

형광 나노입자 결합형 나노튜브 캔틸레버의 액체 내 구동 및 변위 측정 Manipulation and Displacement Measurement of a Fluorescent Multiwalled Carbon Nanotube Probe in Liquid

*권순근¹, 박효준¹, 곽윤근,¹ #김수현¹

*S. Kwon¹, H. Park¹, Y. Kwak¹ and #S. Kim¹ (soohyun@kaist.ac.kr)

¹ KAIST 기계항공시스템학부 기계공학전공

Key words : Fluorescent nanoparticle, Multiwalled Carbon Nanotube Probe, Displacement measurement

1. 서론

뛰어난 기계적, 전기적 특성을 가지는 탄소나노튜브를 마이크로 캔틸레버에 접착하여 제작된 탄소나노튜브 나노프로브는 기존의 마이크로 소자의 제한요소들을 뛰어넘는 성능을 선보이고 있다. 대표적으로 원자력 간 힘 현미경¹, 유량 센서², 그리고 나노 전기화학 센서³를 들 수 있다. 뿐만 아니라 높은 세장비, 나노미터 크기, 그리고 뛰어난 탄성능력의 장점들은 나노튜브 프로브를 피코 뉴턴(pN, pico Newton) 크기의 초미세력 측정에 이상적인 도구로 제시하고 있다.⁴ 본 연구진은 이전 선행연구를 통하여 탄소나노튜브 프로브의 끝단에 형광입자를 선택적으로 접착하여 이를 통하여 나노튜브 프로브의 스프링 상수 (k)하는 연구결과를 선보였다.⁵ 얻어진 스프링 상수 ($k = 0.001\text{N/m}$)의 크기로부터 나노튜브 프로브가 생체 분자가 관여하는 피코 뉴턴 힘 영역에서 힘 센서로 사용될 수 있음을 예측할 수 있었다. 그러나, 실제 생체 분자 대상 실험에 이를 적용하기 위해서는 액체 환경 내에서의 구동 및 변위 측정이 선행되어야 한다. 탄소나노튜브는 고유의 소수성 (Hydrophobic nature) 문제로 인하여 액체 내에서 분산이 잘 되지 않는 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 친수성 (Hydrophilic nature) 기체 분자의 표면 흡착을 통하여 나노튜브 프로브의 소수성 문제를 해결하고 액체 환경 내에서의 나노튜브의 구동에 따른 변위 측정에 관한 결과를 검토한다.

2. 친수성 나노튜브 프로브의 제작

본 연구에서는 나노튜브에 물리적 손상 없이 친수성 기능화를 부여할 수 있는 친수성 기체 분자의 물리적 흡착방법을 이용하였다.⁶ 친수성 기체 분자의 생성을 위한 화학물질로는 아민 계열의 에틸렌디아민 (Ethylenediamine, ED)을 이용하였다. 액체 상태의 에틸렌디아민의 기화를 위하여 나노튜브를 위치시킬 챔버로서 플라스틱 진공 데시케이터를 사용하였고, 외부 펌프를 이용하여 데시케이터 내부의 공기를 제거하였다. 기체 분자의 나노튜브 표면으로의 흡착과정은 두 가지의 단계로 진행된다. 첫번째 단계는 액체 상태의 에틸렌디아민을 데시케이터 하부에 투여한 뒤, 외부 펌프를 이용하여 공기를 빼어내고 이를 통하여 에틸렌디아민의 기화과정을 유도하는 것이다. 에틸렌디아민의 증기압이 10mmHg 이므로 사용하는 진공 데시케이터와 외부 펌프의 사양에 따라 기화를 유도하기 위한 공기제거 시간은 변경될 수 있다. 두 번째 단계는 기화된 에틸렌디아민 기체분자가 확산에 따라 나노튜브 표면에 흡착되는 단계이다. 이 때 공기를 제거하는 펌프의 작동을 멈추고 데시케이터 내부의 기체가 외부로 빠져가지 못하도록 데시케이터의 출입구를 방향을 조정한다. 친수성 기능화를 시키는 탄소나노튜브 샘플의 면적에 따라 데시케이터 내부의 기체 분자를 확산시키는 시간을 조절한다. 공기를 제거하는 시간은 40 분 정도로 설정하였고 기체 분자가 확산되어 나노튜브 표면에 흡착되는 데 소요되는 시간으로 5 분의 시간을 설정하였다. 나노튜브의 표면적이 상대적으로 매우 작

