 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

- [23] 도 4의 (a)는 실시예 1의 TOA-Au₂₂클러스터에 대한 ESI mass 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프이며, (b)는 [Au₂₂(SG)₂₂⁰-16H⁺+11TOA⁺]⁵에 대한 동소체 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [24] 도 5의 (a)는 TOA와 Au₂₂가 ion-pairing 반응을 도식화한 그림이며, (b)는 실시예 1의 TOA-Au₂₂을 물 또는 톨루엔에 용해시킨 후 UV램프(365nm) 아래에서의 측정된 사진이고, (c)는 실시예 1의 TOA-Au₂₂을 같은 농도의 물 또는 톨루엔에 용해시킨 후 발광 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.(단, Rhodamine B(RhB): 파란색 선이며, Q.Y. = 31 %이다)
- [25] 도 6의 (a)는 제조예 1의 Au₂₂GS₁₈ 및 실시예 1의 TOA-Au₂₂클러스터에 대한 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이고, (b)는 제조예 2의 Au₂₅GS₁₈ 및 실시예 3의 TOA-Au₂₅클러스터에 대한 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.(단, O.D._{514nm} = 0.025 abs, WL_{Ex} = 514nm)
- [26] 도 7은 제조예 1, 실시예 1-2 및 비교예 1-2의 금 클러스터에 대한 발광 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.(단, O.D._{514nm} = 0.025 abs, WL_{Ex} = 514nm)
- [27] 도 8은 제조예 1, 실시예 4-5 및 비교예 3-5의 금 클러스터에 대한 UV-vis 흡광스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [28] 도 9는 실시예 6-10의 금 클러스터 수용액의 UV-vis 흡광 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [29] 도 10은 실시예 6-10의 금 클러스터 수용액의 형광 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [30] 도 11은 제조예 1, 실시예 1 및 실시예 11의 클러스터에 대한 발광 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.(단, O.D._{514nm} = 0.025 abs, WL_{Ex} = 514nm)
- 발명의 실시를 위한 최선의 형태**
- [31] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [32] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 금-리간드 착물을 포함하는 금 클러스터에 있어서,
- [33] [화학식 1]
- [34] M_xLy-R_z
- [35] (단, x=22-25, y=15-20, z=3-20의 정수이다)
- [36] 상기 M은 금이며, L은 티올기를 포함하는 리간드이다. 또한, R은 양이온으로서, 하기 화학식 2로 표시되거나, 10개 이상의 알킬기를 가지는 이미다졸리움 이온 또는 2+ 전하를 가지는 금속이온 중에서 선택되는 어느 하나의 양이온인 것을 특징으로 하는 금 클러스터가 개시된다. 이때 M_xLy와 R_z는 서로 이온결합으로 결합되어 있다.
- [37] 일 구현예에 따르면, 상기 금과 리간드의 원소비율은 1: 0.5 내지 2인 것이

- 바람직한데, 더욱 바람직하게는 1: 0.5 내지 1이다. 상기 비율이 1: 0.5 미만인 경우에는 상대적으로 금의 양이 많아지게 되어 안정적인 구조를 가지기 위해서는 코어의 크기가 커지게 되고 그만큼 금-리간드 착물의 길이가 짧아지게 되어 발광 효과가 현저히 낮아지는 문제점을 가지며, 1: 2를 초과하는 경우에는 리간드의 길이가 너무 길어져 중심에 금 원소 8 내지 20개로 이루어진 금속 코어를 형성하지 못하는 문제점이 발생할 수 있어 바람직하지 않다.
- [38] 구체적으로, 상기 금 원소는 코어에 8-20개의 원소로 형성되는 것이 바람직하며, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 금-리간드 착물의 길이가 지나치게 짧아지거나 코어를 이루는 중심금속원소의 크기가 작아져 금-리간드 착물이 결합되기 어려운 문제점을 가지므로 바람직하지 않다.
- [39] 다른 구현예에 따르면, 상기 금-리간드 착물은 금과 리간드가 dimer, trimer 또는 tetramer의 형태로 결합되는 것이 바람직하며, 구체적으로 상기 금-리간드 착물은 $Au_{22}L_{18}Rn$ 또는 $Au_{25}L_{18}Rn$ 인 것이 바람직하다(단, n은 3-18의 정수이다). 이와 관련하여 도 1 내지 2는 상기 $Au_{22}L_{18}Rn$ 또는 $Au_{25}L_{18}Rn$ 클러스터의 구조를 도시화한 것이며, 이는 본 발명의 일 구현예에 따른 것이므로 이에 한정되지는 않는다.
- [40] 상기 $Au_{22}L_{18}Rn$ 클러스터는 $Au_{22}L_{18}$ 와 Rn이 서로 이온결합되어 있는 구조이고, $Au_{25}L_{18}Rn$ 는 $Au_{25}L_{18}$ 와 Rn가 이온결합되어 있는 구조이다.
- [41] 이 중에서 $Au_{22}L_{18}$ 은 도 1에서 보는 바와 같이 금 원소 8개가 코어(핵)로 중심에 있고, 주위에는 [GS-Au-GS-Au-GS-Au-GS]로 반복적으로 complex를 이루는 긴 chain 2개와 [GS-Au-GS-Au-GS-Au-GS-Au-GS]로 반복적으로 complex를 이루는 긴 chain 2개가 서로 고리형태로 핵을 감싸는 구조로 클러스터를 형성하고 있다.
- [42] 또한, 도 2를 살펴보면, $Au_{25}L_{18}$ 의 경우에는 코어에 13개의 금 원소를 가지고 dimer (GS-Au-GS-Au-GS)로 이루어진 chain 6개가 고리 형태로 코어에 붙어있는 구조로 클러스터를 형성하고 있다.
- [43] 여기서, 단순히 금 나노 파티클에 상기 양이온이 일대일 또는 다수가 결합할 경우에는 발광 특성이 나타나지 않는 반면, 본 발명에서와 같이 금 원소 8-20개가 먼저 코어에 있고 그 코어를 중심으로 리간드-금-리간드가 반복적으로 이루어진 착물이 고리형태를 이루며 위 코어에 결합되고, 여기에 위 양이온이 결합되어야만 발광 특성이 나타난다. 즉, 상기 구조는 금 원소 다수가 코어를 이루고 상기 코어를 둘러싸는 shell 고리가 길게 형성되어야 하고, 이러한 구조에 상기 양이온이 결합되어야만, 그 구조가 rigid해지는 경향이 크게 나타날 수 있을 뿐만 아니라, 비로소 클러스터의 발광 특성을 나타낼 수 있다는 점을 확인하였다.
- [44] 즉, 위 화학식 1에 따른 금-클러스터에서 양이온이 없는 경우에는 체내 발광 이미징 프로브나 디스플레이 소자 용도로 사용되기에는 너무 낮은 rigidity를 보일 뿐만 아니라 발광 특성도 전혀 발현되지 않거나 또는 발현되더라도 체내 발광 이미징 프로브나 디스플레이 소자로 사용되기에는 매우 부족한 정도의 발광

효율을 보일뿐임을 확인하였다.

[45] 따라서, 화학식 1에 따른 금-클러스터에 있어서 위 양이온은 화학식 1에 따른 금-클러스터가 체내 발광 이미징 프로브나 디스플레이 소자 용도로 사용될 수 있을 정도의 rigidity뿐만 아니라, 체내 발광 이미징 프로브나 디스플레이 소자로 사용되기에 충분한 금-클러스터의 발광 특성을 비로소 부여할 수 있다는 점에서 매우 중요하다.

[46] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 리간드는 티올기를 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 글루타싸이온(Glutathione)이다. 상기 리간드의 티올기는 금속과 결합하여 카르복실기(음전하)를 제공함으로써, 발광특성을 가지는 양이온이 결합될 수 있도록 하는 역할을 한다.

[47] 상기 양이온은 하기 화학식 2로 표시되거나 탄소수가 10개 이상인 알킬기를 가지는 이미다졸리움 및 2+ 전하를 가지는 금속이온 중에서 선택된 어느 하나의 양이온인 것이 바람직하다.

[48] [화학식2]

[49]



[50] (단, $l \geq 8$ 의 정수이다)

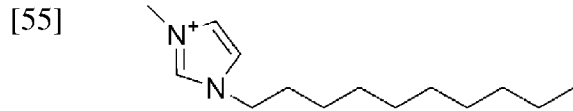
[51] 더욱 상세하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 양이온은 비교적 긴 사슬의 알킬기가 테트라 구조의 형태를 가짐으로써 벌키한 구조를 나타내며, 이는 금-리간드 착물과 결합하여 발광을 증가시키는데 효과적인 역할을 한다. 본 발명의 일 구현예에 따른 금 클러스터의 발광 스펙트럼 측정 결과인 도 6에서 보는 바와 같이, 상기 양이온이 결합된 TOA-Au₂₂는 Au₂₂GS₁₈에 비하여 약 9배 이상의 발광 효과를 나타냄을 확인할 수 있다. 여기서 TOA는 테트라옥틸암모늄을 의미한다.

