

# 열자격 변위 전류법에 의한 인지질막의 구조 연구

논문  
9-7-7

## A Study on the Structural of Phospholipid Membranes by Thermally Stimulated Displacement Current Method

이 경 섭\*, 김 우 연\*\*, 권 영 수\*\*, 이 준 웅&, 강 도 열#

(Kyung-Sup Lee, Woo-Youn Kim, Young-Soo Kwon, Joon-Ung Lee, Dou-Yol Kang)

### Abstract

In This study, deposited lipid membranes on the electrode and detected thermally stimulated displacement current generated from it. The researchers examined displacement current of electric conduction organic monolayer generated due to orient change of monolayers alkylchain and changed of dipole moment vertical component due to thermally stimulated.

We paid attention to the phase transition temperature obtained by the thermally stimulated displacement current of lipid membrane layers this time. We detected the thermally stimulated displacement current peak of layers. From above results the transition temperature dilauroylphosphatidylcholine layers is about 43°C.

This study also compared above results with those obtained by differential thermal analysis method.

**Key words(중요용어)** : Thermally stimulated displacement current(열자격변위전류), LB film(LB막), Lipid membrane(지질막), Phase transition(상전이)

### 1. 서 론

현대 사회를 일컬어 정보화 사회라고 하고 있다. 정보화 사회가 현실화된 것은 최근의 컴퓨터나 정보 기기 등 전기전자기술의 발전에 의한 것이라고 생각되며 이들 컴퓨터나 정보기기는 반도체 디바이스 기술의 발달에 의존하고 있다. 반도체 디바이스는 소자의 미세화, 고속화, 고효율화의 노력이 계속되어지고 있으나 이 기술의 한계성이 예측되어지고 있으며 반도체와는 전혀 다른 차원의 디바이스기술화를 위한 개발이 시도되어지고 있다.<sup>1,4</sup> 새로운 디바이스 개발 기술 중에 특히 주목되어지고 있는 연구는 유기분자를 이용한 분자 디바이스의 제작과 제작된 분자 디바이스의 물성평가이다. 유기 분자는 분자의 설계에

따라 거의 무한의 구조를 얻는 것이 가능하며 분자 레벨의 전기적인 거동을 제어하는 것이 가능하다. 현재 유기 분자를 이용한 분자 디바이스를 제작할 수 있는 대표적인 방법으로는 Langmuir-Blodgett(LB)법이라고 알려져 왔다.<sup>1,5)</sup> LB법에 의하여 제작된 LB막은 전기 전자적인 의미로 보아 도전막, 절연막 등으로 응용 가능성을 크게 구분해 볼 수가 있으며 각각의 기능을 전기전자 분야에 응용하기 위한 연구도 활발하게 진행되어지고 있다.<sup>6,7)</sup> 그러나, LB법에 의해 제작된 분자 디바이스는 일정한 분자배향과 디바이스 상태에서의 결합이 피소화될 것이 요구되어지며 유기분자막의 기능성을 전기전자소자에 활용하기 위해서는 막을 구성하고 있는 개개의 분자가 갖고 있는 모든 특성을 검출해 내며 동시에 분자막의 물성 평가가 중요하다고 알려져 왔다.<sup>1,2,4,6)</sup> 본 연구에서는 LB막의 외부에서 자극(열)을 가할 때 막 구성 분자의 동적 거동에 따라 유기분자막의 구조와 상태가 변된다고 예상하여 외부 출력력으로서 변위전류를 관측하여 상전이 온도를 측정하였으며 시료의 열시차 분석을 해 보았다.

