

## 고분해능 탄소나노튜브 AFM 탐침을 이용한 구조 분석 연구

양 성 익\*

경희대학교 환경응용화학대학 화학 및 신소재과학전공  
(2005. 9. 20 접수)

### Structural Study Using Ultrahigh Resolution Carbon Nanotube AFM Probe Tips

Sung Ik Yang\*

Department of Chemistry, Kyung Hee University, Yongin-si, Kyungkido 449-701, Korea  
(Received September 20, 2005)

**요 약.** 고분해능 Atomic Force Microscopy(AFM) 탐침을 제작하기 위하여 단일벽 탄소나노튜브 AFM 탐침을 화학기상 증착법을 사용하여 상용 실리콘 탐침위에 증착시켰다. 증착 조건 및 촉매입자의 크기를 변화시켜 탄소나노튜브의 직경을 조절하였다. 제작된 탄소나노튜브 탐침을 이용하여 자기 결합된 다중 펩타이드 나노 구조의 고분해능 AFM 이미지를 얻을 수 있었다.

**주제어:** 화학기상증착법, 탄소나노튜브 AFM 탐침, 다중펩타이드, LB 단일막

**ABSTRACT.** To develop high resolution AFM tips, single-walled carbon nanotubes (SWNT) were grown directly on conventional silicon scanning probe microscope tip by chemical vapor deposition(CVD). Controlled size of SWNT tips have been prepared by variations in the size of catalyst and growth conditions. These SWNT tips have been used to demonstrate ultrahigh-resolution structural imaging of self-assembled poly-peptide nanostructure systems.

**Keywords:** CVD, Carbon Nanotube AFM Tip, Poly-Peptide, LB Monolayer

## 서 론

전 세계적으로 나노 세계에 대한 관심이 증가하면서 다양한 종류의 기기들이 개발되어 나노 세계를 직접 관찰하거나 나노미터 단위의 원자 및 분자 조작이 가능하게 되었다.<sup>1</sup> 특히 원자와 원자간의 인력이나 반발력을 이용하여 표면 구조를 연구할 수 있는 AFM이 1985년 Binnig에 의하여 개발되면서 반도체 뿐만 아니라 생물질 등 다양한 물질의 표면 구조 관찰이 가능하게 되었다.<sup>2</sup> AFM 장치를 이용한 구조 분석의 장점은 먼저 분해능이 나노미터 수준으로 상당히 높으며 시료 준비가 상당히 용이하며 진공, 공기 중에서 뿐만 아니라 액체상에서도 구조 관찰이 가능하다

는 점이다. 특히 액체상에서 측정이 가능하다는 장점은 AFM을 이용한 생물체의 구조 분석뿐만 아니라 Force titration을 이용한 생물체의 작용기 간의 반응을 실시간으로 관찰 가능하므로 앞으로 발전 가능성이 아주 크다고 생각되어진다. 기존 상용 실리콘 대신 탄소나노튜브 AFM 탐침을 이용하여 단백질 등의 생물질 구조 연구를 수행하는 경우 탄소나노튜브의 직경을 최대 0.7 nm까지 줄일 수 있게 되므로 AFM 이미지의 분해능이 크게 개선되어진다.<sup>3,4</sup>

본 연구에서는 고분해능의 AFM 이미지를 얻기 위하여 탄소나노튜브 AFM 탐침 제작 방법과 이를 이용한 고분해능 poly-peptide의 자기 조립 구조 연구 결과를 제시하고자 한다.