[52] 상기 테트라 구조의 알킬기를 가지는 양이온은 상기 알킬기의 길이가 8개 이상인 것이 바람직한데, 더욱 바람직하게는 8 내지 16개이다. 상기 알킬기의 길이가 8개 미만일 경우에는 발광효과가 미미하여 바람직하지 않고, 16개를 초과하는 경우에는 알킬기가 지나치게 길어져 양이온 자체에서 반응이 일어나 서로 엉키는 현상을 일으킬 수 있으며, 이러한 현상은 결국 상기 리간드에 결합되는 것을 저해하여 바람직하지 않다. 구체적으로는 테트라옥틸암모늄(Tetraoctylammonium) 또는 테트라데실암모늄(Tetradecylammonium)인 것이 바람직하다.

[53] 상기 이미다졸리움 이온은 1번과 3번 위치 N에 알킬기가 결합될 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 10 내지 16개 인 것이 바람직한데, 더욱 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시되는 1-데실-3-메틸이미다졸리움(1-decyl-3-methylimidazolium) 이온이다. 상기 1-데실-3-메틸이미다졸리움은 10개의 알킬기를 가지므로

금-리간드 착물과 결합하여 발광을 증가시키는데 효과적인 역할을 한다.

[54] [화학식3]



[56] 상기 2+ 전하를 가지는 금속 이온은 카드뮴 또는 아연인 것이 바람직하며, 상기 리간드의 음전하에 상기 금속 양이온을 첨가함으로써 발광을 조절할 수 있다. 마찬가지로 본 발명의 일 구현예에 따른 도 8에서 보는 바와 같이, 상기 금속 양이온이 첨가된 클러스터의 발광효과를 확인할 수 있다.

[57] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 금-리간드 착물은 에탄올 또는 메탄올 용매에 용해될 수 있으며, 상기 용매에 용해된 금 클러스터 용액은 발광 특성을 나타낸다. 바람직하게는 상기 에탄올 또는 메탄올을 물과 혼합하여 사용하는 것이다. 구체적으로, 상기 물과 에탄올 또는 메탄올의 중량비율은 1:1 내지 10 인 것이 바람직한데, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 8이다. 상기 중량비율이 1:1 미만이면 유기용매의 비율이 너무 작아서 aggregation이 잘 일어나지 않아서 형광증가의 효과가 미미한 문제점을 가지며, 1:10을 초과하는 경우에는 유기용매의 비율이 너무 높아서 오히려 금 클러스터가 녹지 않는 문제점을 가진다. 특히, 상기 중량 비율에서 비용매인 에탄올의 함량이 증가할수록 발광이 증가하는데, 이는 도 8 및 9를 통해서 확인할 수 있으며, 물과 에탄올의 비율이 1:8로 비용매인 에탄올의 함량이 높을수록 발광 효과가 향상되는 것을 알 수 있다.

[58] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 여러 구현예에 따른 금 클러스터를 포함하는 체내 발광 이미징 프로브가 개시된다.

[59] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 여러 구현예에 따른 금 클러스터를 포함하는 디스플레이 소자가 개시된다.

[60] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, a) 하기 화학식 1로 표시되는 금-리간드 착물을 형성하는 단계 및 b) 상기 금-리간드 착물에 하기 화학식 2로 표시되거나, 탄소수가 10개 이상인 알킬기를 가지는 이미다졸리움 및 2+ 전하를 가지는 금속이온 중에서 선택된 어느 하나의 양이온을 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 금 클러스터의 제조방법이 개시된다.

[61] [화학식1]

[62] $M_xL_y-R_z$

[63] (단, $x=22-25$, $y=15-20$, $z=3-20$ 의 정수이다.)

[64] 구체적으로, 상기 M은 금이고, L은 티올기를 포함하는 리간드이며, R은 하기 화학식 2로 표시되거나, 탄소수가 10개 이상인 알킬기를 가지는 이미다졸리움 및 2+ 전하를 가지는 금속이온 중에서 선택된 어느 하나의 양이온이다.

[65] [화학식2]

[66]

[67] (단, $1 \geq 8$ 의 정수이다)

[68] 일 구현예에 따르면, 상기 a) 단계는 금-리간드 착물을 형성하는 단계로, 금 수화물에 리간드를 투입하고 혼합한 후, pH를 조절하여 결정화하고 원심분리를 통해 침전물과 결정을 분리하여 금-리간드 착물을 형성하는 것이 바람직하다.

[69] 상기 b) 단계는 상기 금-리간드 착물에 양이온을 첨가하여 반응시키는 단계로, 구체적으로 상기 금-리간드 착물에 양이온을 첨가한 후 pH를 8-10으로 조절하여 반응시킨 후, 톨루엔 용매를 이용하여 상기 양이온을 금-리간드 착물에 첨가하고 상을 이동시킴으로써 반응시키는 것이 바람직하다.

[70] 즉, 본 발명에 따른 금 클러스터의 제조방법은 금과 리간드로 이루어진 클러스터에 상기 양이온을 ion-pair로 결합시킴으로써, 비교적 단순한 공정을 통해 발광 특성을 가지는 금 클러스터를 제조할 수 있으므로, 기술적 우위에 따른 시장경쟁력에 있어서도 우수한 효과를 나타낸다.

[71] 다른 구현예에 따르면, 상기 금-리간드 착물은 $\text{Au}_{22}\text{L}_{18}\text{Rn}$ 또는 $\text{Au}_{25}\text{L}_{18}\text{Rn}$ 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 $\text{Au}_{22}\text{L}_{18}\text{Rn}$ 이다(단, n은 3-18의 정수이다).

[72] 상기 리간드는 글루타싸이온인 것이 바람직하며, 상기 양이온은 상기 화학식 2로 표시되거나, 탄소수가 10개 이상인 알킬기를 가지는 이미다졸리움 및 2+ 전하를 가지는 금속이온 중에서 선택된 어느 하나의 양이온인 것이 바람직하다. 또한, 상기 금과 리간드는 1: 0.5 내지 2의 원소비율로 혼합되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1: 0.5 내지 1이다. 상기 구성에 대한 구체적인 설명은 앞서 설명한 내용과 동일하므로 생략하기로 한다.

[73] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 금 클러스터의 제조방법은 c) 에탄올 또는 메탄올 용매에 상기 b) 단계에 따른 반응 생성물을 용해시키는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 물과 혼합하여 사용하는 것이다. 마찬가지로 이와 관련하여 구체적인 설명은 앞서 설명한 내용과 동일하므로 생략하기로 한다.

[74]

발명의 실시를 위한 형태

[75] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[76] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[77]

[78] 이하 실시예 및 시험예에서 사용된 재료 및 기구는 다음과 같다.

[79] 재료 및 기구

[80] 4염화금산 3수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 시약등급), 글루타싸이온 (GSH, $\geq 98\%$), 수소화붕소나트륨 (NaBH_4 , 99%), 테트라옥틸암모늄 브로마이드 (TOABr, 98%), 헥사데실트리메틸암모늄브로마이드 (CTABr, $\geq 98\%$), 테트라메틸암모늄브로마이드 (TMABr, 98%), 트리즈마베이스 ($\geq 99\%$), 글리신 (전기영동, $\geq 99\%$), 아크릴아미드 (bio reagent, 40%) 그리고 로다민 B 는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 테트라데실암모늄브로마이드 (TDABr, $\geq 98\%$)는 Tokyo Chemical Industry Co에서 구매하였다. 수산화나트륨 (NaOH, 98%), 염산 (HCl, 35-37%), 이소 프로필 알코올 (IPA, 99%), 그리고 ACS등급 톨루엔, 아세토니트릴, 에탄올, 메탄올은 Burdick and Jackson에서 구입하였다. 물은 Millipore Milli-Q 시스템($18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$)으로 정제하여 사용하였다. 모든 화학물질은 더 이상의 정제 없이 구입한 그대로 사용하였다.

[81]

[82] 제조예 1

[83] [$\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$ 클러스터의 합성]

[84] 12.50 mL의 물에 용해 되어있는 0.25 mmol의 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 7.50 mL의 물에 용해된 0.37 mmol의 GSH를 230 mL의 물에 동시에 넣고, 2 분 동안 격렬하게 교반 시킨 후, 용액의 색상이 탁한 노란색으로 변하면 1 M의 NaOH를 넣어주어 pH를 12로 높여준다. 상기 용액에 3.5 mM 농도의 NaBH_4 0.1 mL를 용액에 한 방울씩 천천히 넣어 준 후 30 분 동안 교반 시킨 후, 1 M의 HCl을 이용하여 용액의 pH를 2.5으로 낮춘 후, 상온에서 6 시간 동안 더 교반 하였다. 반응이 완결되면 회전 증발하여 용매를 완전히 제거한 후 10 mL의 물에 녹이고 12 mL의 IPA를 넣어 생기는 고체를 원심분리기를 이용하여 침전시키는 재결정과정 통해 Au_{22} 나노입자를 분리해냈다. 가라앉지 않은 용액에 추가로 2 mL의 IPA를 넣어 생기는 고체를 원심분리기를 통해 분리하였고, 이 과정은 가라앉지 않은 용액이 투명해 질 때까지 진행되었다. 이렇게 분리된 고체를 과량의 IPA와 메탄올로 씻어 반응하지 않고 남아있는 불순물을 제거하여 GS으로 보호된 Au_{22} 클러스터인 $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$ 를 얻었다.