\* : 동신대학교 전기전자공학과

\*\* : LG 전자

\*\*\* : 동아대학교 전기공학과

& : 광운대학교 전기공학과 신기술연구소

# : 홍익대학교 전기제어공학과

접수일자 : 1995년 12월 30일

심사완료 : 1996년 7월 3일

### 2. 시료 및 실험 방법

2.1. 시료

그림 1은 본 연구에 이용한 시료의 분자구조이다. 실험에 사용한 시료는 지질단분자인 L- $\alpha$ -Dilauroyl- phosphatidyl Cholin(DLPC)로서 분자구조는 알킬체인이 2개( $2 \times C_{12}$ )인 친 지방질의 소수기와 인산에스테르, Cholin기를 포함한 친수성의 양친매성 물질로 구성되어 있으며 지질단분자는 클로로포름을 용매로 사용하여 0.2 [mmol/l]의 농도로 조성하였다. 성장기판은 마이크로슬라이드글라스( $76 [mm] \times 26 [mm] \times 1 [mm]$ )를 가공·세척하여 크롬(Cr)을 약 300[Å]두께로 진공 증착하고, 금(Au)을 약 400[Å]두께로 증착하여 사용하였으며 지질단분자를 LB법을 이용하여 Y-type, 3층으로 누적하였다.

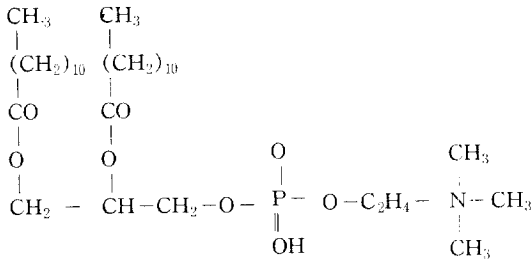


그림 1. 지질막의 분자구조  
Fig. 1. Molecule structure of L- $\alpha$ -Dilauroylphosphatidylcholin(DLPC)

2.2. 실험장치

그림2는 본 실험에 이용한 가열 냉각 시스템 구조이다. 스테인레스 기판( $100 [mm \phi]$ , 두께 0.3 [mm])에는 액체질소냉각파이프가 부착되어 있고 뒷면에 100[W]의 시스히터가 설치되어 있다. 지질막의 상전이 온도를 관측하기 위한 온도의 상승은 바이어스 전압 80[V], 1.2[A]의 전류를 공급하였으며 교류 전원을 이용했을 시, 교류자계에 따라 측정기판전극에 유도전류 발생이 우려되기 때문에 직류 전원을 사용하였다. 상부전극과 하부전극의 전기적 절연 상태에서 전극을 지지하는 기판에 열자격을 주기 위하여 전기 절연성이 우수하고 높은 열전도성을 갖고 있는 브롬나이트(체적팽창율:  $-2.9 \times 10^{-6} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$ )를 5[mm]의 두께, 70[mm]의 직경, 1.1[mm]의 깊이로 가공하여 상부전극과 하부전극을 지지하면서 상, 하부 전극 간격을 0.1[mm] 정도 열적으로 안정된 공기층을 형성하였다. 온도의 냉각은 액체 질소를 사

용하였으며, 실험 온도 범위는 ( $-100 \sim 400 [^{\circ}\text{C}]$ )로 하였고 승온속도는 0.2[ $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ]로 하여 가열, 냉각을 반복하면서 측정하였다. 온도의 측정은 전극이 놓여진 스테인레스 기판 위의 전극과는 다른 위치에 동-콘스탄탄 열전대를 사용하여 온도를 측정하였다.