## 실 험

Fig. 1은 탄소나노튜브를 제작하기 위한 화학기상 증착 장치를 보여주고 있다. 기체의 흐름 속도는: 기체 흐름 조절 장치(MFC, MKS)를 이용하여 조절하였으며 반응기의 온도는 전기로내의 온도조절기를 이용하여 조절하였다. 일반적으로 탄소 공급원으로는  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  등을 사용하였으나 촉매를 환원시키기 위해 수소 기체를 사용하였다. 그리고 운반 기체로는 아르곤 기체를 사용하였다. 탄소나노튜브 성장을 위한 촉매는 철 또는 산화철 나노 입자를 사용하였다. 철 나노입자의 제작은 논문<sup>1)</sup>에 기술된 방법을 따랐다.<sup>1)</sup> 산화철을 isopropyl 알코올에 녹여 10 mM 용액을 만들어 사용하였다. 화학기상장치들 이용하여 직접 탄소나노튜브 AFM 탐침을 제작하기 위하여 촉매 용액에 실리콘 탐침을 담근 뒤 isopropyl 알코올을 이용하여 과량으로 증착된 촉매를 씻어준다. 그 후 화학기상 장치를 사용하여 단일벽 탄소 나노튜브를 실리콘 탐침 위에 성장시켜준다. 시료의 고분해능 AFM 이미지는 탄소나노튜브 AFM 탐침을 이용하여 Digital Instrument사의 Nanoscope IIIa를 사용하여 tapping mode에서 얻었다. Poly-peptide의 LB 단일막 증착을 위하여 KSV-5000 LB trough를 사용하였다. LB 단일막은

표면 압력을 10 mN/m로 유지한 뒤 10분 후에 새로 절편된 마이카 기판위에 2 mm/min 속도로 증착하였다. 이 때 표면 압력은 백급 Wilhelmy 판을 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

일반적으로 AFM을 이용하여 편평한 표면의 이미지를 얻는 경우 원자 수준의 분해능을 가지는 원자의 이미지를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 하지만 표면이 편평하지 않고 불규칙한 높이를 가지는 경우 AFM 이미지의 분해능은 AFM 탐침의 직경에 의하여 결정되어진다. 기존의 상용화되어 있는 실리콘 탐침을 사용하는 경우 대개 실리콘의 탐침의 직경이 10 nm 이상인 반면 탄소나노튜브를 탐침으로 사용하는 경우 직경이 0.7 nm인 나노튜브를 얻을 수 있으므로 고분해능 이미지를 얻을 수 있다. 그리고 탄소나노튜브는 쉽게 부러지지 않으므로 이미지를 반복해서 얻은 후에도 초기와 같은 분해능의 이미지를 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다.

단일벽 탄소나노튜브 AFM 탐침을 제작하기 위해 800 도에서  $\text{C}_2\text{H}_2$ : $\text{H}_2$ :Ar의 속도를 10:40:500 sccm으로 흘려주었다. 제작 온도가 증가하거나  $\text{C}_2\text{H}_2$ 의 농도가 증가하는 경우 다중벽 탄소나노튜브가 생성되었고 촉매로 사용되어지는 산화철의 크기를 조절하는 경우 탄소나노튜브의 직경을 제어할 수 있었다. Fig. 1B는 탄소나노튜브의 성장 메커니즘을 보여주고 있다. 온도를 800도로 유지하는 경우 촉매에 도달하는  $\text{C}_2\text{H}_2$ 는 충분한 탄소를 제공하면서 탄소나노튜브로 성장하게 된다. 실리콘 탐침 위에 산화철 등의 촉매를 입힌 뒤 화학기상증착 장치를 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키면 탄소나노튜브가 탐침 표면을 따라 성장하는데 이 둘 나노튜브 중 탐침으로 사용되어질 만큼 길게 자라 실리콘 탐침 끝부분 이상으로 나와 있는 나노튜브를 탐침으로 사용한다. 하지만 일반적으로 화학기상 증착 장치를 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 경우 탐침 끝에 나와 있는 탄소나노튜브의 길이를 정밀하게 제어할 수 없다. Fig. 2에는 화학기상 장치법을 사용하여 700 nm 성장한 탄소나노튜브 AFM 탐침의 전자현미경 사진을 보여주고 있다. 그럼과 같이 탄소나노튜브 탐침의 길이가 너무 긴 경우 탄소나노튜브의 과량의 열적 잡음 때문에 이미지

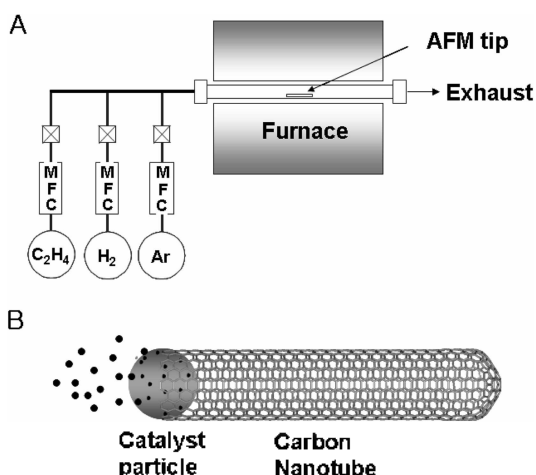


Fig. 1. (A) Schematic setup of the CVD apparatus for carbon nanotube growth on AFM tip. MFC: mass flow controller. Furnace : Temperature control apparatus (B) Growth mechanism of carbon nanotube by CVD. Catalytic nanoparticles are heated in the presence of  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

