

지방산과 인지질 혼합 LB막의 전기화학적 특성

손태철 · 김남석 · 박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2003년 2월 3일 접수 ; 2003년 4월 18일 채택)

The Electrochemical Characterization of Mixture LB Films of Fatty Acid and Phospholipids

Tae-Chul Son · Nam-Seok Kim · Keun-Ho Park[†]

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Gyeongsangnam Changwon 641-773, Korea
[†]e-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr
(Received February 3, 2003 ; Accepted April 18, 2003)

Abstract : We studied electrochemical characteristics of Langmuir-Blodgett(LB) films by using cyclic voltammetry with a three-electrode system. An Ag/AgCl as a reference electrode, a platinum wire as a counter electrode and LB film-coated indium tin oxide(ITO) as a working electrode were used to study electrochemical characteristics at a various concentration of NaClO₄ solution. LB films were reduced from initial potential to -1350 mV, continuously oxidized to 1650mV and returned to the initial point. The scan rate was 100mV/s. The monolayer surface morphology of the LB film have been measured by Atomic Force Microscope(AFM).

As a result, We confirmed that the microscopic properties of LB film by AFM showed the good orientation of monolayer molecules and the thickness of monolayer was 3.5-4.1nm. The cyclic voltammograms(CV) of the ITO-coated glass showed the peak potentials for the reduction-oxidation reaction. LB films of 4-octyl-4'-(5-carboxypentamethyleneoxy)azobenzene(8A5H) / L- α -phosphatidyl choline, dilauroyl(DLPC) seemed to be irreversible process caused by only the oxidation current from the cyclic voltammogram. The current of oxidation increased at cyclic voltammogram by increasing 8A5H density in LB films. The diffusivity(D) of LB films increased with increasing of a 8A5H amount and was inversely proportional to the concentration of NaClO₄ solution.

Keywords : LB film, cyclic voltammogram, AFM, 8A5H, DLPC.

1. 서 론

현대는 전기.전자 공학의 분야에서 Si, Ga, As 등의 대표적인 무기재료가 전자 디바이스

기술의 중심을 이루고 있으며, 유기재료는 주로 절연재료로서 보조적인 역할을 하고 있다. 그리고 현재의 방법으로는 실리콘 반도체의 양자 역학적 한계로 인하여 반도체의 집적도를 향상시

킬 수 없다. 따라서, 반도체의 궁극적인 한계를 극복하기 위해서 다양한 기능성 유기 분자를 이용한 분자전자(molecular electronics) 소자가 차세대의 소자로서 기대되고 있으며 이는 유기 재료에 대한 인식을 새롭게 함과 동시에 분자 레벨에서의 연구를 발전시키는 역할을 하였다[1,2]. 따라서 이와 같이 분자의 배향·배열 제어와 박막의 두께 조절이 쉽고, 성막에 필요한 에너지가 작은 LB법에 의한 유기 초박막 기술에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[3,4]. LB 초박막은 분자 소자 등의 나노테크놀로지로서의 응용 가능성이 확인되어지고 있으며, LB 초박막의 연구 분야로는 절연체, 반도체, 초전도체, 감광제, 표시 소자, 메모리 소자, 비선형 광학 소자 및 센서 등을 들 수 있다[5,6].

가역적인 *cis-trans* 광이성질화 현상과 환원-산화이 일어나는 아조벤젠의 광발색과 전기화학은 아주 흥미를 가지게 하는 기본 연구이며, 아조벤젠 발색체가 안정적인 변화에 대하여 자유공간 부족 때문에 *cis-trans* 광이성질화와 전기화학적 환원-산화를 일으키기 위해서 만들어진 LB막에 강하게 집합되어 있고 폐쇄적으로 묶여 있다[7].

Park과 Iwamoto[8]의 연구에 의하면 이런 단점을 보완하기 위하여 아조벤젠 단분자에 인지질을 도입함으로써 순수한 아조벤젠 단분자의 분자회합을 약하게 하여 보다 효율적인 *cis-trans* 광이성질화 현상을 나타나게 하는 혼합막의 형태의 LB막에 대한 연구가 이미 보고된 바 있다.