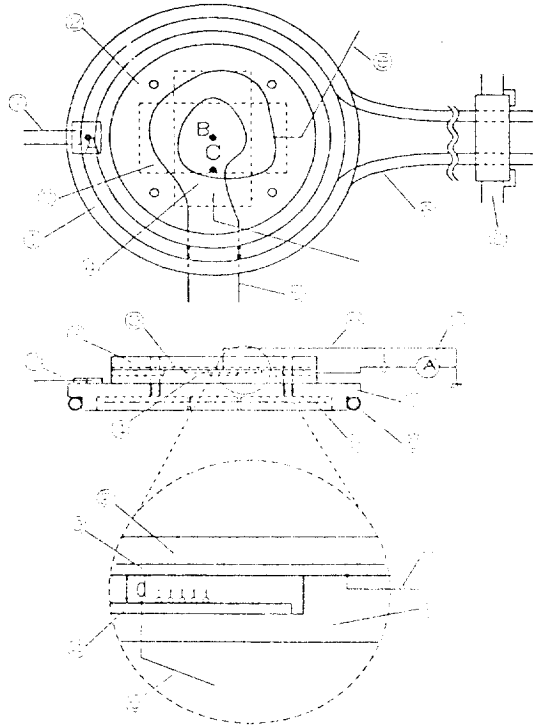


그림 2. 열자격 시스템의 구조  
① 스테인레스 판 ② BN블럭 ③ 전극 1 ④ 전극2 ⑤ 히터 ⑥ 스테인레스 튜브 ⑦ 열전 센서 ⑧ 금선 ⑨ 진공 용기 ⑩ 전류계

Fig. 2. A schematic diagram of the thermally stimulated system  
① Stainless plate ② BN blocks ③ Electrode 1 ④ Electrode 2 ⑤ Heater ⑥ Stainless tube ⑦ Thermocouple ⑧ Gold wire ⑨ Vacuum vessel ⑩ Ammeter

2.3 열자격 변위전류

그림 3은 열자격 변위전류 측정 시스템의 개략도이며 그림 4와 그림 5는 열자격 변위전류 측정을 위한 상 하부 전극의 설치 구조와 측정 원리의 개략도이다. 지질단분자막을 LB법으로 고체

기판에 누적시킨 하부전극과 변위전류 측정을 위한 상부전극의 간격  $d$ 를 공기층으로 평행하게 고정시켰다. 본 연구의 열자격 변위전류는 일반적인 열자격 전류(Thermally Stimulated Current : TSC)의 측정 방법과는 달리 하부전극의 분자막과 상부전극이 일정한 간격(공기층 : 약 0.1 [mm])을 유지시켰다.

간격  $d$ 인 공기층은 유기막과 상부전극이 접촉되어지는 경우 유기막이 파괴될 수 있는 가능성을 배제하고, 공기층이 절연층으로서 존재하므로 누설 전류 등을 제거할 수 있는 효과와 변위전류를 발생시키기 위해서 전극간에 반드시 전계만을 인가시킬 필요는 없다는 관점에서 공기층을 삽입하였다. 기판 위의 지질단분자막에서의 변위전류는 외부 자극(열)을 인가시키면 분자의 쌍극자 능률이 변화하는 것에 따라 발생하게 된다. 성막된 하부전극위의 지질단분자의 쌍극자모멘트를  $\mu$ 라고 한다면 양전극에 다음 식(1)과 같은 전하  $\pm Q$ 가 유기되어진다.<sup>2,3,4)</sup>

$$Q = -\frac{NSd}{\epsilon_s \epsilon_0} = -\frac{\epsilon_s S}{d} \cdot \frac{N\mu}{\epsilon_0 \epsilon_s} \quad (1)$$

$$= -C \cdot \frac{N\mu}{\epsilon_0 \epsilon_s}$$

여기서  $N$ 은 전극사이에 있는 극성의 분자 밀도( $N:80[A]^{-2}, 30[mN/m]$ ),  $S$ 는 상부전극과 하부전극의 교차면적( $S:6.25[cm^2]$ ),  $\mu$ 는 극성분자에 전계가 없을때 쌍극자모멘트의 수직성분,  $\epsilon_0$ 는 진공유전율,  $\epsilon_s$ 는 단분자막의 비유전율이다. 하부전극에 성막된 극성분자에 열자격을 주게되면 전극에 유기된 전하  $Q_1$ 의 시간적인 변화에 따라 (2)식과 같은 열자격 변위전류가 흐르게 된다.