[85]

[86] 제조예 2

[87] [$\text{Au}_{25}\text{GS}_{18}$ 클러스터의 합성]

[88] L-Glutathione 으로 보호된 $\text{Au}_{25}\text{GS}_{18}$ 는 잘 알려진 Brust 합성법을 발전시켜 사용하였다. 먼저 4 mmol의 L-glutathione을 40 mL에 물에 녹여 강하게

교반하면서 80 mL의 메탄올에 녹은 1 mmol의 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 을 천천히 넣어주면, 용액은 노란색 현탁액에서 하얀색 현탁액으로 천천히 바뀌며 Au(I)-GS polymer를 형성한다. 이 현탁액에 환원제로서 10 mL의 차가운 물에 녹인 10 mmol의 NaBH_4 (10 mmol)를 빠르게 넣어주면 용액은 즉시 흑갈색으로 바뀐다. 90 분 동안 더 교반 시킨 후에 가능한 짧은 시간 내에 회전증발을 이용하여 모든 용매를 제거하고, 크기별로 분리하는 재결정 과정은 위 제조예 1과 동일하지만 용매의 비율이 다르다. 용매가 모두 제거된 결과물을 10 mL의 물에 녹이고 4 mL의 메탄올을 넣어 생기는 고체를 원심 분리기를 이용하여 침전시키는 재결정 과정을 통하여 합성된 다양한 크기의 금 나노입자를 크기별로 분리하였다. 침전물은 원심 분리기를 통하여 상층액으로부터 분리하고, 상층액에 추가로 2 mL의 메탄올을 넣어 다른 크기의 나노입자를 분리한다. 이 과정은 AuNCs가 상층액에 남아있지 않을 때까지 반복하고 모든 침전물들은 각각 메탄올로 3회 이상 씻어 생성물과 함께 엉겨있는 불순물을 제거하여 GS으로 보호된 Au_{25} 클러스터인 $\text{Au}_{25}\text{GS}_{18}$ 를 얻었다.

[89]

[90] 실시예 1

[91] 10 mL의 물에 10 mg의 제조예 1의 $\text{Au}_{22}(\text{GS})_{18}$ 를 녹인 후, 1 mL의 톨루엔에 10 mg의 TOABr을 용해시킨 용액을 더해준 후, 1 M NaOH를 이용하여 pH를 9로 높여주고 전체 용액을 교반하고, 상온에 보관하여 물 층과 톨루엔 층으로 분리함으로써, 물에 녹아 있던 $\text{Au}_{22}(\text{GS})_{18}$ 은 TOA와 강하게 이온 결합하여 모두 톨루엔 층으로 상 이동을 한다. 이 후 톨루엔층을 바이알에 분리하고 깨끗한 물 15 mL를 첨가하여 $\text{Au}_{22}(\text{GS})_{18}$ 반응하지 않은 과량의 TOABr과 다른 불순물들을 제거하여, TOA- Au_{22} 클러스터를 제조하였다.

[92]

[93] 실시예 2

[94] 실시예 1과 동일하게 실시하되, TOA 대신 테트라데실암모늄브로마이드(TDABr)를 사용하여, TDA- Au_{22} 클러스터를 제조하였다.

[95]

[96] 실시예 3

[97] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제조예 1($\text{Au}_{22}(\text{GS})_{18}$) 대신 제조예 2($\text{Au}_{25}\text{GS}_{18}$)를 사용하여 TDA- Au_{25} 클러스터를 제조하였다.

[98]

[99] 실시예 4

[100] 10 mL의 물에 10 mg의 $\text{Au}_{22}(\text{GS})_{18}$ 를 녹인 후, 같은 몰수의 카드뮴 이온이 용해된 1mL의 물을 첨가하고 2분 동안 반응시켜 Cd- Au_{22} 클러스터를 제조하였다.

[101]

[102] 실시예 5

- [103] 실시예 4와 동일하게 실시하되, 카드뮴 대신 아연 이온을 사용하여 Zn-Au_{22} 클러스터를 제조하였다.
- [104]
- [105] 실시예 6-10
- [106] 실시예 1을 통해 제조된 TOA-Au_{22} 를 물과 에탄올이 각각 1:0, 1:1, 1:2, 1:5 및 1:8의 중량비율로 혼합된 용매에 용해시켜 TDA-Au_{22} 클러스터 수용액을 제조하였다.
- [107]
- [108] 실시예 11
- [109] 10 mL의 물에 10 mg의 제조예 1의 $\text{Au}_{22}(\text{GS})_{18}$ 를 녹인 후, 1 mL의 아세트나이트릴에 10 mg의 1-데실-3-메틸이미다졸리움(DMIm)을 용해시킨 용액을 더해준 후, 30분간 교반하고 용매를 회전증발로 증발시켜 DMIm-Au_{22} 클러스터를 제조하였다.
- [110]
- [111] 비교예 1
- [112] 실시예 1과 동일하게 실시하되, TOA 대신 테트라메틸암모늄브로마이드(TMABr)를 사용하였으며, TMABr의 경우에는 알킬기의 길이가 짧아서 상 이동방법으로는 Au_{22} 에 결합되지 않으므로 이온교환방법을 이용하여, TMA-Au_{22} 클러스터를 제조하였다.
- [113]
- [114] 비교예 2
- [115] 실시예 1과 동일하게 실시하되, TOA 대신 헥사데실트리메틸암모늄브로마이드(CTABr)를 사용하여, CTA-Au_{22} 클러스터를 제조하였다.
- [116]
- [117] 비교예 3-5
- [118] 실시예 4와 동일하게 실시하되, 카드뮴 대신 각각 수은, 칼슘 및 마그네슘 이온을 사용하였다.
- [119]
- [120] 시험예 1: TOA-Au_{22} 의 발광 특성 분석
- [121] 제조예 1의 $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$ 나노입자와 실시예 1의 TOA-Au_{22} 클러스터에 대한 ESI mass 스펙트럼, UV-vis 흡수 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 도 3 내지 5에 나타내었다.
- [122] 도 3의 (a)에서 보는 바와 같이, negative-mode electrospray ionization(ESI) mass spectrum을 통하여 합성된 나노입자가 $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$ 의 분자 구성을 가지며, 균일한 크기로 분리가 되어있다는 것을 알 수 있다. 질량 대 전하 비(m/z) 1960-1990 Da 사이에 존재하는 값들은 counterion으로 서로 다른 개수의 Na^+ 를 가지는 $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$ 을 나타낸다. 또한, m/z 1968 Da에 위치한 값은 $[\text{Au}_{22}(\text{GS})_{18}-5\text{H}]^5$ 의 구성을

나타내며, 이론적인 동소체 패턴과도 정확하게 맞음을 확인할 수 있다. (c)에서 도시된 바와 같이, Au₂₂는 665 nm에서 최대 발광 파장이(emission wavelength) 나오고 470, 520 nm에서 흡광 파장이 (excitation wavelength) 관찰되는데, 이 excitation wavelength는 (b)의 흡광 스펙트럼과 유사한 위치임을 알 수 있다. 이러한 발광 성질을 나타내는 Au₂₂의 양자수득률(Quantum yield, Q.Y.)은 물에서 기준 물질을 로다민B (Rhodamine B)로 하여 계산을 하면 약 7%가 나온다.

[123] 도 4의 (a)를 살펴보면, TOA가 ion-pair된 후에도 Au₂₂(GS)₁₈의 구성이 바뀌지 않았으며, 유기용매에서도 안정하게 존재하는 것을 알 수 있다. 또한, 나노입자의 charge는 TOA가 떨어져 나가면서 생기는 것을 알 수 있으며, 떨어져 나간 TOA 양이온과 실제로 측정된 TOA 양이온의 개수를 합쳐서 고려하면 Au₂₂(GS)₁₈에는 16-18개의 TOA 양이온이 붙는 것을 확인하였다.

[124] TOA-Au₂₂의 발광 특성도 TOA가 붙어있지 않은 Au₂₂와 비교하기 위하여 측정하였다. 그 결과, 도 4에서 보는 바와 같이, Au₂₂의 발광이 현저히 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, 이는 기준물질을 로다민 B로 하여 Q.Y.를 계산하면 TOA가 붙지 않았던 Au₂₂보다 TOA가 붙은 Au₂₂의 경우 발광이 9배 증가하여 약 62 %의 Q.Y.를 가지는 것을 발견하였다. 또한 최대발광파장이 665 nm에서 더 에너지가 높은 630 nm으로 이동하였다.

