

수면상에서 L- α -Dilauryl phosphatidylcholine 단분자층의 맥스웰 변위전류에 관한 연구

박근호[†]

[†]창원대학교 화공시스템공학과
(2015년 8월 12일 접수; 2015년 9월 14일 수정; 2015년 9월 30일 채택)

A Study on the Maxwell Displacement Current in Monolayer of L- α -Dilauryl phosphatidylcholine on the Water Surface

Keun-Ho Park[†]

[†]*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon Gyeongnam 641-773, Korea
(Received August 12, 2015; Revised September 14, 2015; Accepted September 30, 2015)*

요약 : 변위전류 측정법을 L- α -dilauryl phosphatidylcholine(DLPC) 단분자 막의 연구에 적용하였다. 변위전류는 물 표면에서 DLPC 단분자 층에서 압축과 확장에 의해 발생되었다. 맥스웰 변위전류(MDC) 발생은 분자 당 점유면적 200 Å² 에서 40 Å²에 대하여 관찰하였다. 맥스웰 변위전류는 단분자 층의 압축 사이클에 대해 조사하였으며, MDC의 최대 값은 압축 사이클의 표면 압력이 처음 상승하기 바로 직전의 분자당 점유면적에서 나타나는 것을 알 수 있었다. LB막의 단분자층 표면 형태는 원자 힘 현미경(AFM)으로 측정하였다. 결과적으로, AFM 이미지에 나타난 LB막의 특성은 단분자 층의 배향이 좋았으며 단분자 층의 두께는 약 5~10 nm였다.

Abstract : We applied a displacement current measurement technique for the study of L- α -dilauryl phosphatidylcholine (DLPC) monolayer. Displacement current was generated at the DLPC monolayer on the water surface, while induced by compression and expansion of the monolayer. Generation of Maxwell displacement current (MDC) was observed when surface areas per DLPC molecule were approximately 200 Å² and 40 Å². We investigated MDC for monolayer compression cycles, and found that MDC reached the maximum at the molecular area, which was measured right before surface pressure began to increase during compression cycles. The monolayer surface morphology of Langmuir-Blodgett (LB) films was characterized using atomic force microscope (AFM). As a result, we measured the result from the microscopic properties shown in the AFM images of LB films that molecules in the monolayer were in good orientations and the thickness of the monolayer ranged from 5 to 10 nm.

Keywords : DLPC, surface pressure, AFM, LB film, MDC.

[†]Corresponding author (E-mail: khopark@changwon.ac.kr)

1. 서론

Langmuir(L)막 상에서 분자 배열을 일정하게 하여 Langmuir-Blodgett(LB)막을 제작하는 연구가 냄새 센서, 이온 센서, 습도 센서, 가스 센서 등과 다분자막을 이용한 바이오, 인지질, 계면활성제 첨가 등의 영역으로 크게 진전되고 있으며[1-6], 전기 광학 소자와 광 자극에 의한 분자 구조의 변화를 이용한 분자 기억 소자에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한 광메모리 시스템에서는 여러 가지 관능기를 함유하고 있는 물질들을 이용하여 가역적인 광이성화 현상 등에 기인한 기능성 소재로서 기대를 가지고 있다. LB법은 초박막의 합성에 대하여 그 분자 정렬이 수 nanometer 두께로 정밀하게 조절할 수 있기 때문에 좋은 방법이다[7-9]. 고분자의 LB막은 일반적인 LB 박막에 비해 안정하기 때문에 전기광학 소자 설계에 사용되어지고 있다. 일반적으로 LB막을 제조할 때 소수성 분자의 회합체 형성을 차단하기 위하여 유연성이 좋은 인지질을 혼합시킨다[10-14].

본 연구에서는 전형적으로 사용되는 인지질(DLPC)을 수면상에 전개시킨 Langmuir(L)막의 Maxwell 변위전류(MDC)를 측정하여 그 특성을 검토하고, 그 LB막을 제조하여 막의 표면 상태를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 장치 및 기기

본 연구에 사용한 인지질(DLPC)은 Sigma Chemical, Co.에서 제조한 것을 구입하여 사용하였다. DLPC의 분자식을 Fig. 1에 나타내었다.