$$I = -\beta \left( \frac{dQ}{dT} \right) = -\beta C \cdot \frac{d}{dT} \left( -\frac{N\mu}{\epsilon_0 \epsilon_s} \right) \quad (2)$$

여기서  $\beta$ 는 승온속도이며 온도 변화에 따른 지질단분자막의 상전이점에서는 단분자막의 비유전율  $\epsilon_s$ 와 쌍극자모멘트  $\mu$ 가 변화된다고 생각되어지므로 전류과형에 따라 상전이 온도를 구할 수 있다.<sup>3,4,5)</sup>

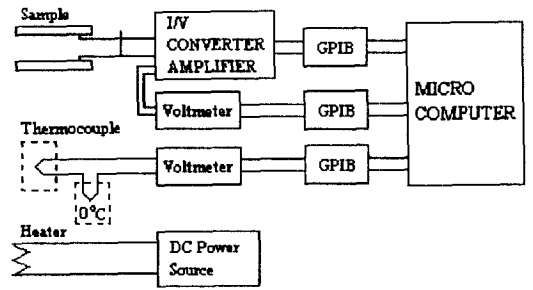


그림 3. 측정시스템 개략도

Fig. 3. A schematic diagram of measurement system

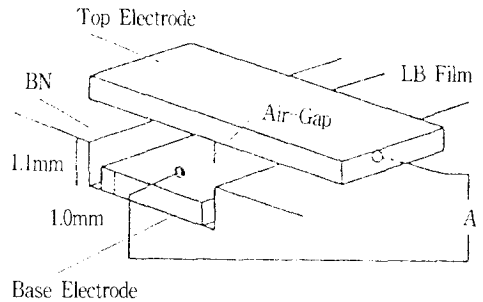


그림 4. 전극 구조

Fig. 4. Structure of electrode

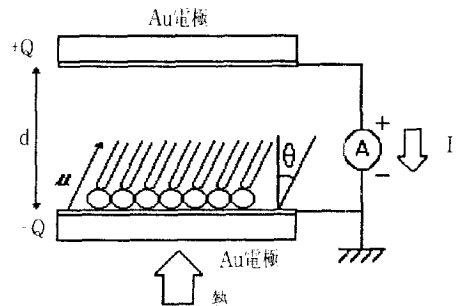


그림 5. 열 자격 변위 전류 측정의 개략도

Fig. 5. A schematic diagram of structure of the thermally stimulated displacement current system

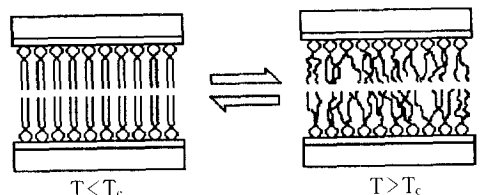


그림 6. 지질막의 온도 변화에 따른 구조 변화의 형태

Fig. 6. A model of phase transition by temperature in lipid membranes

3. 실험 결과 및 고찰

그림 7은 금(Au)/DLPC(Y-3L)/Air/금(Au)구조의 지질단분자막에 대한 열자극 변위전류에 대한 실험 결과이다. 그림에서와 같이 0[°C]부터 100[°C]까지 승온하면서 실험한 결과 43[°C]부근에서 전류의 피크가 관측되었는데 이 피크 값은 가열과 냉각을 반복 실험을 해보아도 재현성을 나타내었다. 변위전류 관계식인 식(2)로부터 지질단분자(DLPC)는 온도가 높아지면 지질단분자의 활동이 점점 활발하게 되어 비유전율  $\epsilon_s$ 가 급격히 증가하므로 이에 따라 열자극 변위전류도 식(2)에 의한 부(-)방향으로 전류가 증가하게 된다. 그림 5에서와 같이 하부전극 위에 LB막을 누적시키면 기판 위에 일정한 방향을 가진 상태로 극성의 알킬체인이 공기 쪽을 향하게 되며 지질막을 누적시킨 하부전극에 서서히 열을 가하면 공기 쪽을 향했던 지질분자가 열자극에 의해 동적으로 움직이게 되고 상부전극의 전하가 하부전극으로 이동함에 따라 전류는 부(-)방향으로 흐르게 된다. 또한 상전이 온도를 지나면 지질막의 구조가 점점 흐트러져 분자의 활동이 어려워지게 되며 변위전류는 감소하게 된다.