기 때문에 5 분이라는 짧은 시간에도 충분히 나노튜브 표면에 기체 분자가 흡착이 이루어짐을 예상할 수 있다. Figure 1은 친수성 기체 분자 흡착과정을 거친 나노튜브 프로브를 증류수 속에 주입 전, 후의 이미지를 보여준다. 액체 환경 내에서도 나노튜브의 부러짐없이, 그 형상이 유지되는 것을 관찰할 수 있으며 용액에서 제거한 후에도 삽입 전과 동일한 형상이 유지되었다.

3. 액체 환경 내에서의 형광 측정

액체 환경에서의 나노튜브의 변위 측정을 위해서 단일 형광 나노입자가 결합된 나노튜브 프로브를 제작하였다. 본 연구진의 선행연구로 발표된 나노튜브의 끝단 에칭을 통한 화학기들 사이의 비 공유결합을 이용하여 단일 형광 나노입자를 나노튜브의 끝단에 선택적으로 부착하였다. 사용한 형광 나노입자는 평균 직경 200 nm의 폴리스티렌 입자로서 주변에 아민기(-amine group)를 가지고 있다. 전해 에칭을 통하여 카르복실기를 가지고 있는 나노튜브와 아민기를 가지는 단일 형광 나노입자 사이의 정전기력 기반의 수소결합을 통하여 선택적으로 나노튜브의 끝단에 단일 형광 나노입자를 부착할 수 있게 된다. Figure 2는 단일 형광 나노입자가 끝단에 부착된 탄소나노튜브 프로브의 이미지를 보여준다. 액체 환경에서 얻어진 이미지를 기존의 공기 중에서의 이미지와 비교해 보면 나노튜브 및 텅스텐 팁의 크기가 더 크게 얻어지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 액체라는 기존의 공기와 다른 굴절률을 가지는 매질이 광 경로 상에 추가되었기 때문이다. 따라서 액체 환경에서의 정확한 변위 측정을 위해서는 굴절률 변화에 따른 변위의 크기 변화에 대한 보정이 필요하다.

이를 위해서 본 연구에서는 단일 형광입자가 끝에 결합된 텅스텐 팁을 준비하고 증류수 속에 담근 뒤, 나노스테이지를 이용하여 일정 변위 단위로 이송시켜가면서 형광 측정을 통하여 얻어진 변위와 비교하여 보았다.

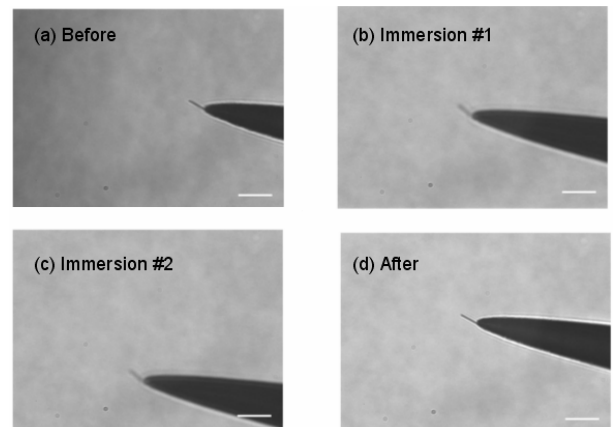


Fig.1 An ED-treated nanotube probe (a) before, (b), (c) during and (d) after immersion into de-ionized water solution (scale bar: 10 μm)