[125]

[126] 시험예 2: 테트라 알킬구조를 가지는 양이온에 따른 발광 특성 분석

[127] 제조예 1-2, 실시예 1-3 및 비교예 1-2의 클러스터에 대한 형광 스펙트럼을 측정한 결과를 도 6-7에 나타내었다.

[128] 도 6에서 보는 바와 같이, 실시예 1, 2의 클러스터는 테트라옥틸암모늄이 결합되어 그렇지 않은 제조예 1-2에 비하여 약 9배 이상의 발광 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[129] 또한, 도 7을 살펴보면, 실시예 2의 TDA-Au₂₂ 경우에는 실시예 1보다 더 큰 발광의 증가현상을 나타내었으며, 로다민 B(Rhodamine B)를 기준으로 Q.Y.를 계산 하면 66 %가 나왔다. 이 결과를 통하여, Au₂₂의 발광을 증가시키는 것은 벌키하고 알킬기의 길이가 긴 양이온에서만 일어남을 확인할 수 있다.

[130] 반대로 길이가 짧은 테트라 구조의 양이온인 TMABr이 결합된 비교예 2의 경우에는 Au₂₂에 비해 아주 적게 증가함을 확인할 수 있었다. 즉, Au₂₂의 발광을 증가시키는 요인은 벌키하고 알킬기의 길이가 긴 양이온이 Au₂₂의 구조를 단단하게 잡아주어 발광을 증가시킴을 확인할 수 있다.

[131]

[132] 시험예 3: 금속 양이온에 따른 발광 특성 분석

[133] 제조예 1, 실시예 4-5 및 비교예 3-5의 클러스터에 대한 UV-vis 흡광스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[134] 도 8에서 보는 바와 같이, 514 nm에서 excitation을 시켜 emission을 확인한 결과 카드뮴 (II), 아연 (II)에서만 흡광과 형광이 증가하였고 다른 2+ 전하

금속이온에서는 형광의 증가가 보이지 않았다. 다만 수은 (II)의 경우 Au_{22} 자체의 색이 사라지면서 형광이 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 카드뮴 (II)과 아연 (II)의 경우 Au_{22} 의 형광보다 약 6 배 이상 증가하였다. 육안으로 확인하였을 때에는 도 8의 c)와 같이 전체적으로 수용액이 뿌옇게 탁해 지는 것을 알 수 있다. 또한 흡광 스펙트럼의 경우, 전체적으로 baseline이 뜨는 것으로 보아 금-싸이올 복합체의 Aggregation에 의하여 일어나는 것으로 보인다. 또한 형광도 이와 마찬가지로 Aggregation이 일어나면서 형광도 함께 증가한다. 하지만 이 경우 첨가된 $2+$ 전하 금속 이온이 음전하를 나타내는 카르복실기 2 개와 interaction이 일어나게 되는데, 이 카르복실기는 같은 금-싸이올 복합체에서가 아닌 서로 다른 2 개의 긴 금-싸이올 복합체 사이에서 일어나게 된다. 이러한 ineration이 일어나게 되면 복합체 간의 거리가 가까워지게 되고 그로 인하여 각각의 복합체에 존재하는 금 원자 사이에 **aurophilic interaction**이 증가하여 발광이 증가하게 되는 것이다.

- [135] 특히 본 시험에서 특징적으로 카드뮴(II), 아연(II), 수은(II) 이온에서만 광학적인 특징이 나타나는 원인에 대하여 더 보자면, 금, 수은, 카드뮴, 아연 이온의 경우 모두 d 오비탈에 전자가 전부 채워져 있는 d^{10} 의 특징을 가지고 있기 때문이다. 이렇게 전자가 채워진 d^{10} 간의 이온 사이에는 강한 **metallophilic bond**가 형성이 되게 된다. 이러한 영향으로 인하여 특징적으로 카드뮴, 아연, 수은에서만 Au_{22} 에 영향을 크게 주는 것이다. 이러한 설명은 수은의 결과를 보면 더욱 확실하게 입증된다. 수은의 경우 d 오비탈 ($4f^{14} 5d^{10}$)의 전자가 채워진 상태에서 Au_{22} 와 강한 bond를 형성하게 되고, 이러한 bond로 인하여 Au_{22} 자체의 발광은 **quenching**이 일어나 발광 특성이 오히려 없어지는 현상이 나타나게 된다. 이러한 결과는 Au_{22} 발광의 증감만으로도 환경오염의 주된 요인인 카드뮴 (II), 아연 (II), 수은 (II) 등의 중금속 검출 센서에 이용될 수 있는 유용한 물질임을 보여준다.

[136]

[137] 시험예 4: 용매에 따른 TOA- Au_{22} 발광 특성 분석

[138] 실시예 6 내지 10의 TDA- Au_{22} 클러스터 수용액에 대한 UV-vis 흡광 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 도 8-9에 나타내었다.

[139] 도 8 내지 9에서 보는 바와 같이, 물과 에탄올 용매의 비율이 1:0인 실시예 3보다 1:8의 비율을 가지는 실시예 7의 경우에 발광이 약 4배 정도 증가함을 알 수 있다. 즉, 에탄올의 비율이 증가할수록 흡광 및 발광이 모두 증가함을 확인할 수 있다.

[140]

[141] 시험예 5: 1-데실-3-메틸이미다졸리움(DMIm) 양이온에 따른 발광 특성 분석

[142] 제조예 1 및 실시예 1, 11의 클러스터에 대한 발광 스펙트럼을 측정한 결과를 도 11에 나타내었다.

[143] 도 11에서 보는 바와 같이, 실시예 11에서도 600 내지 700nm의 파장에서

발광특성이 나타남을 확인할 수 있다.

[144] 따라서, 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 본 발명의 금 클러스터 및 이의 제조방법은 발광 특성이 뛰어난 금 클러스터를 제공하는데 효과적이다.

[145] 또한, 상기 금 클러스터는 발광 다이오드 디스플레이, 발광센서 및 생체 영상화 분야 등의 다양한 분야에 적용할 수 있어, 기술적 우위를 통한 시장 경쟁력이 우수한 효과를 나타낸다.

산업상 이용가능성

[146] 종래의 금속 나노 클러스터가 가지는 안정성 등의 문제를 해결하고, 금 나노 클러스터에 벌키한 테트라 알킬 양이온을 붙임으로써, 인광성질을 크게 증시키고, 형광조절이 용이해져 기술적 우위에 따른 시장 경쟁력이 우수할 것으로 판단된다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 금-리간드 착물을 포함하는 금 클러스터에 있어서,
[화학식1]
 $M_xL_y-R_z$
(단, $x=22-25$, $y=15-20$, $z=3-20$ 의 정수이다)
상기 M은 금이며, L은 티올기를 포함하는 리간드이고, R은 하기 화학식 2로 표시되거나, 탄소수가 10개 이상인 알킬기를 가지는 이미다졸리움 및 2+전하를 가지는 금속이온 중에서 선택된 어느 하나의 양이온인 것을 특징으로 하는 금 클러스터.
[화학식2]
- 
- (단, $l \geq 8$ 의 정수이다)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금과 리간드의 원소비율은 1: 0.5 내지 1인 것을 특징으로 하는 금 클러스터.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금 클러스터는 $Au_{22}L_{18}R_n$ (단, $n=3-18$ 의 정수)인 것을 특징으로 하는 금 클러스터.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금 클러스터는 $Au_{25}L_{18}R_n$ (단, $n=3-18$ 의 정수)인 것을 특징으로 하는 금 클러스터.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 리간드는 글루타싸이온인 것을 특징으로 하는 금 클러스터.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 양이온은 테트라옥틸암모늄, 테트라데실암모늄, 1-데실-3-메틸이미다졸리움, 카드뮴 이온, 아연 이온 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 금 클러스터.
- [청구항 7] 제1항에 따른 상기 금-리간드 착물이 에탄올 또는 메탄올 용매에 용해되어 있는 것을 특징으로 하는 금 클러스터 용액.
- [청구항 8] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 금 클러스터 또는 제7항에 따른 금 클러스터 용액을 포함하는 체내 발광 이미징 프로브.
- [청구항 9] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 금 클러스터 또는 제7항에 따른 금 클러스터 용액을 포함하는 디스플레이 소자.

- [청구항 10] a) 하기 화학식 1로 표시되는 금-리간드 착물을 형성하는 단계; 및
 b) 상기 금-리간드 착물에 하기 화학식 2로 표시되거나, 탄소수가 10개 이상인 알킬기를 가지는 이미다졸리움 및 2+ 전하를 가지는 금속이온 중에서 선택된 어느 하나의 양이온을 첨가하여 반응시키는 단계;를 포함하는 금 클러스터의 제조방법에 있어서,
 [화학식1]

$$\text{MxLy-Rz}$$
 (단, $x=22-25$, $y=15-20$, $z=3-20$ 의 정수이다)
 상기 M은 금이고, L은 티올기를 포함하는 리간드이며, R은 하기 화학식 2로 표시되거나, 탄소수가 10개 이상인 알킬기를 가지는 이미다졸리움 및 2+ 전하를 가지는 금속이온 중에서 선택된 어느 하나의 양이온인 것을 특징으로 하는 금 클러스터의 제조방법.