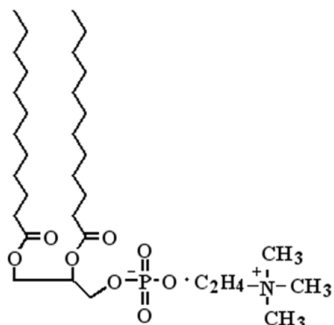


Fig. 1. Molecule used in the present study.

용매로 사용한 클로로포름은 덕산약품(주)에서 제조한 특급시약을 사용하였다. 트로프 세척에는 동양화학의 *N,N*-dimethylformamide (DMF) 1급 시약, 덕산약품(주)아세톤 1급 및 이소프로필알코올 1급 시약을 각각 사용하였다. LB제작을 위하여 ITO 유리기판을 친수성 처리에 동양화학의 수산화칼륨 1급 시약과 덕산약품(주)에서 제조한 아세톤 1급 및 에탄올 1급 시약을 사용하였다.

LB제작 장치는 단일 베리어(single barrier)이고, 표면압 센서가 부착된 NIMA Technology Langmuir-Blodgett trough 611(England)을 사용하였다.

Fig. 2는 MDC 측정 장치를 나타낸 것이다(Nippon Laser NL-LB1000). 전극 1(상부 전극)은 면적이 46.5 cm²인 원형 ITO 유리로서 스테인레스 강으로 차폐시켰으며, 트로프(trough)에 탈착이 용이하도록 하였다. 전극 2(하부 전극)는 금선으로 수중에 설치하였다. 전극 1과 수면의 거리는 1.0 mm로 하였고, DLPC 단분자 0.2 mol/L를 수면상에 전개시킨 다음 10분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 베리어(barrier)를 40 mm/min의 속도로 압축 및 확장시켜 변위 전류를 측정하였다.

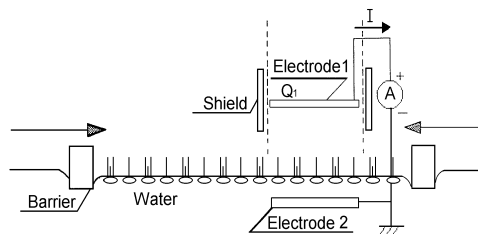


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup used for the present study.

2.2. 전개액의 제조

LB제작을 위하여 우선 트로프를 DMF, 이소프로필알코올, 그리고 아세톤 순으로 깨끗이 닦은 후 초순수(18 M Ω)로 3회 세척한다. 트로프에 초순수를 채운 후 기수계면에 DLPC 용액을 수면상에 전개시킨다. 20분간 방치하여 용매를 완전히 휘발시킨 후 베리어를 70 mm/min의 속도로 2회 압축 및 확장을 통하여 제작 압력을 결정하였다. 본 제작에서는 표면 압력을 40 mN/m로 일정하게 고정시키고 디퍼(dipper)의 속도를 5

mm/min로 Y-type의 단분자막을 제작하였다. DLPC 1.0×10^{-3} , 3.0×10^{-3} 및 5.0×10^{-3} mol로 혼합한 후 수면상에 단분자막을 형성시켜 LB막을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자 점유 면적 변화에 따른 변위 전류

DLPC를 사용하여 수면에 L막을 형성시킨 후 배리어를 압축, 팽창하면 다음 식 (1)로 표시되는 전하량 Q 가 상부 전극 1에 유기되고, 이 유기 전하량이 전류계를 통하여 검출된다[6, 7].

$$Q = -\frac{N}{d}m_z - \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}\phi_s \quad (1)$$

여기서

ϵ_0 : 진공의 유전율

ϵ : 공기의 비유전율

d : 상부 전극과 수면과의 거리

S : 상부 전극 면적

ϕ_s : 수면의 전위

N : DLPC 단분자막의 분자 밀도

m_z : 분자의 쌍극자 모멘트 수직 성분이다.