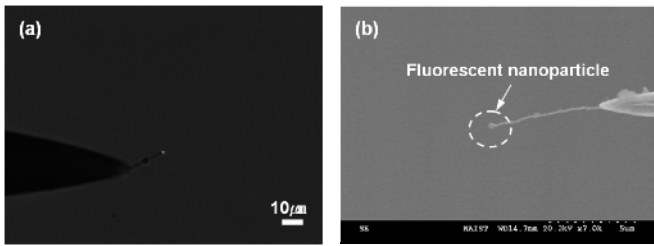


Fig. 2 (a) Fluorescence microscope image, and (b) scanning electron microscope image of a MWNT probe with fluorescent nanoparticle

형광입자가 결합된 텅스텐 팁을 나노 스테이지에 고정 한 뒤, 50 nm 간격으로 스테이지 입력 변위를 증가시켜가면서 형광이미지를 찍고 이를 분석함으로써 형광측정에 의한 변위를 측정하였다. 형광 이미지에 기록된 형광 세기 분포를 가우시안 분포로 가정하면, 각각의 이미지에서의 형광 세기의 중심을 구할 수 있다. 이로부터 각각의 이미지에서의 형광 세기 중심의 이동거리로부터 주어진 나노 스테이지의 입력 변위에 대한 형광 측정의 변위를 구할 수 있게 된다. 사용한 나노 스테이지가 정전 용량 변위 센서를 내장하고 있는 스테이지 이므로, 대조 변위로서 정전 용량 변위 센서의 측정 신호를 선택할 수 있다.

Figure 3 은 나노 스테이지의 구동에 따른 정전 용량 변위 센서의 측정 신호와 형광 측정에 의한 측정 신호를 비교한 결과이다. 실제 변위에 해당되는 정전 용량 센서의 측정 변위에 대하여 선형적으로 비례하여 형광 측정 변위가 얻어지는 것을 확인할 수 있다. 앞서 가정한 대로 굴절률이 다른 액체 속에서의 형광 나노입자의 이미징에 기인한 것으로 용액 내에서의 형광 입자의 광축 방향으로의 위치에 따라 그 크기는 변하게 된다. 실험적으로 얻어진 보정 결과를 바탕으로 형광 입자가 결합된 나노튜브 프로브에 대해서 액체 내 구동에 따른 변위 측정의 결과를 얻어 보았다. 실험에서 사용한 구동의 단위 변위는 50 nm 크기로서, 10sec 의 주기를 가지는 step input 신호를 이동하여 구현하였다. 이에 따른 형광 측정 변위 결과는 figure 4 와 같다. 단위 변위 입력에 대해서 앞의 보정과정을 가진 형광 측정을 통하여 50 nm 의 측정 변위가 얻어짐을 확인할 수 있었다. 하지만 여러 번의 반복적인 구동에 대해서는 액체의 점성력(viscous drag force)에 의한 영향으로 프로브가 초기 위치로 되돌아오지 못하여 측정 에러를 야기시키는 것으로 나타났고 이에 대한 추가 연구가 필요한 것으로 판단된다.

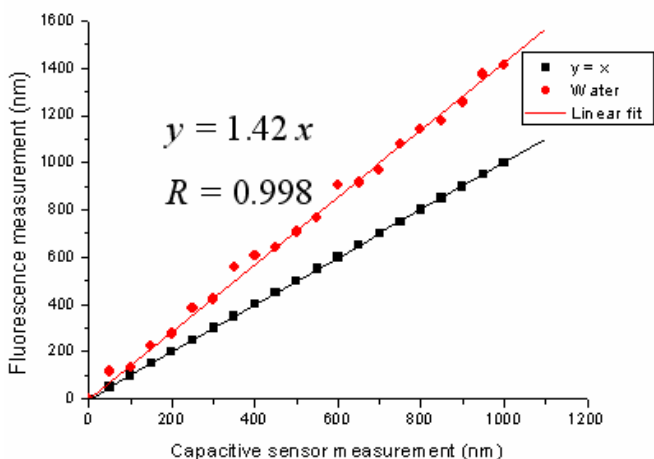


Fig. 3 Calibration of the fluorescence measurement in liquid through the comparison with the capacitive sensor measurement