[화학식2]



(단, $l \geq 8$ 의 정수이다)

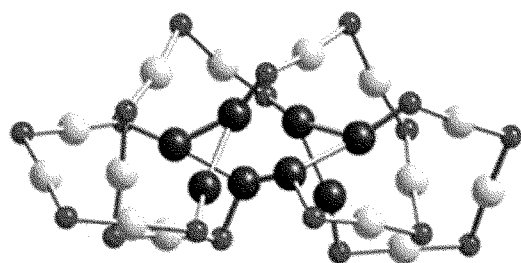
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
 상기 금과 리간드는 1: 0.5 내지 1의 원소비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 금 클러스터의 제조방법.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
 상기 금 클러스터는 $\text{Au}_{22}\text{L}_{18}\text{Rn}$ (단, $n=3-18$ 의 정수)인 것을 특징으로 하는 금 클러스터의 제조방법.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
 상기 금 클러스터는 $\text{Au}_{25}\text{L}_{18}\text{Rn}$ (단, $n=3-18$ 의 정수)인 것을 특징으로 하는 금 클러스터의 제조방법.
- [청구항 14] 제10항에 있어서,
 상기 리간드는 글루타싸이온인 것을 특징으로 하는 금 클러스터의 제조방법.
- [청구항 15] 제10항에 있어서,
 상기 양이온은 테트라옥틸암모늄, 테트라데실암모늄, 1-데실-3-메틸이미다졸리움, 카드뮴 이온, 아연 이온 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 금 클러스터의 제조방법.
- [청구항 16] 제10항에 있어서,
 c) 에탄올 또는 메탄올 용매에 상기 b) 단계에 따른 반응 생성물을 용해시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 금 클러스터의

제조방법.

[청구항 17] 제10항 내지 제16항 중 어느 한 항의 제조방법에 따른 금 클러스터를 포함하는 체내 발광 이미징 프로브.

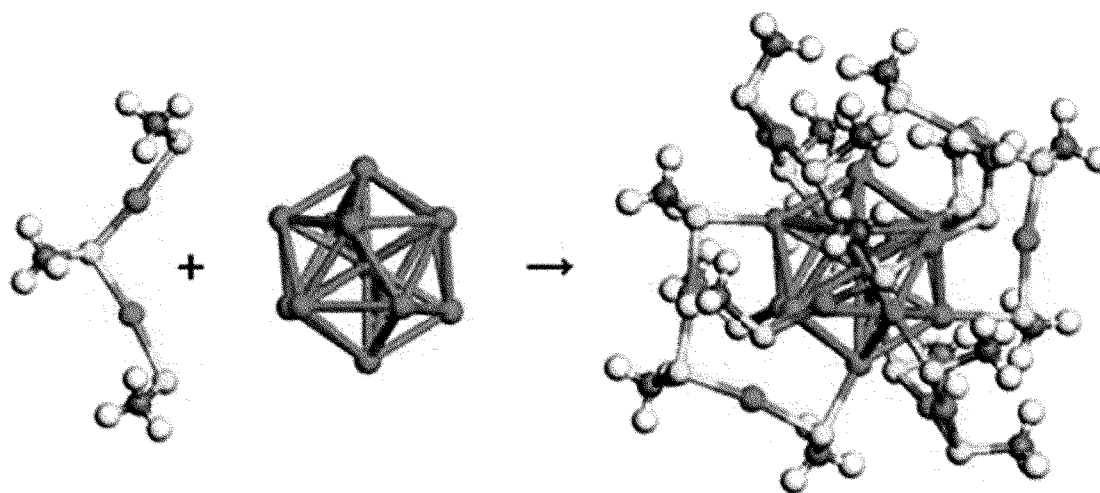
[청구항 18] 제10항 내지 제16항 중 어느 한 항의 제조방법에 따른 금 클러스터를 포함하는 디스플레이 소자.

[도1]

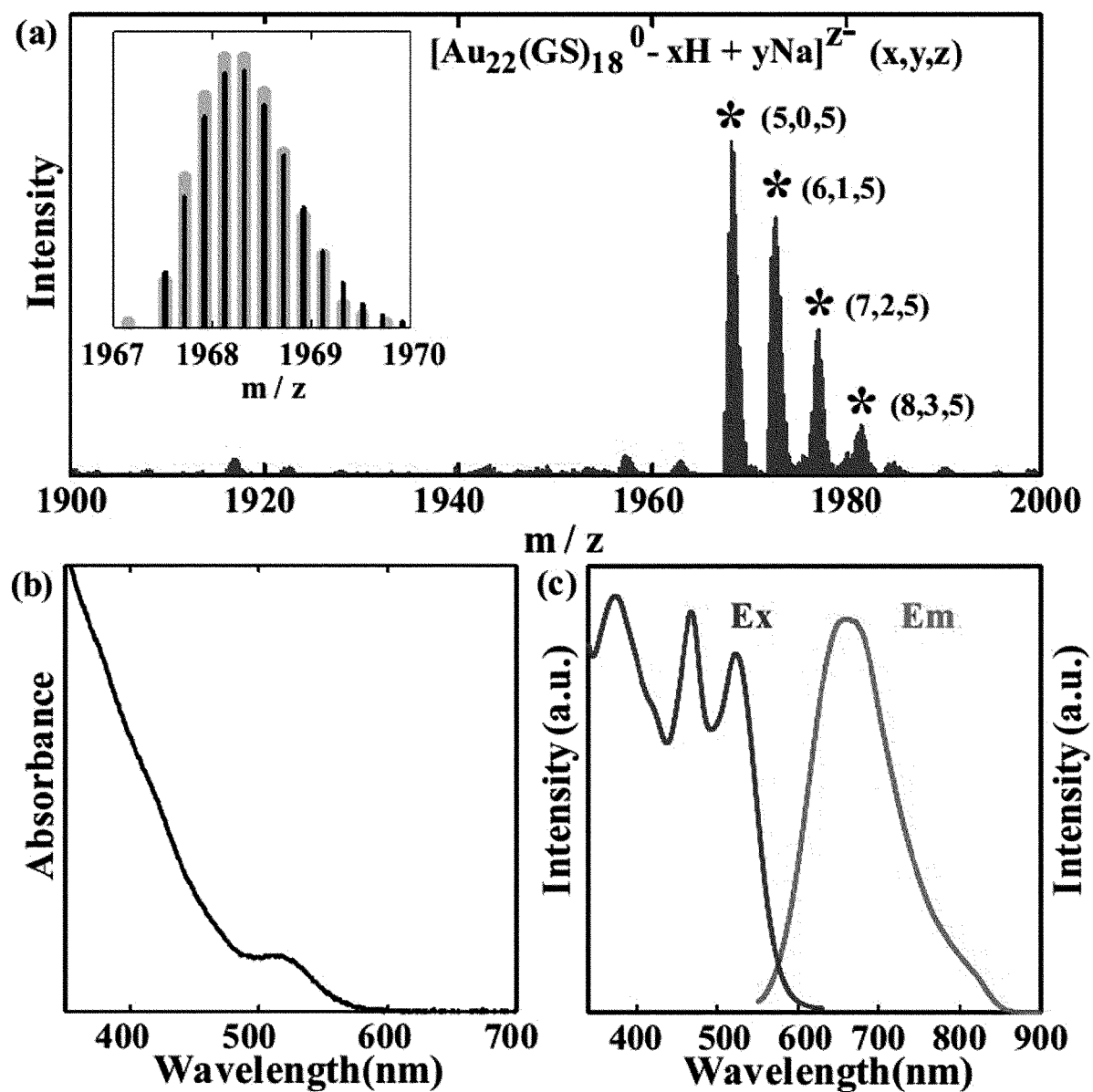


- : Au (Core)
- : Au (shell ring)
- : Glutathione (shell ring)

