

# 생체 지질막의 $\pi$ -A 특성 및 누적 상태

○최 용성\*, 박 만철\*, 권 영수\*, 장 정수\*\*, 배 진호\*\*\*

\* 동아대학교 전기공학과  
\*\* 경북산업대학교 전기공학과  
\*\*\* 영남대학교 전기공학과

## $\pi$ -A Characteristics and Deposition Status of Biological Lipid Layers

○Yong-Sung Choi\*, Man-Chul Park\*, Young-Soo Kwon\*,  
Jeong-Soo Chang\*\*, Jin-Ho Bae\*\*\*

\* Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.  
\*\* Dept. of Electrical Eng., Kyung Pook San Up Univ.  
\*\*\* Dept. of Electrical Eng., Yeung Nam Univ.

### Abstract

In this paper, we investigate  $\pi$ -A isotherms of biological lipid layer such as cholesterol and phosphatidyl choline to study a gas sensor characteristics which response only to specific materials. And, we also deposit it on the surface of quartz crystal by vertical dipping method and horizontal lifting method. Then, we evaluate the deposition status of cholesterol and phosphatidyl choline LB film using AT-cut quartz crystal. We obtain the following results:

- (1) Cholesterol's solid surface pressure is about 20~40(dyne/cm) and limiting area is about 50Å<sup>2</sup>/molecule. And, phosphatidyl choline's surface pressure is about 25~40(dyne/cm) and limiting area is about 20 Å<sup>2</sup>/molecule.
- (2) When LB films are deposited, the deposition ratio is coincident with the frequency shift. Therefore, we can evaluate the deposition status of LB film.
- (3) For cholesterol, Y type LB films are deposited up to 15 layers by vertical dipping method.
- (4) For phosphatidyl choline, X type LB films are deposited to 15 layers by horizontal lifting method. But, in case of vertical dipping method, the deposition status is not good.

### 1. 서론

Langmuir-Blodgett (LB)법은 수면상의 단분자막을 고체기판상에 옮겨 붙게 하는 방법으로서, 분자 order의 초박막을 누적할 수 있다. 따라서 차세대 디바이스인 분자전자디바이스(Molecular Electronic Devices, MED)의 구축기술로서 주목을 받고 있을 뿐 아니라 여러 분야에서 응용이 기대되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 이들 응용 분야가 실현되려면 LB막의 누적상태를 확인하여야 한다. LB막의 누적상태를 확인하는 방법으로는 Ellipsometry 법, X선 회절법, capacitance 법, IR, ATR, Raman 분광법 등이 있다. 최근에는 SOR, ESR, PIES, STM, QCM(Quartz Crystal Microbalance, 수정진동자)을 이용하여 LB막의 누적상태를 평가하고 있다<sup>2)</sup>.

QCM은 압전원리를 이용하여 nano gram order의 미량물질 분석이 가능하여 화학 분석에 널리 이용되는 방법으로서 미세 질량 변화  $\Delta m$ 과 발진주파수  $\Delta f$ 는 서로 비례하는 특징이 있다<sup>3)</sup>.

본 논문에서는 생체지질막을 이용하여 특정 gas에 대해서만 응답하는 gas sensor 특성을 조사하기 위한 기초 연구로서 cholesterol, phosphatidyl choline 등의 생체 지질(lipid)막의  $\pi$ -A 곡선 및 QCM을 이용하여 LB막의 누적상태를 평가하였다.

### 2. 수정진동자의 원리

Sauerbery<sup>3)</sup>에 의하여 수정진동자 전극의 질량변화와 기본진동수 변화에 대한 관계가 밝혀진 이후 부터 압전소자가 분석화학에 이용되게 되었다. 즉, 압전소자에서 측정의 기본이 되는 것은 질량변화인데 이것은 모든 물질에서 공통적인 것이므로 범용성(flexibility)이 있는 측정법이라고 할 수 있다.

AT-cut 수정진동자의 공진주파수는 수정표면위의 질량변화에 의해서 그 기본 주파수가 다음과 같이 변화하게 된다<sup>4,5)</sup>.

$$\Delta F/F = -F_0 \Delta m/A \cdot \rho \cdot d \quad (1)$$

여기서  $\Delta F$ 는 주파수 변화(Hz),  $F_0$ 는 공진주파수(Hz),  $\Delta m$ 은 수정진동자 표면위의 질량변화(g),  $\rho$ 는 수정밀도(2.65 g·cm<sup>-3</sup>),  $d$ 는 수정판의 두께,  $A$ 는 전극면적이다. 식(1)에 AT-cut 수정진동자의 진동수 정수 및 밀도를 대입하면, 기본진동수  $F_0$ (MHz)의 수정진동자위의 표면적  $A$ (cm<sup>2</sup>)에 질량변화  $\Delta m$ (g)이 균일하게 부착되었을 때 발생하는 진동수 변화  $\Delta F$ (Hz)는 다음과 같다.