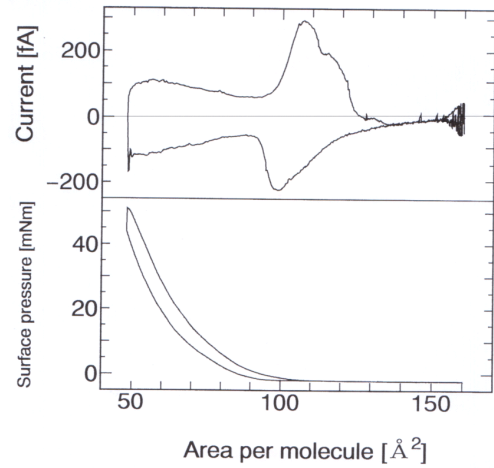
또한 DLPC 단분자막의 외부에서 압력을 가하면 막의 상태와 구조가 변하게 되므로 이 때, 상부 전극과 하부전극 간의 분자간 전속 밀도가 변화할 때 변위 전류는 흐르게 되며, 외부 회로를 통하여 흐르는 변위전류 I 는 식 (2)와 같다[9].

$$I = -\frac{dQ}{dt} = -\frac{m_z}{d} \frac{dN}{dt} - \frac{N}{d} \frac{dm_z}{dt} - \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} \frac{d\phi_s}{dt} \quad (2)$$

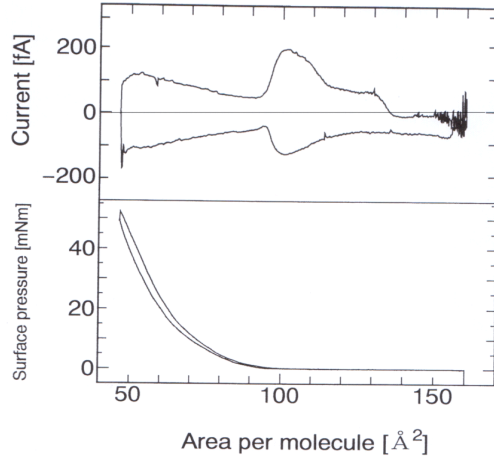
여기에서 제 1 항은 분자의 배향 상태가 변화하여, 쌍극자의 수직 방향 성분 m_z 가 변화할 때 흐르는 전류이고, 제 2 항은 전극 밑에 존재하는 분자수가 변화할 때 흐르는 전류이며, 제 3 항은 수면의 계면 전위가 변화할 때 흐르는 전류로서 변위 전류를 구분할 수 있다. 식(2)에서 보면, 배리어 압력에 의한 계면 전위의 변화는 무시할 수 있는 양이므로 결국 변위 전류의 크기는 N 와 m_z 의 시간에 따른 변화에 좌우됨을 알 수 있다.

DLPC를 수면에 전개시켜 배리어를 압축시켰

을 때 분자의 점유 면적에 대한 표면압과 변위전류의 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 500 μ L를 전개했을 때 1차 및 2차 압축과 확장을 했을 경우의 분자 점유 면적을 나타낸 것이다.



(a) 1st compression and expansion



(b) 2nd compression and expansion

Fig. 3. A typical example of the displacement current measurement for polyamic acid monolayer of 500 μ L solution deposition on the water surface.

Fig. 3(a)를 보면, 1차 압축으로 분자의 점유 면적을 160 \AA^2 부터 50 \AA^2 부근까지 압축시켰다. 압축이 처음 시작되었을 때 변위전류는 발생하지 않았으며, 약 135 \AA^2 부근에서 변위 전류

가 발생하기 시작하여 108 \AA^2 에서 큰 피크가 발생하였다[12]. 또한 표면압의 변화는 분자 당 점유면적이 105 \AA^2 부근에서 볼 수 있었다. Fig. 4(b)의 2차 압축의 경우는 분자당 점유 면적이 적어지므로 변위전류는 약 134 \AA^2 부근에 변화를 볼 수 있고, 약 100 \AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이 후 변위 전류의 피크가 사라지는 지점인 93 \AA^2 부근에서 표면압의 변화가 나타난다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)를 비교하면 1차 및 2차 압축시 변위 전류 및 표면압의 경우를 비교해 보면 1차와 2차 압축시 변위전류의 최대 피크는 8 \AA^2 정도의 차가 발생한다. 표면압의 발생 역시 12 \AA^2 정도의 차가 발생한다. 따라서 변위전류 및 표면압변화의 상당한 차가 발생함을 볼 수 있으며, 이것은 압축시 분자간의 H-aggregation에 의한 것으로 생각된다.