본 실험에서는 아조벤젠 화합물인 4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethyleneox)azobenzene(8A5H)과 인지질 L- α -phosphatidylcholine, dilauroyl(C12:0)(DLPC)을 혼합하고 LB법으로 혼합LB막을 성막하고, LB 초박막의 표면상태를 AFM을 통하여 직접적으로 관찰을 하고, 전기화학적 특성을 조사하여 확산계수를 구하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 8A5H는 일본 (주) Dojindo에서 시험 연구용을 구입하여 그대로 사용하였다. 친수성 choline기를 가진 DLPC(99%)는 Sigma Chemical, Co.에서 제조한 것을 구입하

여 정제하지 않고 사용하였다. 8A5H와 이들 인지질의 분자구조식은 Fig. 1에 나타내었다. 용매로 사용한 클로로포름은 Sigma Chemical, Co.에서 제조된 특급시약을 사용하였다. 전기화학적 특성에 사용한 전해질은 sodium perchlorate로 일본 Junsei사에서 제조한 일급 시약을 사용하였다. 트러프 세척에 사용된 시약으로는 덕산약품의 아세톤 1급 시약과 동양화학의 *N,N*-dimethylformamide(DMF) 1급 시약 및 이소프로필 알콜 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. LB막의 제막을 위한 ITO유리기판 친수성처리에 사용된 시약으로 초차류 세척용 Exran MA 01 alkalisch용액은 Merck에서 제조한 것을 사용하였고, Tedia Company Inc.에서 제조한 수산화칼륨 1급 시약과 덕산약품에서 제조한 아세톤 특급 시약 및 에탄올 1급 시약을 사용하였다.

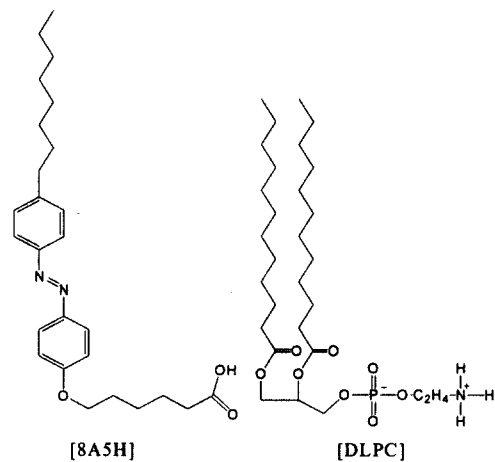


Fig. 1. Molecular structures of the 8A5H and the phospholipid.

LB제막장치는 잉글랜드에서 제작된 NIMA Technology Langmuir-Blodgett Trough 611을 사용하였다. 단일 베리어(single barrier)를 갖춘 장치로 제막이 용이하며 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채운 후, 기수 계면에 8A5H와 인지질 DLPC의 혼합액을 수면상에 전개시킨다. 용매를 휘발시킨 후에 베리어를 40 mm/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면압력을 23 mN/m으로 일정하게 고정시키고, 디퍼의 속도를 2 mm/min으로 고정하였다.

초박막의 표면을 관찰하기 위해 AFM (NanoScopeIII AFM, DI, Santa Babara, CA)를 사용하였다. 깨끗한 ITO기판과 8A5H와 DLPC 혼합 LB 단분자막의 표면은 non-contact mode로 측정하였으며, 이때 상의 크기는 $1 \times 1 \mu\text{m}$ scale로 관측되었다. 그리고 전기화학적 특성은 미국의 EG&G Princeton Appied Research사에서 제작한 Potentiostat/ Galvanostat Model 273A을 사용하여 순환전류전압법으로 측정하였다. 측정 장치는 Fig. 2에 나타내었고, 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt 선, 작업전극으로 ITO 유리로 3전극 셀 장치로 측정하였다. 그리고 주사속도로는 100 mV/s, 전해질 용액 농도는 0.2, 0.4, 1.0 및 2.0 N NaClO₄에 대해 각각 측정하였다.