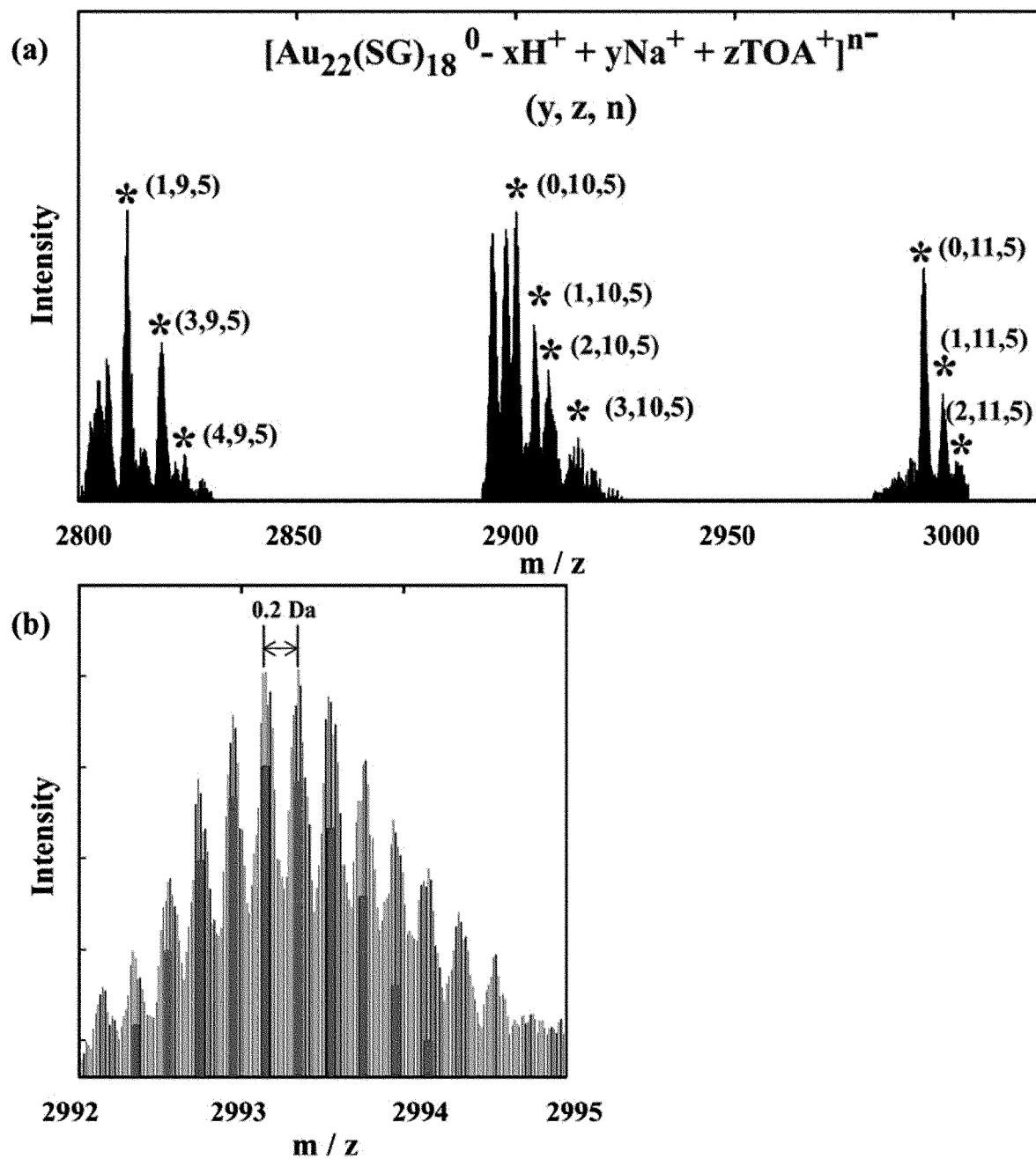
[도2]



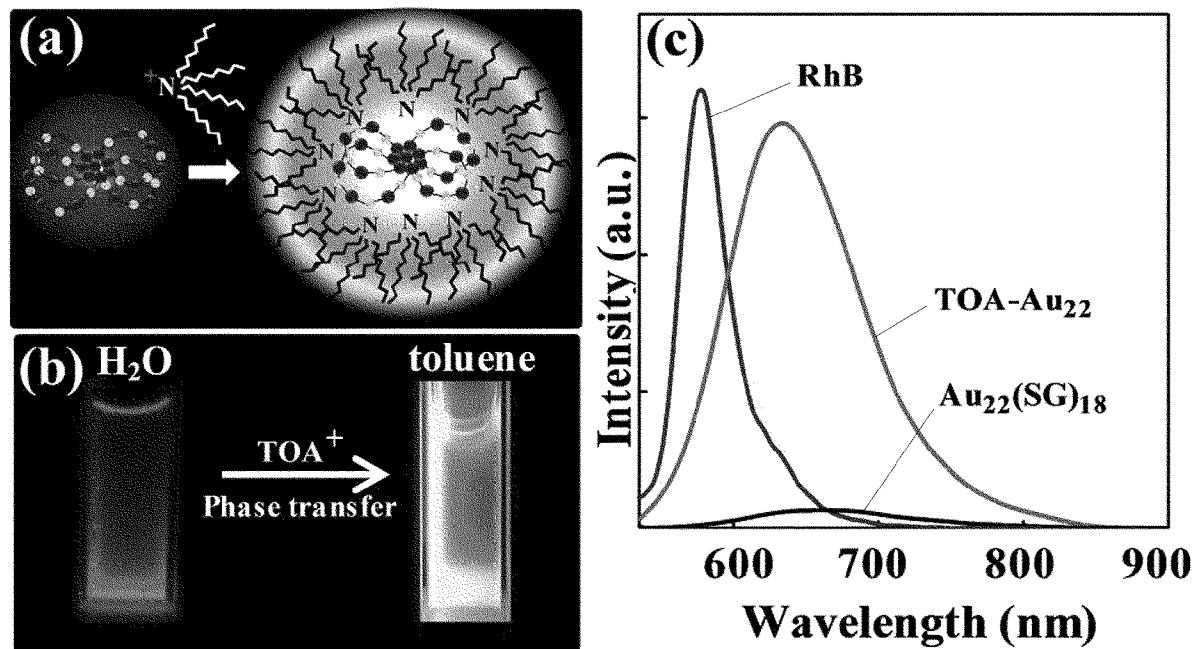
[도3]



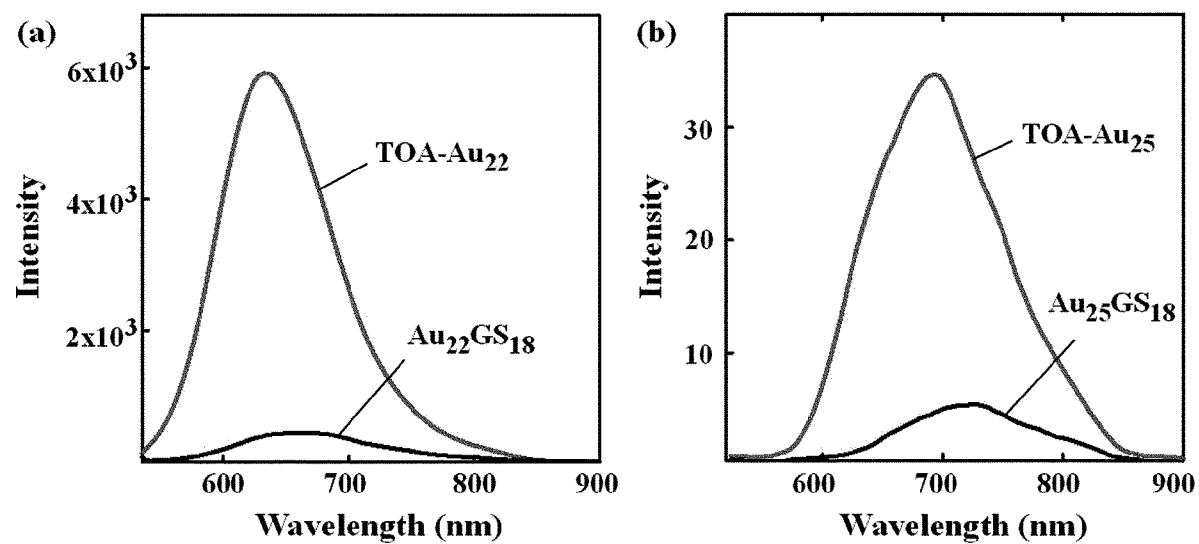
[도4]