그림 6의 분자 활동의 모형에서 보이는 것처럼 LB막의 초기 상태에서는 겔상태로 존재하게 되나 온도의 상승에 따라 상전이점을 지나면 액정(유동)상태로 지질막의 구조가 변화된다고 생각되어지며 지질단분자막(DLPC)이 저온에 있어서 탄화수소쇄가 겔상화되어 고상(서브겔상)이 되며, 고온에서는 용해되어 액정상(유동상)으로 변이되는 것으로 생각되어진다. 고상에서는 탄화수소쇄의 회전이 제한되어져 배향성을 가진 일정 방향으로 규칙성 있게 배열되어 있으며 액정상(유동상)에서는 탄화수소쇄가 녹아서 유동성이 증가하여 글리세롤 골격부를 자유롭게 움직여 회전한다고 생각되어지며 식 (2)에서 나타낸 것과 같이 지질단분자막은 고유의 비유전율( $\epsilon_s$ )에 의존함을 보여 주고 있다. 또한 그림6에서와 같이 지질막의 온도 변화에 따른 구조 변화의 형태는 상전이 온도를 경계로 하여  $T < T_c$ 에서의 비유전율의 온도 변화는  $d\epsilon_s/dT > 0$  으로 되며,  $T > T_c$  에서 비유전율의 온도 변화는  $d\epsilon_s/dT < 0$ 으로 됨을 보여주고 있다. 이는 그림7에서 지질막의 열 자극 변위전류의 전기적 특성에서와 같이 상전이 기점에서 급격하게 부의 방향으로 전류가 흐르는 것으로도 나타나고 있다. 그림 8은

시료의 열시차 분석 결과이다. 전이온도(46.9[°C]) 부근에서의 흡열반응은 급격히 증가하며 전이온도 다음부터는 감소하는 현상을 관측할 수 있었으며 시료의 열분석결과와 기판 위에 누적시킨 구조에서의 열자극 변위전류의 결과가 비슷함을 관측할 수 있었다.

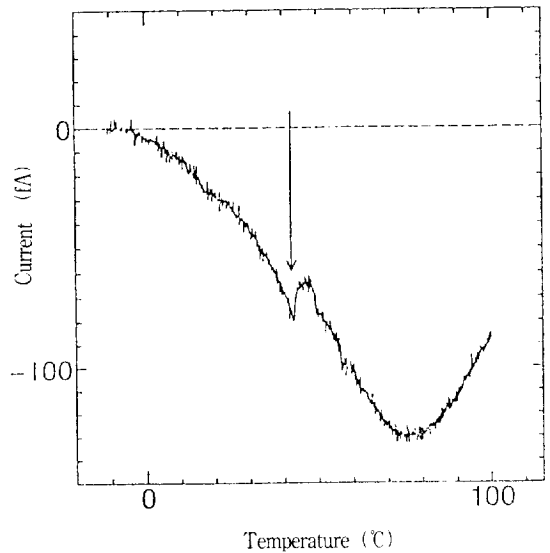


그림 7. 지질막의 열 자극 변위전류 특성  
Fig. 7. Characteristics of thermally stimulated displacement current in lipid membrane