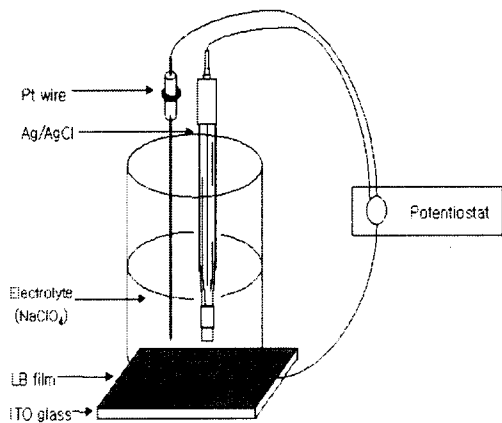


Fig. 2. The cell of eletrochemical measuring equipment.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 순수한 ITO기판 자체의 표면을 보여주고 있다. 이미지에서 보듯이 표면이 4~5nm 정도의 굴곡을 가지고 있으며 아주 거친 것을 알 수 있었다. 이는 전도성을 가지게 하기 위해 유리에 In₂O₃-SnO₂계 화합물을 코팅한 경우인데 코팅표면이 아주 균일하게 코팅이 되지 않았음을 보여준다.

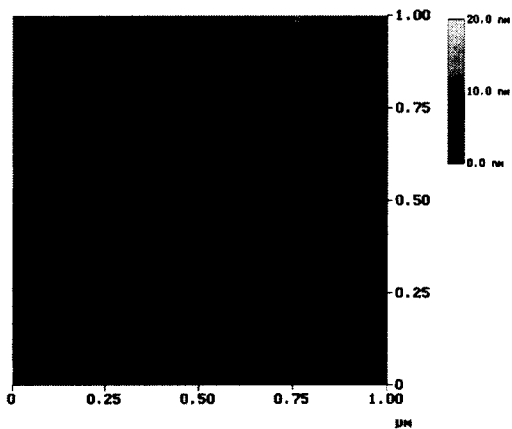


Fig. 3. AFM image of ITO substrate ($1 \times 1 \mu\text{m}$).

Fig. 4와 Fig. 5는 8A5H와 DLPC(1:1,1:2) 혼합 LB 단분자막의 표면을 각각 나타낸 것으로서 같은 위치인 중앙부의 코팅된 표면을 보면 수직거리의 각각 약 2.65nm와 약 2.64nm로 거의 같았으며, 시료가 표면 전반에 일정하게 제막이 잘 되었음을 볼 수 있다.

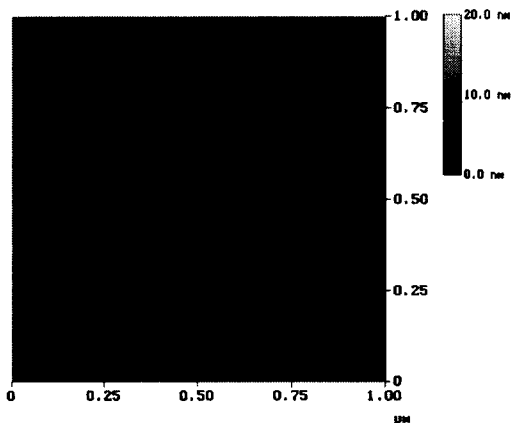


Fig. 4. AFM image of 8A5H:DLPC(1:1) LB monolayer ($1 \times 1 \mu\text{m}$).

Fig. 6은 8A5H와 DLPC(1:2) 혼합 LB 단분자막의 표면과 ITO 표면을 나타낸 것으로 이미지에서 보면 위쪽 부분은 제막되어 있지 않은 ITO의 표면이고 아랫부분은 제막된 표면의 상태를 보여주고 있다. 이것은 기판의 노출된 표면과 제막된 경계지역을 나타내고 있으며, 하층

부분의 막의 두께인 두 면의 수직거리가 3.5-4.1 nm 정도임을 알 수 있었다.