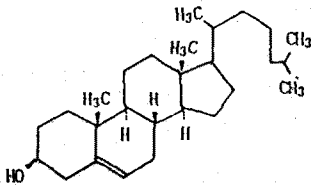
$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 \times F_0^2 \cdot \Delta m/A \quad (2)$$

일 예로서 기본 진동주파수 9 MHz인 수정진동자의 직경 5 mm의 전극 위에 균일하게 물질이 부착하였다고 하면,  $\Delta F = -0.95 \times 10^8 \Delta m$ 이 되어 물질 1 ng의 부착에 따른 진동수는 약 1 Hz 변화하게 된다<sup>6)</sup>. 따라서 수정진동수 변화를 측정량의 척도로 미량천평 등 여러 분야에 응용 가능한 것이다.

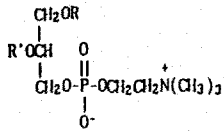
### 3. 시료 및 실험 방법

#### 3-1. 시료

본 논문에서는 분자량이 386.66 g인 cholesterol과 계란에서 추출한 C<sub>16</sub>의 lecithin인 분자량 622 g의 phosphatidyl choline을 LB막의 성막물질로서 사용하였다. 그림 1(a), (b)에 각각 cholesterol과 phosphatidyl choline의 분자구조를 나타내었다. cholesterol은 chloroform 10 ml에 녹여서 농도 1 mmol/l가 되도록 하였으며, phosphatidyl choline은 농도 2 mmol/l가 되도록 chloroform 50 ml에 녹여서 사용하였다.



(a) Cholesterol



$$R = R' = C_{16}$$

(b) Phosphatidyl choline

Fig. 1. Structure of Molecules

### 3-2. 실험 방법

본 실험에서는 Kyowa Interface Science, Co., Ltd. (HBM-SS)의 trough를 사용하여 LB막을 누적하였다. 시료를 수정진동자 표면에 LB막으로 누적하기 위하여 cholesterol과 phosphatidyl choline의  $\pi$ -A 곡선을 관측하였다.

LB법에 의하여  $0.8 \times 0.8$  (cm), Ag 전극 ( $0.2 \text{ cm}^2$ )의 수정진동자 표면에 수직 부착법 (vertical dipping method)에 의하여 cholesterol을 31층 누적하였으며, 수평 부착법 (horizontal lifting method)과 수직 부착법에 의하여 phosphatidyl choline을 각각 15층 및 31층 누적하였다. 이때 subphase는 증류수 (distilled water, pH 5.6)를 사용하였으며, LB초박막의 누적속도는  $10 \text{ mm/min}$ 이고 실온에서 각각 LB막을 제작하였다. 한편, 기본 진동주파수 9 MHz의 AT-cut 수정진동자 표면에 LB막을 누적하면서 수정진동자의 주파수 변화를 주파수 카운터에서 측정하여 컴퓨터로 data 처리하였다. 또한 수정진동자 표면에 LB막의 누적 (피복) 정도를 누적비로서도 평가하여 주파수 변화와 비교하였다.

## 4. 실험 결과 및 검토

### 4-1. $\pi$ -A 곡선

그림 2는 cholesterol의  $\pi$ -A 곡선이다. barrier를 1~5번에 걸쳐 압축하면서  $\pi$ -A 곡선의 변화를 측정하였다. 그림에서 고체상 (solid phase)이 되는 표면압은 약  $20 \sim 40$  (dyne/cm)이었으며, 극한단면적은 약  $50 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$  정도이었다. 한편, phosphatidyl choline의  $\pi$ -A 곡선을 관찰한 결과, 고체상이 되는 표면압은 약  $25 \sim 40$  (dyne/cm)이며, 극한단면적은 약  $20 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$  정도이었다.

### 4-2. AT-cut 수정진동자에 의한 LB초박막의 평가

그림 3은 Ag 전극 수정진동자의 공기중에서의 주파수 변화의 안정도를 살펴 본 것이다. 그림 3에서 알 수 있듯이  $\pm 3$  (Hz,  $20^\circ\text{C}$ ) 정도로서 주파수의 변화가 거의 없으므로 매우 안정함을 알 수 있다.