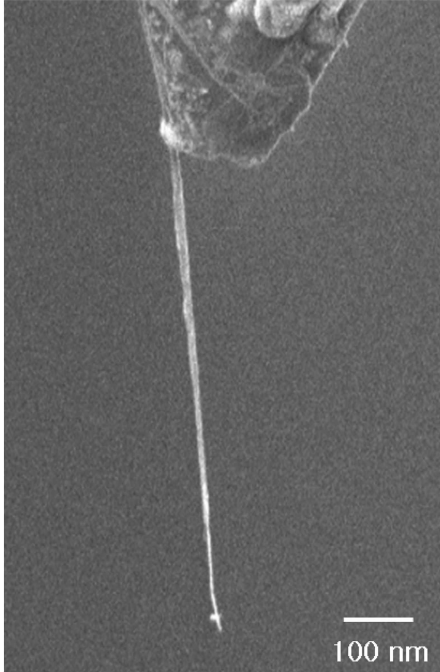


Fig. 2. TEM images of carbon nanotube AFM probe tip.

를 깨끗하게 얻기가 어렵다. 탐침의 열진동 크기  $X_{tip}$ 은 탄소나노튜브의 횡변형 에너지를 이용하여 구할 수 있다<sup>11</sup>

$$X_{tip} = \sqrt{\frac{k_B T}{k_{nt}}}$$

( $k_B$ : 볼츠만 상수,  $T$ : 절대온도,  $k_{nt}$ : 탄소나노튜브 힘상수)

여기서 나노튜브의 횡변형 힘상수는 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$k_{nt} = \frac{3\pi r^4 Y}{4l^3}$$

( $r$ : 나노튜브의 직경,  $l$ : 나노튜브의 길이,  $Y$ : Young's modulus)

Fig. 2는 위 식을 이용하여 상온에서 탄소나노튜브의  $Y$ 를 1 TPa로 가정하여 탄소나노튜브의 직경이 각각 0.7, 2, 4 nm인 경우 나노튜브의 길이에 따른 열진동 진폭 크기 변화를 보여주고 있다. 그림으로부터 열진동 진폭이 0.1 nm 이내가 되도록 하기 위해서는 탄소나노튜브의 직경이 0.7, 2, 4 nm인 경우 길이를 각각 11 nm, 45 nm, 110 nm보다 짧게 해주어야 한다

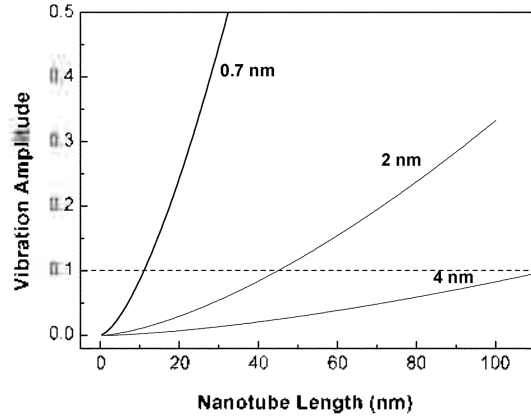


Fig. 3. Plot of Thermal vibration amplitude of carbon nanotube tips with different diameters as a function of length.

는 것을 알 수 있다. 성장이 끝난 탄소나노튜브는 전기적 에칭 방법을 이용하여 길이를 짧게 해 줌으로서 보다 나은 이미지를 얻을 수 있게 된다. 나노튜브 탐침의 길이를 조절하기 위해서는 탄소나노튜브 탐침의 길이에 대한 정보를 AFM의 force curve를 이용하여 얻으면서 직류 혹은 펄스 형태의 진압을 걸어주면 탄소나노튜브가 잘려나가면서 길이가 감소하게 된다.