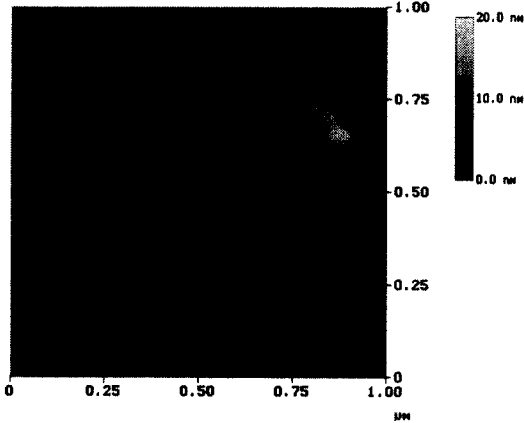


Fig. 5. AFM image of 8A5H:DLPC(1:2) LB monolayer ($1 \times 1 \mu\text{m}$).

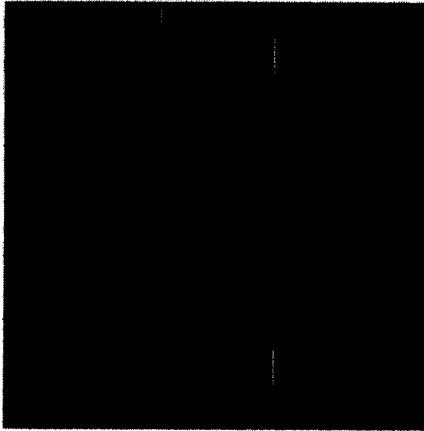


Fig. 6. AFM image of 8A5H:DLPC(1:2) LB monolayer ($1 \times 1 \mu\text{m}$).

Fig. 7은 ITO 전극에서 용액 0.2N NaClO₄에서의 초기전압 320mV에서 시작하여 -1350mV 까지 환원시켰다가 다시 1650 mV까지 산화시키고, 또 다시 초기전압 320mV로 되돌렸다. 그리고 주사속도는 100 mV/s로 고정하였다. ITO 전극에서는 각각 2개의 뚜렷한 산화·환원 전류가 나타났으며 가역적인 반응임을 알 수 있었다.

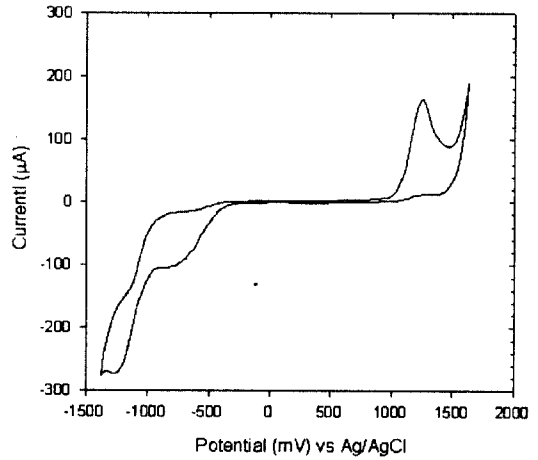


Fig. 7. CV of an ITO glass electrode in 0.2N NaClO₄ solution.

Fig. 8은 ITO 유리에 누적된 8A5H 단분자 LB막의 전해질 농도에 따른 순환전류전압곡선이다. ITO자체와 비교해보면 -50mV에서 450mV사이에서 나타나지 않았던 비가역적인 산화전류피크가 나타났다. 그리고 전해질 농도가 증가함에 따라 임계산화전류가 증가하고, 또 오른쪽으로 이동하는 현상을 볼 수 있었다. 이는 전해질의 농도가 증가함에 따라 수용액속의 이온수의 증가로 전자전달체가 많아져서 반응이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