3.2. 압축 및 확장에 따른 변위 전류

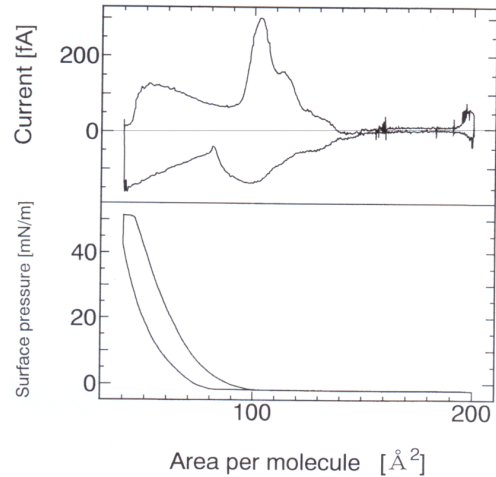
DLPC의 전개량 증가에 따른 영향을 검토하기 위하여 체적비를 변화시켜 수면상에 전개시켰다. Fig. 4는 DLPC $800 \mu\text{L}$ 전개와 $800 \mu\text{L}$ 보다 분자 점유 면적이 상대적으로 적은 절반 수준인 $400 \mu\text{L}$ 를 전개했을 경우를 나타내었다.

Fig. 4(a)는 DLPC $400 \mu\text{L}$ 를 전개시켜 분자의 점유 면적을 200 \AA^2 부터 40 \AA^2 부근 까지 압축하였다. 전개 시 압축과 확장의 경우를 보면, 처음 압축이 시작되었을 때 변위 전류는 발생하지 않았으며, 약 140 \AA^2 부근에서 변위전류가 발생하기 시작하여 표면압이 나타나기 직전인 108 \AA^2 에서 큰 피크가 발생하였다. 따라서 표면압의 변화는 변위전류의 큰 피크가 사라지는 지점인 97 \AA^2 부근에서 변화가 나타났다.

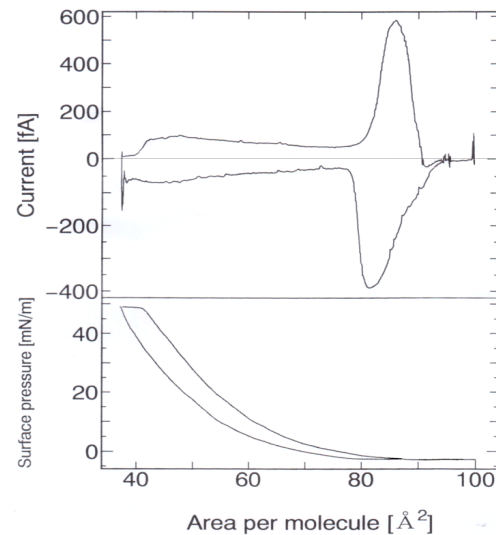
Fig. 4(b)의 경우는 전개량을 2배 정도 증가시킨 $800 \mu\text{L}$ 를 전개한 후 베리어를 2차 압축 및 확장하였을 때, 변위 전류를 측정된 결과로서 분자당 점유 면적이 92 \AA^2 부근에서 변화를 볼 수 있고, 약 86 \AA^2 부근에서 큰 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이 후 변위 전류의 피크가 크게 감소되면서 표면압의 변화가 나타난다. Fig. 4(a)와 (b)를 비교하면 전개량을 증가시키면서 압축, 확장 시 전개량을 2배 증가시켜 압축할 경우 약 22 \AA^2 정도의 점유 면적 차가 발생하였다.

또한 표면압의 변화는 차가 4 mN/m 정도 발생됨을 알 수 있다. 이러한 차는 DLPC 소수기의 회합에 의한 것으로 생각된다. 이러한 현상은 인지질과 같은 유연한 물질도 인지질 DLPC의 분

자가 크기 때문에 일반적인 물질과 같은 경향을 나타내고 있어 압축과 확장이 원만하지 않는 것으로 사료된다[5]. 한편 여기서는 나타내지 않았지만 제 3 차의 압축 및 확장시 표면압, 변위 전류의 변화는 제2차 압축 및 확장시와 거의 변화가 없었다.



(a)



(b)

Fig. 4. Displacement current measurement for compression and expansion of DLPC monolayer of $400 \mu\text{L}$ (a) and $800 \mu\text{L}$ (b) solution deposition on the water surface.