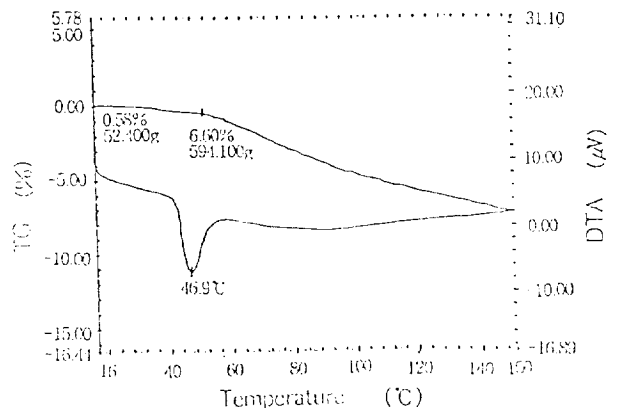


그림 8. 지질막의 열 시차 분석 결과  
Fig. 8. A typical example of experimental result of the differential thermally analysis

4. 결 론

본 논문에서는 인지질단분자인 DLPC를 시료

로 사용하여 LB법에 의한 Au/지질단분자막 (Y-3L)/Air/Au구조로 디바이스를 제작하였으며 인지질단분자막이 갖고 있는 상전이 특성을 관측하기 위하여 기관 위에 시료를 LB법으로 박막화시켜 열자극 변위전류에 따른 상전이온도가 43 [°C]임을 확인할 수 있었다. 또한 시료의 열시차 분석 결과 46.9[°C]에서 분자의 배향구조가 변화됨을 알 수 있었다.

열자극 변위전류 검출은 분자막의 구조 변화를 관측할 수 있는 상전이 현상을 설명하는데 명확한 방법 중의 하나라고 사료되며 인지질단분자막의 상전이 현상을 이용하여 온도센서 및 온도감지 표시장치로서의 응용 가능성이 기대된다.

### 5. 참고문헌

1. M Iwamoto and Y. Majima, "A Measurement of Induced Charge in  $C_n$ TCNQ Langmuir-Blodgett Films Sandwiched between Aluminum Electrodes", Jpn. J. Apl. phys., 27, 1224, 1988
2. M Iwamoto and Y. Majima, "Investigation of the Dynamic Behavior of Fatty Acid Monolayer at the Air-Water Interface Using a Displacement Current-Measuring Technique Coupled with the LB Film Technique", J. Chem. Phys. 94, 5135, 1991
3. T. Kubota and M. Iwamoto, "Measurement of Displacement Current Across Single Monolayers with Thermal Stimulation", Rew. Sci. Instrum., 64, 2627, 1993
4. 金禹淵, 久保田 徹, 岩本光正, "N-Docosylquinolium-TCNQ의 單分子膜의 電氣特性", 日本電子情報通信學會, OEM93-46-53, 7, 1994
5. 金禹淵, 岩本光正, "熱刺激變位電流による脂質單分子膜の相轉移溫度の側定", 第42回 日本應用物理學會, 1178, 1995
6. T. Araiso, 膜(Membrane), 19(1), 3~13, 1994 in Japanese
7. D. M. Taylor and M. G. B. Mahboubian-Jones, "The Electrical Properties of Synthetic Phospholipid Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films, 87, 167, 1982
8. B. D. Ladbrooke, R. M. Williams and D. Chapman, "Studies on Lecithin-Cholesterol-Water Interactions by Differential Scanning Calorimetry and X-ray Diffraction", Biochem. Biophys., Acta, 150, 333, 1968
9. M. J. Janiak, D. M. Small and G. G. Shipley, "Temperature and Compositional Dependence of the Structure of Hydrated Dimyristoyl Lecithin", J. Biol. Chem., 254, 6068, 1979
10. M. J. Ruocco and G. G. Shipley, "Thermal and Structural Behavior of Natural Cerebroside 3-Sulfate in Bilayer Membranes", Biochem. Biophys., Acta, 691, 309, 1982
11. Derek Marsh, M. A., "CRC Hand Book of Lipid Bilayers ", CRC Press, 121~133, 1990