그림 4 (a)는 수직 부착법 (vertical dipping method)에 의하여 cholesterol LB막이 1~31층까지 누적된 수정진동자의 주파수 변화를 10분 동안 관찰한 결과의 시간에 따른 주파수 변화를 나타낸 것이다. 그림 4 (b)는 (a)를 누적층수와 주파수 변화로서 plot한 것이다. 그림 4 (b)에는 식 (2)에 의하여 수정진동자 표면에 LB막이 누적 (피복) 되었을 때의 질량변화

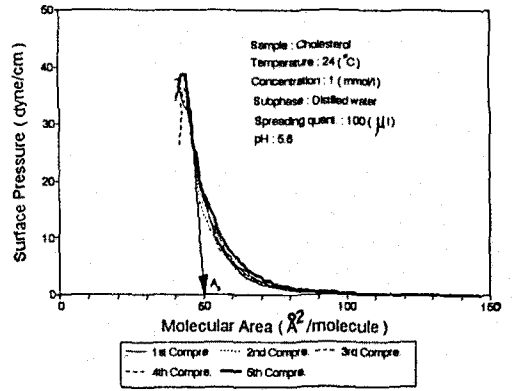


Fig. 2.  $\pi$ -A characteristics of cholesterol

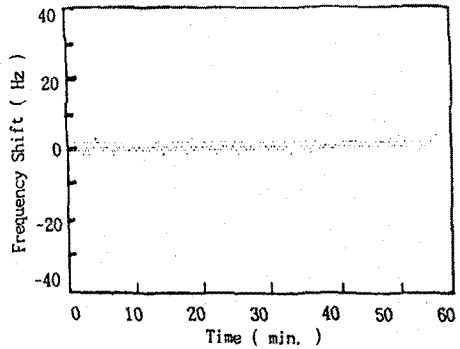
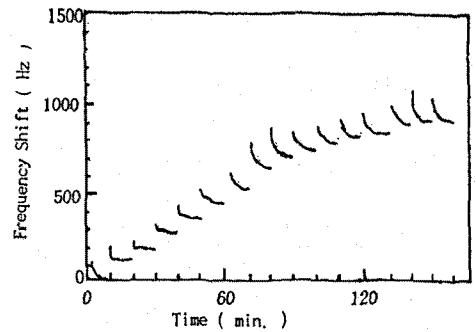
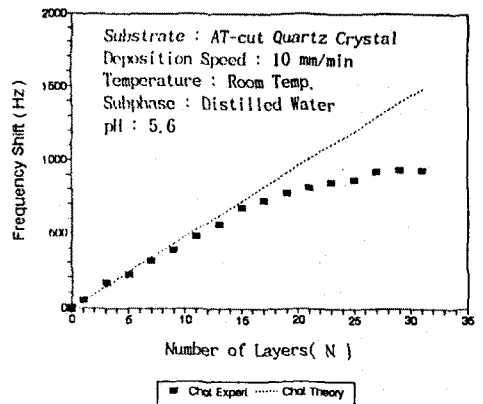


Fig. 3. Stability of Ag electrode QCM in air



(a) Frequency Shift vs. Time



(b) Frequency shift vs. Number of layers  
Fig. 4. Frequency shift of cholesterol by vertical dipping method

에 대한 주파수 변화  $\Delta F = 34$  ( Hz )와 누적층수의 관계를 계산하여 점선으로 함께 표시하였다. 그림 4 ( b )에서는 cholesterol을 수직부착법에 의하여 LB막으로 누적한 결과 15층 정도까지는 양호하게 누적되었으며, 누적 층수가 많을 수록( 16~31층 ) 포화하는 경향을 나타내었다. 한편, cholesterol LB막을 누적할 때의 누적비를 계산하여 표 1에 나타내었다. 따라서 그림 4 및 표 1 ( a )의 결과는 cholesterol의 경우에는 15층 정도까지는 Y형막의 LB막이 양호하게 누적되는 것으로 생각된다<sup>7)</sup>.