3.3. DLPC LB막의 AFM 이미지 측정

DLPC 단분자 층 LB막의 평균 크기와 표면 거칠기(surface roughness)를 AFM을 사용하여 조사하였다. DLPC LB 단분자막으로 제작되어진 표면을 AFM으로 관찰하여 3차원 이미지로 나타내었다.

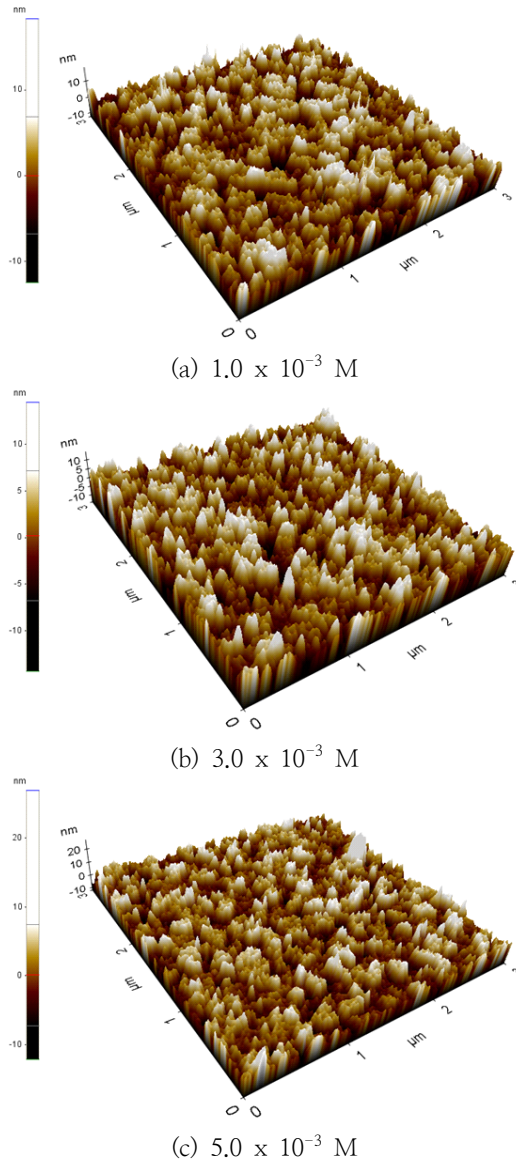


Fig. 5. Surface morphology of DLPC monolayers LB films structure spreaded in 600 μ L solution using atomic force microscope.

Fig. 5(a), (b)와 (c)는 각각 DLPC 1.0×10^{-3} M, 3.0×10^{-3} M, 5.0×10^{-3} M의 용액 600 μ L의 LB단분자막의 표면을 나타낸 것으로 Fig. 5(a)는 ITO 유리 기판에 코팅된 LB막 표면을 보면 수직거리가 최대 10 nm 정도의 아주 작은 굴곡을 가지고 있으며, 일부분에 회합체를 형성하였으나 크게 거칠지 않음을 볼 수 있다.

Fig. 5(b)의 LB막 표면은 5~10 nm의 작은 굴곡이 보인다. 그리고 몇 개의 소수막의 응집과 핀홀(pin-hole)이 나타남을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5(c)의 막 표면은 10~20 nm의 작은 굴곡이 보인다. 그리고 한두 개의 소수막의 응집과 핀홀이 나타남을 볼 수 있다. Fig. 5에서 보면 유리기판 상의 DLPC 단분자 LB막의 표면형태는 전체적으로 보면 5~20 nm로 나타났으며, 모두 회합체 형성과 핀홀이 존재함을 볼 수 있다. 따라서 인질질의 농도가 클수록 응집이 많아져서 LB막의 표면 형태는 거칠어지며, 이는 소수기간의 회합에 의한 것임을 알 수 있다[15].