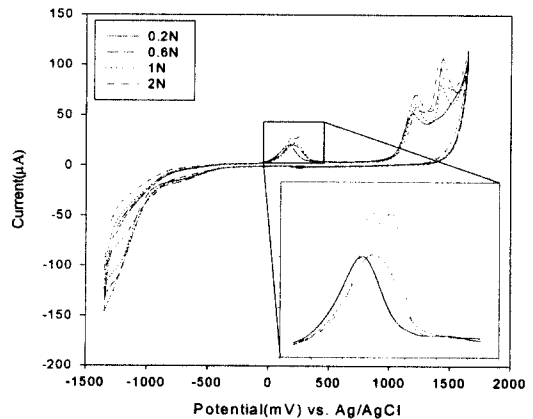


Fig. 8. CV of LB film of 8A5H monolayer onto ITO electrode at various concentration of NaClO₄ solution.

Fig. 9는 ITO 유리에 누적된 8A5H LB막의 층수에 따른 전기화학적 특성을 초기전압 350mV에서 시작하여 -1350mV까지 환원시켰다가 1650mV까지 산화시킨 후 다시 초기전압으로 되돌리면서 측정한 순환전류전압곡선이다. 그리고 주사속도는 100 mV/s로 고정하였다. 전해질 0.2N에서의 단분자막과 3층막의 순환전류전압곡선에서 보면 3층막에서 산화전류가 증가하며 왼쪽으로 이동하는 현상을 볼 수 있었다.

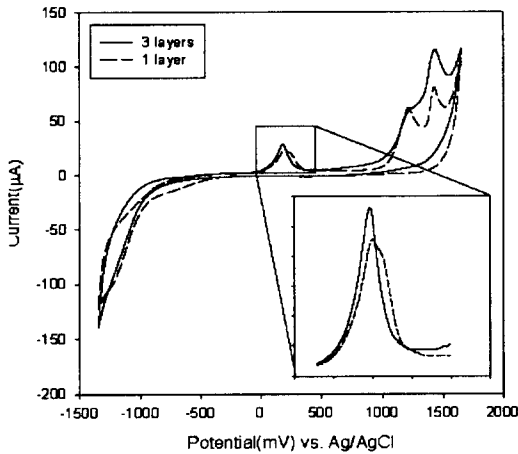


Fig. 9. CV of number LB film of 8A5H multilayer onto ITO electrode in 0.2N NaClO₄ solution.

Fig. 10은 8A5H와 DLPC(1:1) 혼합 LB막의 전해질 농도에 따른 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. 초기전압 350mV에서 시작하여 -1350mV까지 환원시켰다가 1650mV까지 산화시킨 후 다시 초기전압으로 되돌리면서 측정한 것이다.

그리고 주사속도는 100 mV/s로 고정하였다. 8A5H 단분자 LB막과 마찬가지로 비가역적인 산화전류만 관찰되었고, 또 농도가 증가함에 따라 산화전류가 증가하였으며 오른쪽으로 이동하는 경향을 보였다. 8A5H와 DLPC(1:1) 혼합 LB막의 층수에 따른 순환전류전압곡선을 Fig. 11에 나타내었다. 여전히 다층막에서도 비가역적인 산화반응만 존재하였고, 단분자막에 비해 다층막으로 갈수록 산화전류가 증가하는 것은 다층막이 단분자막보다 단위면적당 상대적으로 8A5H 양이 많이 형성되어 더 큰 값을 가지는

것으로 사료된다.

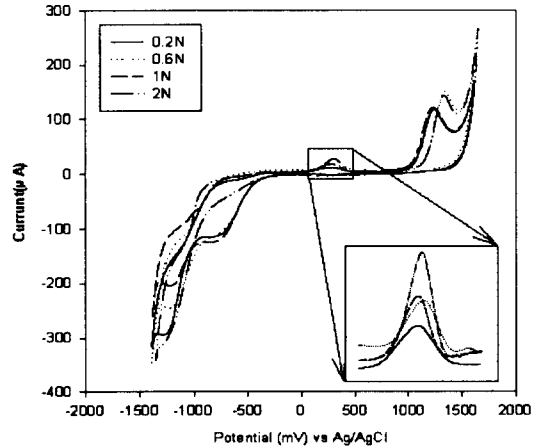


Fig. 10. CV of LB film of 8A5H-DLPC mixture(1:1) onto ITO electrode in NaClO₄ solution at a various concentration.