Table 1. (a) Deposition ratio by vertical dipping method

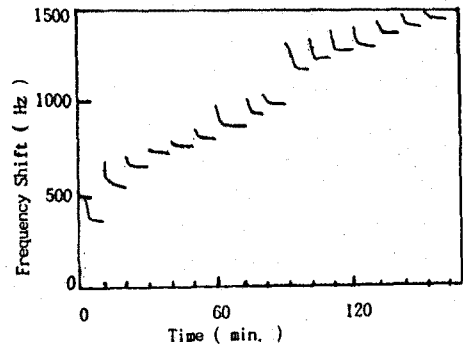
Sample Number of Layers	cholesterol	phosphatidyl choline
1	1.09	1.09
3	0.82	0.82
5	0.82	0.55
7	1.09	0.27
9	0.82	0.27
11	0.82	0.55
13	0.82	0.27
15	1.09	0.27
17	1.09	0.27
19	0.82	0.55
21	0.82	0.14
23	0.82	1.09
25	0.82	0.27
27	0.82	0.27
29	0.82	0.14
31	0.82	0.14

(b) Deposition ratio by horizontal lifting method

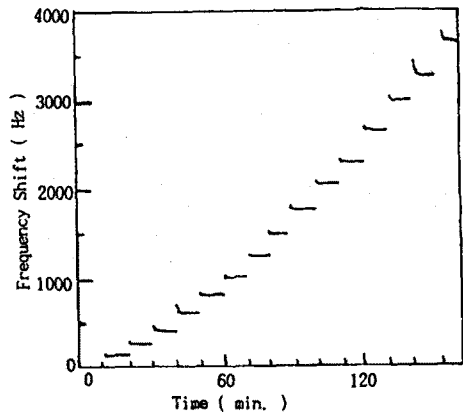
phosphatidyl choline					
Number of Layers	Ratio	Number of Layers	Ratio	Number of Layers	Ratio
1	1.09	6	1.42	11	1.42
2	1.42	7	2.00	12	2.00
3	1.42	8	1.42	13	1.80
4	1.42	9	1.28	14	1.42
5	1.42	10	2.00	15	1.42

그림 5 ( a ), ( b )는 각각 수직부착법( vertical dipping method )과 수평부착법( horizontal lifting method )에 의하여 phosphatidyl choline을 LB막으로 누적할 때의 수정진동자의 주파수변화를 10분동안 관찰하여 나타낸 것이다.

그림 6은 수직부착법( vertical dipping method )과 수평부착법( horizontal lifting method )에 의하여 phosphatidyl choline LB막을 누적할 때의 누적 층수에 대한 주파수 변화를 plot한 것이다. 그림 6에는 식 ( 2 )에 의하여 수정진동자 표면에 LB막이 누적되었을 때의 주파수 변화  $\Delta F = 98$  ( Hz )와 누적 층수( N )의 관계를 점선으로 함께 표시하였다. 또한 표 1 ( a ), ( b )에는 phosphatidyl choline을 LB막으로 누적할 때의 누적비를 나타내었다. 따라서 그림 5, 6 및 표 1 ( a ), ( b )의 측정 결과는 phosphatidyl choline의 경우에는 LB막으로 누적할 때 수평부착법에 의해서 X형막이 누적되는 것으로 생각되며, 10층 이상의 LB막의 경우에는 누적비 및 수평부착법으로 누적할 때의 주파수 변화가 서로 다르게 측정되므로 현재 이에 대하여 검토중이다.



(a) Frequency Shift vs. Time by vertical dipping method



(b) Frequency Shift vs. Time by horizontal lifting method

Fig. 5. Frequency shift of phosphatidyl choline

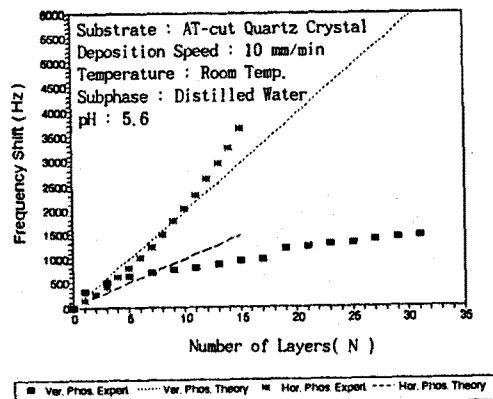
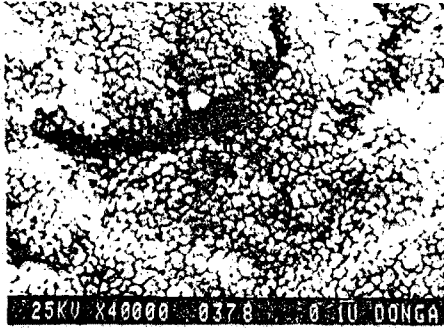