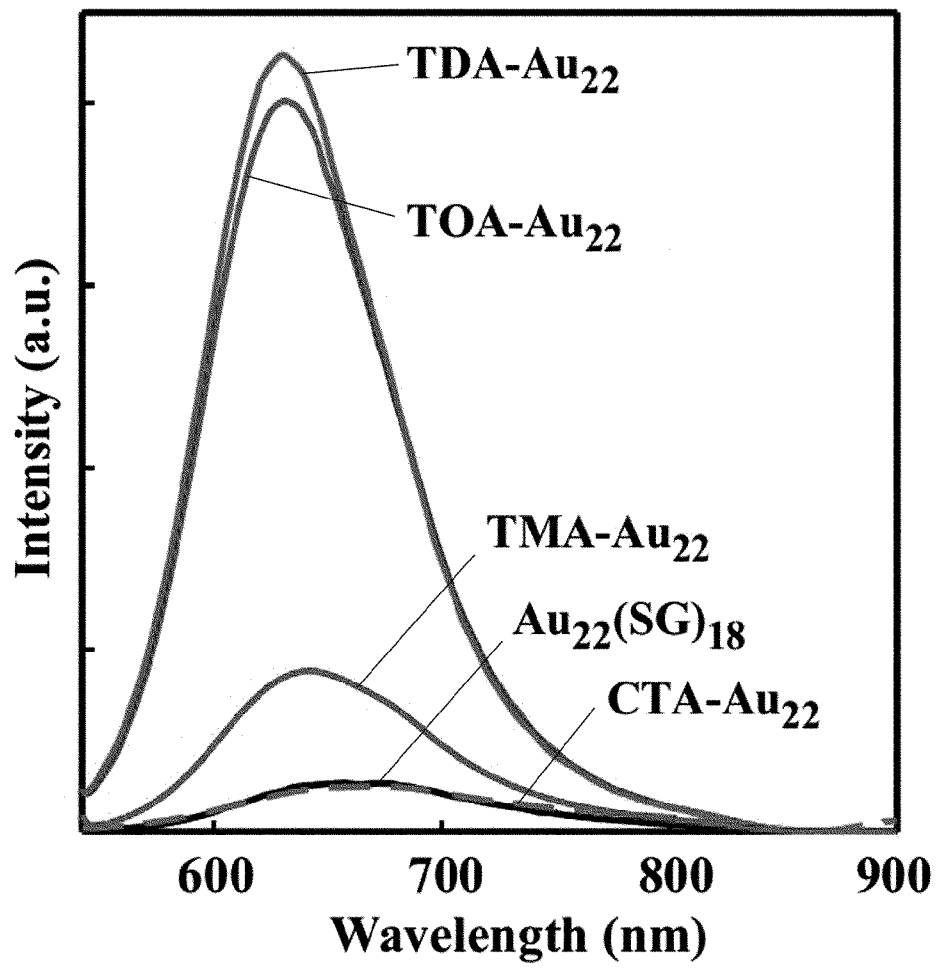
[도5]



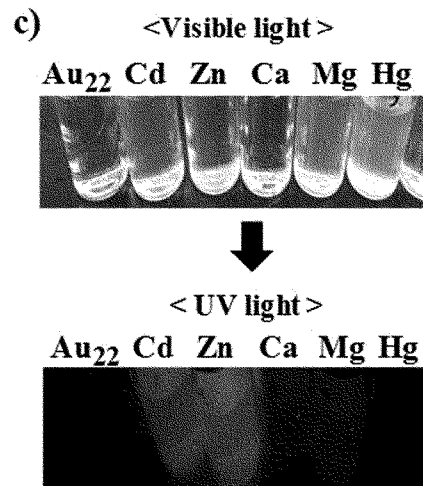
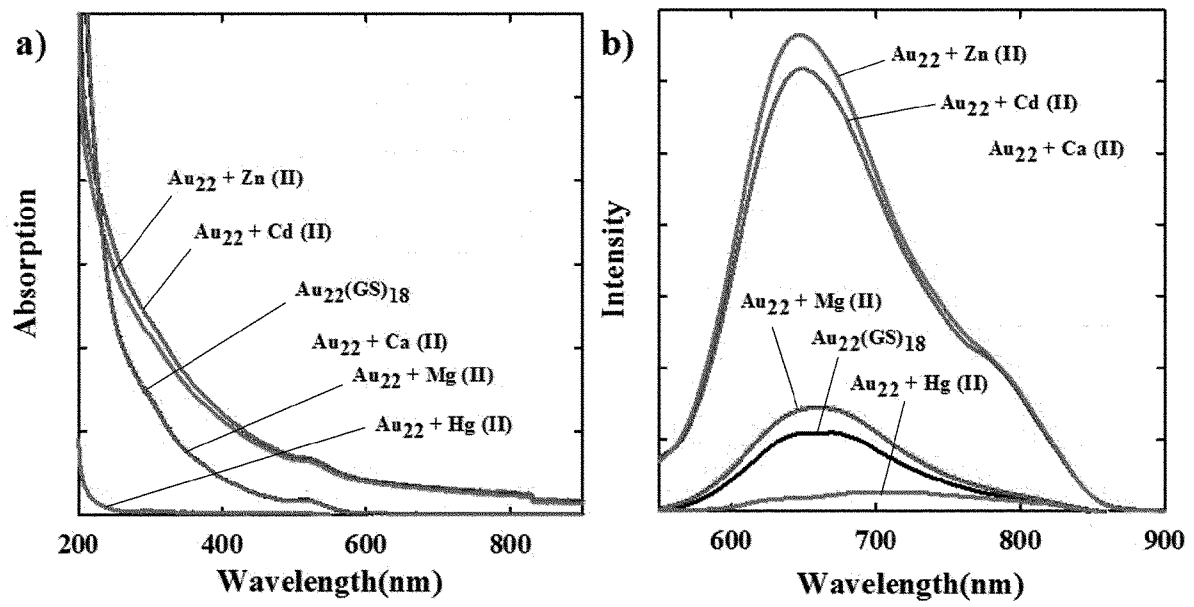
[도6]



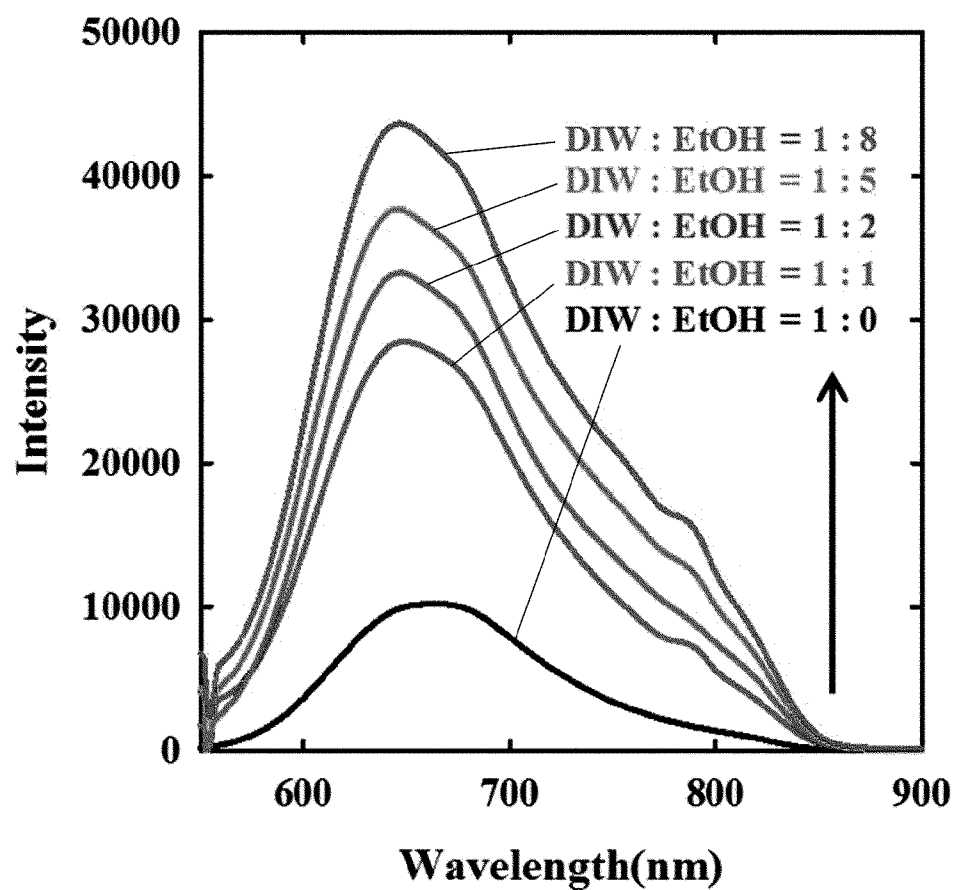
[도7]