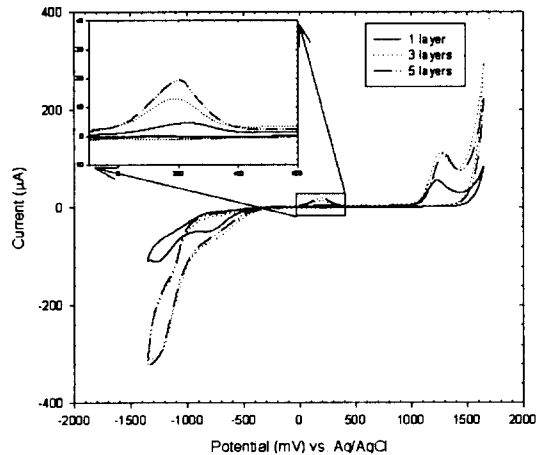


Fig. 11. CV of LB film of 8A5H-DLPC(1:1) mixture multilayer onto ITO electrode in 0.2N NaClO₄ solution.

이러한 현상은 8A5H 단독막의 경우 단분자층의 증가로 다층막으로 될 때 증가하는 것과 일치함을 알 수 있다[10]. 순환전류전압곡선으로 8A5H와 DLPC 혼합물의 LB막의 전기화학적 특성이 비가역적인 반응임을 알 수 있으며, 전류 *i*는 다음과 같이 나타낼 수 있다[9].

$$i = (6.02 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* X_{irrev}$$

여기에서 X_{irrev} 는 Nicholson-Shain의 함수 $[\pi^{1/2} x(\alpha t)]$ 로, 시간의 함수 즉 전위의 함수이다. 이식의 계수는 25°C에서 각 변수의 단위가 전극면적 $1[\text{cm}^2]$, 확산계수 $D[\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$, 농도 C_0^* (산화제의 벌크용액농도)[mol cm^{-3}], 전위주사속도 $v[\text{Vs}^{-1}]$ 및 전류 $i[\text{A cm}^{-2}]$ 로 계산된 것이다. 그리고, 이동계수 a , n_a 는 전하이동 속도 결정과정에 포함된 전자수이다. 곡선의 극대값을 가지는 $X_{irrev} = 0.4958$ 이라고 가정하면 피크전류는 $i_p^{irrev} = 299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 이다.

i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 도식하여 기울기 값인 $299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 에 이용하여 확산계수 D 를 구하였다. 그리고 전자 1개가 LB막 물질의 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하여 계산하였고, 8A5H monolayer와 8A5H-DLPC(1:1) monolayer의 $299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} C_0^*$ 는 Kim 등[10]의 연구에 의해 구해진 값을 사용하였다.

Fig. 12와 Fig. 13은 8A5H 단분자와 8A5H-DLPC(1:1) 단분자의 전해질 농도비에 대하여서 도식한 것이다. 앞의 식을 이용하여 역시 확산계수 D 를 구하였으며, 그 결과 8A5H 단분자막이 혼합단분자막보다 상대적으로 8A5H의 양이 많음으로 더 큰 확산계수를 나타내었다. 또한 8A5H 단분자막과 8A5H-DLPC

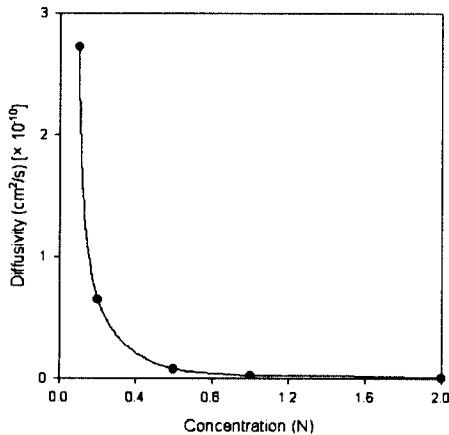


Fig. 12. Diffusivity (D) of 8A5H LB monolayer.