Fig. 6. Frequency Shift vs. Number of layers of phosphatidyl choline

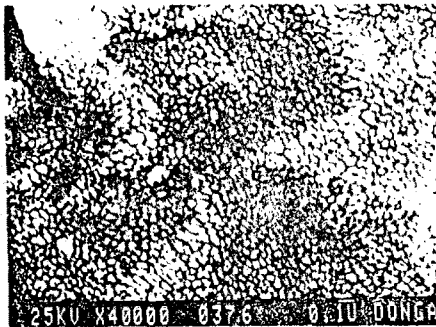
한편, 수정진동자를 기판( substrate )으로 사용하여 LB초막을 누적( 피복 )하였을 경우, 기판위에 LB막이 균일하게 누적되었는가에 대하여 SEM( Scanning Electron Microscope )으로 확인하였다. 사진 1 ( a )는 수정진동자에 LB막이 누적되지 않았을 때의 SEM 사진이며, ( b )는 수정진동자에 cholesterol LB막을 누적하였을 때의 SEM 사진이고, ( c )는 수정진동자에 phosphatidyl choline LB막을 누적하였을 때의 SEM 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 수정진동자만의 SEM과 수정진동자에 LB막이 누적되었을 때의 SEM 시에는 수정진동



(a) QCM



(b) Cholesterol( 31 layers )



(c) Phosphatidyl choline( 31 layers )

Photo. 1. SEM photographs of lipid LB films

자 표면에 SEM 사진의 차이가 있음을 알 수 있는데 이것은 수정진동자위에 LB막이 누적( 피복 )되어 있는 것을 나타내는 것으로 생각된다. 따라서, 수정진동자를 기반으로 하여 LB법에 의하여 초박막을 제작한 경우에 수정진동자 표면에 LB막이 충분히 누적되었으며, 수정진동자 표면에 LB막이 어느 정도 누적되었는가 하는 누적상태를 수정진동자의 주파수 변화( 그림 4, 5 및 6 )으로서 평가 가능할 것으로 생각된다.

## 5. 결 론

본 논문에서는 생체지질막을 이용하여 특정 gas에 대해서만 응답하는 gas sensor 특성을 조사하기 위한 기초 연구로서 cholesterol, phosphatidyl choline 등의 생체 지질( lipid ) 막의  $\pi$ -A 곡선 및 QCM을 이용하여 LB막의 누적상태를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1)  $\pi$ -A 곡선으로부터 cholesterol의 표면압은 약 20~40 ( dyne/cm )이며, 극한단면적은 약  $50 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$  이었다. 그리고 phosphatidyl choline의 표면압은 약 25~40 ( dyne/cm )이며, 극한단면적은 약  $20 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$  이었다.

- (2) LB막을 누적할 때의 누적비와 수정진동자를 기반으로 하여 LB막을 누적하였을 때의 주파수 변화가 일치함으로써 수정진동자에 의하여 LB막의 누적 평가가 가능하였다.
- (3) cholesterol의 경우에는 15층 정도까지는 Y형의 LB막이 양호하게 누적되었다.
- (4) phosphatidyl choline의 경우에는 10층 정도까지는 X형의 LB막이 누적되었으나, LB막의 누적층수가 많을 수록 불안정한 결과이었다.

## 참고문헌

- [1] F. L. Carter, " Molecular Electronic Devices, Marcel Dekker, New York(1982).
- [2] 森泉豊榮, " 바이오エレクトロニクス 21世紀に向かって, " 工業調査會, p. 139(1987)
- [3] G. Sauerbrey, " Use of a quartz vibrator from weighing thin film on a microbalance, " Z. Phys., 155, p. 206(1959).
- [4] 장 상목, 권 영수, " LB막 누적 기술의 화학센서에서의 응용, " 전자공학회지 18( 9 ), p. 683(1991).
- [5] 권 영수 외 2인, " 수정진동자에 의한 Langmuir-Blodgett ( LB ) 누적막의 평가, " 91년도 센서 기술학회대회는문집, 제2권 제1호, p.332-334( 1991 ).
- [6] 野村俊明, " 水晶重みセンサを用いる定量分析, " ふんせき 2, p.104-110( 1989 ).
- [7] 권 영수 외 4인, " Stearic Acid Langmuir-Blodgett(LB) 막의 누적비, " 대한전기학회 하계학술대회 논문집, p. 244(1991).