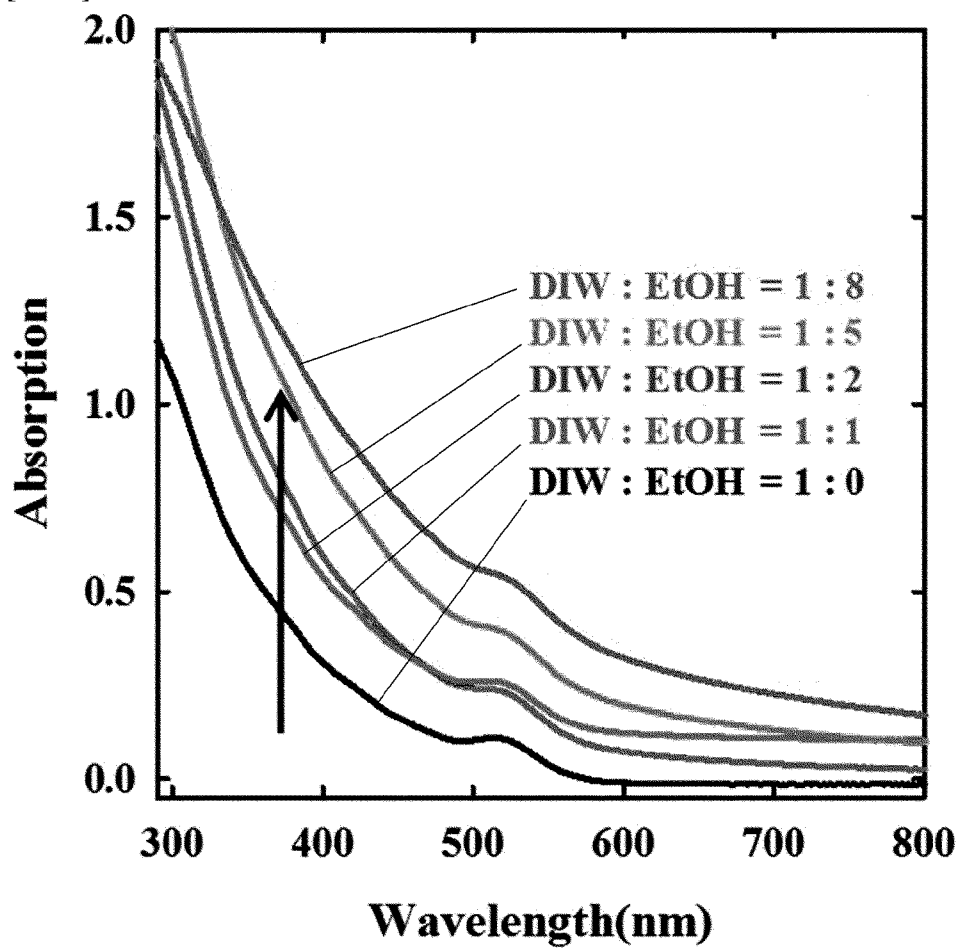
[도8]



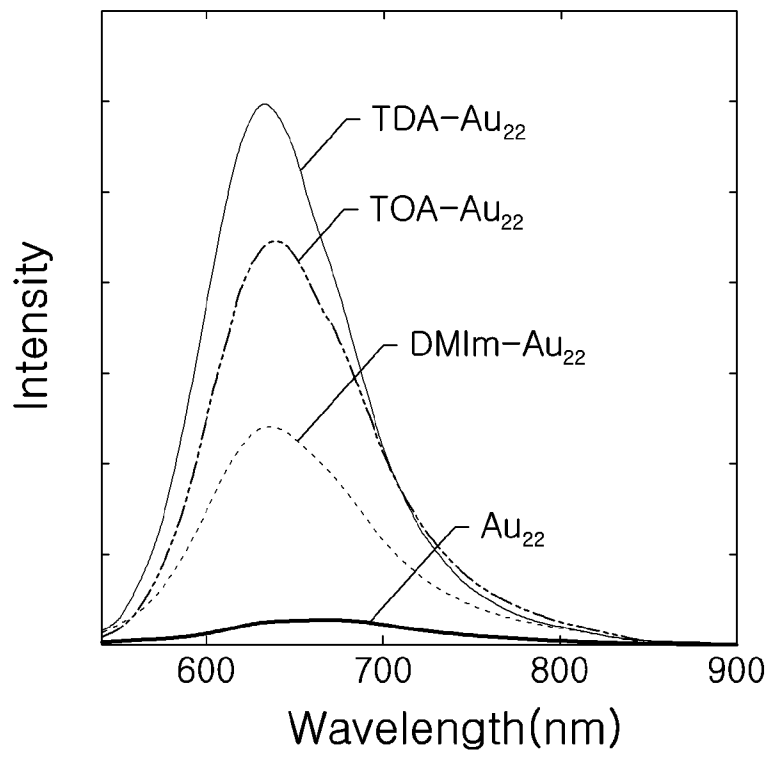
[도9]



[도10]



[도11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010363**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09K 11/06(2006.01)i, C07F 1/12(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/06; C07F 1/12; G01N 33/574

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: gold nanoclusters, glutathione, thiol, luminescent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012-0052513 A1 (THALAPPIL, Pradeep et al.) 01 March 2012 See abstract, the claims, paragraph [0036].	1,2,4,6,7,10,11,13 ,15,16
Y		3,5,12,14
A		8,9,17,18
Y	YU, Y. et al. Identification of A Highly Luminescent Au ₂₂ (SG) ₁₈ Nanocluster, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136 (4), pp. 1246-1249	3,5,12,14
A	NEGISHI, Y. et al. Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (14), pp. 5261-5270	1-18
A	WU, Z. et al. Probing the Structure and Charge State of Glutathione-Capped Au ₂₅ (SG) ₁₈ Clusters by NMR and Mass Spectrometry, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (18), pp. 6535-6542	1-18
A	KWAK, K. et al. Electrochemical Characterization of Water-Soluble Au ₂₅ Nanoclusters enabled by Phase-Transfer Reaction, J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3 (17), pp. 2476-2481	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 FEBRUARY 2016 (15.02.2016)

Date of mailing of the international search report

15 FEBRUARY 2016 (15.02.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010363

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHANG, C. et al. Glutathione-capped Fluorescent Gold Nanoclusters for Dual-Modal Fluorescence/X-ray Computed Tomography Imaging, J. Mater. Chem. B, 2013, 1, 5045-5053	1-18
PX	PYO, K. et al. Ultrabright Luminescence from Gold Nanoclusters: Rigidifying the Au(I)-Thiolate Shell, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137 (25), pp. 8244-8250, (10 June 2015 Publication)	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/010363

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2012-0052513 A1	01/03/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 11/06(2006.01)i, C07F 1/12(2006.01)i																										
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 11/06; C07F 1/12; G01N 33/574 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: gold nanoclusters, glutathione, thiol, luminescent																										
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2012-0052513 A1 (THALAPPIL PRADEEP 등) 2012.03.01 요약, 특허청구범위, 식별번호 [0036] 참조.</td> <td>1,2,4,6,7,10,11,13,15,16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>3,5,12,14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>8,9,17,18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Y. YU et al. Identification of a highly Luminescent Au22(SG)18 Nanocluster, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136 (4), pp 1246-1249</td> <td>3,5,12,14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Y. NEGISHI et al. Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (14), pp 5261-5270</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Z. WU et al. Probing the Structure and Charge State of Glutathione-Capped Au25(SG)18 Clusters by NMR and Mass Spectrometry, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (18), pp 6535-6542</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>K. KWAK et al. Electrochemical characterization of water-soluble Au25 nanoclusters enabled by phase-transfer reaction, J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3 (17), pp 2476-2481</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	US 2012-0052513 A1 (THALAPPIL PRADEEP 등) 2012.03.01 요약, 특허청구범위, 식별번호 [0036] 참조.	1,2,4,6,7,10,11,13,15,16	Y		3,5,12,14	A		8,9,17,18	Y	Y. YU et al. Identification of a highly Luminescent Au22(SG)18 Nanocluster, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136 (4), pp 1246-1249	3,5,12,14	A	Y. NEGISHI et al. Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (14), pp 5261-5270	1-18	A	Z. WU et al. Probing the Structure and Charge State of Glutathione-Capped Au25(SG)18 Clusters by NMR and Mass Spectrometry, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (18), pp 6535-6542	1-18	A	K. KWAK et al. Electrochemical characterization of water-soluble Au25 nanoclusters enabled by phase-transfer reaction, J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3 (17), pp 2476-2481	1-18
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																								
X	US 2012-0052513 A1 (THALAPPIL PRADEEP 등) 2012.03.01 요약, 특허청구범위, 식별번호 [0036] 참조.	1,2,4,6,7,10,11,13,15,16																								
Y		3,5,12,14																								
A		8,9,17,18																								
Y	Y. YU et al. Identification of a highly Luminescent Au22(SG)18 Nanocluster, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136 (4), pp 1246-1249	3,5,12,14																								
A	Y. NEGISHI et al. Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (14), pp 5261-5270	1-18																								
A	Z. WU et al. Probing the Structure and Charge State of Glutathione-Capped Au25(SG)18 Clusters by NMR and Mass Spectrometry, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (18), pp 6535-6542	1-18																								
A	K. KWAK et al. Electrochemical characterization of water-soluble Au25 nanoclusters enabled by phase-transfer reaction, J. Phys. Chem. Lett., 2012, 3 (17), pp 2476-2481	1-18																								
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																										
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																										
국제조사의 실제 완료일 2016년 02월 15일 (15.02.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 02월 15일 (15.02.2016)																								
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 오세주 전화번호 +82-42-481-5596 																								

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	C. ZHANG et al. Glutathione-capped fluorescent gold nanoclusters for dual-modal fluorescence/X-ray computed tomography imaging, J. Mater. Chem. B, 2013, 1, 5045-5053	1-18
PX	K. PYO et al. Ultrabright Luminescence from Gold Nanoclusters: Rigidifying the Au(I)-Thiolate Shell, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137 (25), pp 8244-8250, (2015.06.10.공개)	1-18

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/010363

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 2012-0052513 A1

2012/03/01

없음