Fig. 5(b)에서 ITO기판 상의 AFM 이미지를 보면 DLPC 단분자 LB막의 표면형태는 작은 표면 거칠기로 평균 5.0~10.0 nm로서 LB단분자막의 표면 거칠기가 전체적으로 가장 고르게 나타났으나, 역시 회합체와 핀홀이 존재함을 볼 수 있다. 따라서 DLPC 단분자 LB 박막제조에서 전개량의 증가는 소수기의 회합체의 증가를 초래하는 것으로 추정할 수 있으며, LB 단분자 박막의 표면 거칠기를 고르게 조절할 수 있는 것은 분자 크기에 알맞은 적절한 전개량의 조절로 좋은 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

4. 결론

DLPC를 수면 상에서 전개시킨 Langmuir (L) 막의 π -A곡선과 Maxwell 변위전류(MDC), LB 막의 AFM 이미지를 측정하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수면상에서 DLPC 용액은 압축과정에서 기체막, 액체 팽창막 그리고 액체응축막, 고체막을 이루고 있었고, 2차 압축의 경우 1차 곡선보다 분자 당 점유면적이 적어지므로 인하여 매우 안정되어 LB막을 제작하기에 적합함을 알 수 있었다.
2. Maxwell 변위전류(MDC)의 최대치는 1차

및 2차 압축시 모두 표면압이 상승되기 직전에 분자 점유 면적에서 나타남을 볼 수 있었다.

3. 1차 및 2차 압축 시 1차에 비해 2차의 변위 전류 및 표면압의 분자 당 점유면적이 감소하는 것은 소수기의 회합체 형성에 의한 것으로 생각된다.
4. DLPC LB 단분자막의 AFM 이미지로부터 회합 및 핀홀 부분을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2014~2015년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. A. U. Ulmann, *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic press: San Diego, CA, 1991.
2. David J. Lestage, Min Yu, and Marek W. Urban, Stimuli-Responsive Surfactant/Phospholipid Stabilized Colloidal Dispersions and Their Film Formation, *Biomacromolecules*, **6**, 1561 (2005).
3. S. Garcia-Manyes, G. Oncins, and F. Sanz, Effect of Ion-Binding and Chemical Phospholipid Structure on the Nanomechanics of Lipid Bilayers Studied by Force Spectroscopy, *Biophysical Journal*, **89**, 1812 (2005).
4. A. Mangiarotti, B. Caruso, and N. Wilke, Phase coexistence in films composed of DLPC and DPPC: A comparison between different model membrane systems, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1838**, 1823 (2014).
5. D. W. Kang and K. H. Park, Photoisomerization LB Monolayer Films Mixed with Fatty Acid and Phospholipid at Difference Mixture Ratio, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **17(3)**, 183 (2000).
6. Y. Majima, Y. Kanai, and M. Iwamoto, Maxwell displacement-current generation due to *trans-cis* photoisomerization in monolayer Langmuir-Blodgett film, *J. Appl. Phys.*, **72(4)**, 1637 (1992).
7. K. H. Park and M. Iwamoto, Maxwell Displacement Current across Langmuir Phospholipid Monolayers mixed with Azobenzene by Photoisomerization, *J. Collo. Inter. Sci.*, **193**, 71 (1997).
8. Y. H. Chung and W. S. Lee, The Capacitance Properties of DLPC Liquid Membrane Fabricated by LB Method, *J. KIEEME*, **11(8)**, 628 (1998).
9. K. H. Park and T. G. Park, A Study on the Photoisomerization of Fatty Acid and Polyamic Acid Mixture, *J. Kor. Inst. Elec. Mater. Eng.*, **15(8)**, 695 (2002).
10. S. Garcia-Manyes, G. Oncins, and F. Sanz, Effect of pH and ionic strength on phospholipid nanomechanics and on deposition process onto hydrophilic surfaces measured by AFM, *Electrochimica Acta*, **51**, 5029 (2006).
11. S. H. Choi, T. C. Son, J. Y. Song, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23(2)**, 137 (2006).
12. K. H. Park, A Study on the Langmuir-Blodgett Films of Polyamic Acid Monolayer Containing *p*-Nitroazobenzene, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(2)**, 213 (2011).
13. Y. Li, C. Zhu, J. Zhu, H. Liang, D. Chen, H. Zhao, and B. Liu, Nanomechanics of phospholipid LB film studied layer by layer with AFM, *Chemistry Central J.* **8**, 71 (2014).
14. C. H. Min, T. C. Son, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Ultrathin Film Prepared Functional Polyimide by Langmuir-Blodgett Method, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(4)**, 400 (2009).
15. K. H. Park and S. Lee, Characteristics of Ultrathin Film Prepared through Nano-Sized Langmuir Blodgett Monolayer of Functionalized Polyimide, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(2)**, 224 (2009).