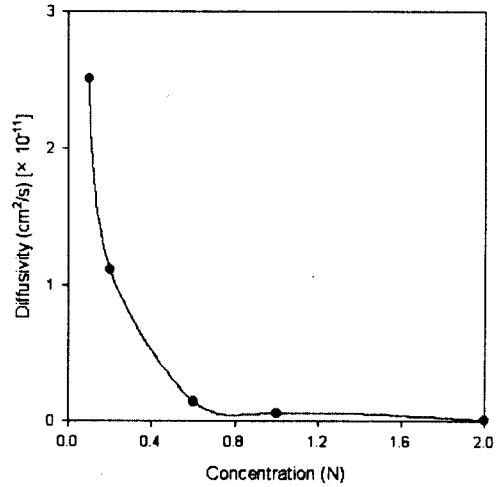


Fig. 13. Diffusivity (D) of 8A5H-DLPC (1:1) mixture LB monolayer.

(1:1) 혼합단분자막의 확산계수는 각각 전해질 농도가 증가함에 따라 농도에 반비례함을 알 수 있었다.

Table 1. Diffusivity (D) for the LB film of 8A5H monolayer

Concentration of electrolyte[N]	average αn_a	$D^{1/2} \times 10^7$	$D \times 10^{13} [\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$
0.1	0.53	165	2722
0.2	0.55	80.6	650.2
0.6	0.51	28.0	781.3
1.0	0.58	15.8	24.95
2.0	0.76	6.90	4.764

Table 2. Diffusivity (D) for the LB film of 8A5H-DLPC(1:1) monolayer

Concentration of electrolyte[N]	average αn_a	$D^{1/2} \times 10^7$	$D \times 10^{14} [\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$
0.1	0.4713	50.1	2510
0.2	0.2650	33.4	1116
0.6	0.2304	11.9	142.6
1.0	0.2030	7.63	58.28
2.0	0.4158	2.67	7.130

4. 결 론

아조벤젠기를 가진 지방산(8A5H)과 인지질(DLPC)의 혼합 LB막에 대한 표면상의 관찰과 전기화학적 특성을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AFM 이미지로부터 ITO기판의 표면은 아주 거친 것을 알 수 있었고, LB 초박막은 시료가 표면전체에 걸쳐 물질들이 일정하게 잘 배열되어 있고, 단분자 LB 막의 두께는 3.5-4.1nm 였다.
2. ITO 위에 LB법에 의해 제작된 8A5H LB막은 순환전류전압곡선으로부터 비가역 산화반응만 나타내었다.
3. 8A5H와 혼합막의 다층막에서는 LB막 층수가 증가함에 LB막의 8A5H 농도가 증가하므로 순환전류전압곡선에서 산화전류가 증가하였다.
4. 8A5H와 혼합단분자막의 확산계수는 단위면적당 8A5H의 농도가 큰 단분자막에서 산화가 증가하였다.

참고문헌

1. L. C. Forrest, "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, Inc., New York (1982).
2. A. Ulman, "Characterization of Organic Thin Films," Manning Publications Co., Boston (1995).
3. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", p. 321, Plenum, New York (1990).
4. K. Kudo, K. Itadera, S. Kuniyoshi, and K. Tanak, *Thin Solid Films*, **92**, 248 (1994).
5. J. Janata, "Principles of Chemical Sensors", P. 219, Plenum Press, New York (1989).
6. G. G. Roberts, M. C. Petty, and N. J. Thomas, *Thin Solid Films*, **132**, 113 (1985).
7. Y. Q. Wang and H. Z. Yu, *J. Electroanalytical Chemistry*, **438**, 127 (1997).
8. K. H. Park and M. Iwamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **193**, 71 (1997).
9. J. M. Ko, and H. C. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **10**, 519 (1998).
10. B. J. Kim, B. C. Min, and H. C. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19**, 49 (2002).