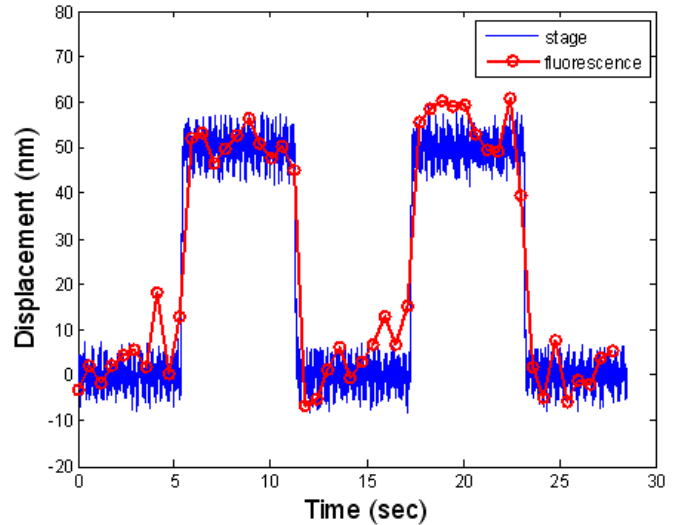


Fig. 4 Manipulation and displacement measurement of a MWNT probe in liquid

4. 결론

본 연구에서는 탄소나노튜브 프로브를 생체 분자 대상 실험에 적용하기 위하여 나노튜브 프로브의 액체 내 구동 및 이에 따른 변위 측정을 수행하였다. 친수성 기체 분자(에틸렌디아민)의 흡착을 통한 나노튜브 프로브의 기능화 방법은 프로브를 제작한 후 이용되는 방법으로 나노튜브의 물리적 손상없이 기능화가 가능한 장점을 가지고 있다. 또한 단일 나노입자의 나노튜브 끝단 접촉을 통하여 액체 환경에서도 정량적으로 나노튜브의 구동 변위를 측정할 수 있었다. 향후 단일 생체 분자들 사이의 상호 작용력을 측정하는 힘 분광법에 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

후기

이 논문은 2008 년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2008-313-D00032)

참고문헌

1. Dai, H., Hafner, J., Rinzler, A., Colbert, D., Smalley, R., "Nanotubes as Nanoprobes in Scanning Probe Tips", Nature, **384**, 147-150, 1996
2. Bournon, B., Wong, J., Miko, C., Forro, L., Bockrath, M., "A nanoscale probe for fluidic and ionic transport", Nature Nanotechnology, **2**, 104-107, 2006
3. Boo, H., Jeong, R. A., Park, S., Kim, K. S., An, K. H., Lee, Y. H., Han, J. H., Kim, H. C., Chung, T. D., "Electrochemical nanoneedle biosensor based on multiwalled carbon nanotube", Analytical Chemistry, **78**, 617-620, 2006.
4. Singh, G., Rice, P., Mahajan, R. L., "Fabrication and mechanical characterization of a force sensor based on an individual carbon nanotube", Nanotechnology, **18**, 475501, 2007
5. 권순근, 박효준, 이형우, 박윤근, 김수현, "생물학적 초미세력 검출을 위한 탄소나노튜브 프로브의 제작 및 기계적 특성 검출", 한국정밀공학회지 **25권 제 5호**, 140-147, 2008
6. Stevens, R. M., Nguyen, C. V., Meyyappan, M., "Carbon Nanotube Scanning Probe for Imaging in Aqueous Environment", IEEE Transaction on Nanobioscience, **3**, 56-60, 2004