제작되어진 탄소나노튜브 AFM 탐침을 이용하여 친수성과 소수성이 같이 존재하는 poly-peptide의 단일막 구조의 AFM 이미지를 얻기 위해 Langmuir-Blodgett (LB) 방법을 이용하여 시료를 제작하였다. Fig. 4A는 한 번 찍인 구조를 가지는 poly-peptide의 구조를 보여주고 있다. 표면 압력-분자 면적 그래프를 이용하여 얻은 공기-물 계면에서 시료의 단일막 붕괴 압력은 약 25 mN/m 이다. 따라서 마이카 기판으로의 단일막 증착을 위한 압력은 10 mN/m 으로 고정된 뒤 LB 단일막을 증착하였다. Fig. 4B는 10 mN/m로 압력을 고정시킨 후 단일 막막을 만든 뒤 얻은 AFM 이미지를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 한 번 찍인 구조를 가지는 poly-peptide의 경우 일부에서 비연속적인 연결을 보이는 부분도 있지만 대부분의 경우 상당히 규칙적인 선 배열을 하는 것을 알 수 있다. 이 둘 분자들의 AFM 이미지가 규칙적인 선 배열 구조를 보이는 이유는 먼저 두 분자 사이에 수소결합에 의하여 이중체를 만들고 이들 이중체 사이에 베타 결합에 의하여 긴 막대 모양을 만들기 때문이라 생각된다. Fourier 변환을 통하여 얻은 선 간격은 5.9 nm

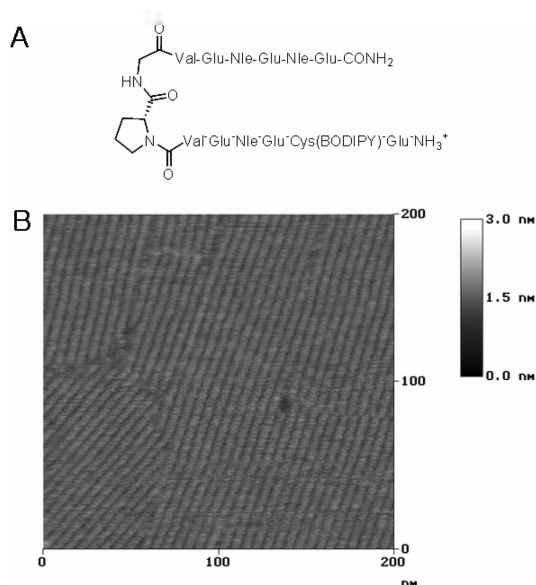


Fig. 4. (A) Chemical structure of 14-residue peptide which have DPro-Gly sequence in the middle of the peptide (B) AFM images of LB monolayer on mica surface.

로 수소 결합을 하는 이중체의 계산 결과와 (5.5 nm) 거의 일치한다. Fig. 4 이미지에서 높이 변화는 탄소나노튜브 탐침을 사용하는 경우 약 0.2 nm 정도인데 기판으로 실리콘이나 유리를 사용하는 경우 기판 표면이 단일막 구조의 높이 차에 비하여 상대적으로 비균일하기 때문에 이러한 구조를 관찰하기가 용이하지 않았다(mica의 경우 표면 거칠기가 0.1 nm 미만인데 반하여 유리의 경우 최대 0.4 nm 정도이다). 따라서 최대한 평평한 이미지를 얻기 위하여 mica 층을 절편한 뒤 기판으로 사용하였다. Fig. 4 이미지에서 높이 변화는 일반적인 실리콘 탐침을 사용하는 경우 관찰하기가 용이하지 않았다. 반면에 탄소나노튜브 탐침을 사용하는 경우 상용 실리콘 탐침을 사용하는 경우보다 훨씬 쉽게 얻을 수 있었다.

## 결 론

본 연구에서는 단일벽 탄소나노튜브 AFM 탐침을 제작 방법과 이를 이용한 고분해능 AFM 이미지를 얻

은 결과에 대하여 기술하였다. 탄소나노튜브 AFM 탐침을 제작하기 위해 화학기상 증착법을 사용하여 상용 실리콘 탐침위에 탄소나노튜브를 성장시켰다. 탄소나노튜브의 종류와 직경은 증착 조건과 촉매 나노입자의 크기를 변화시킴으로써 조절하였다. 고분해능 AFM 이미지를 얻기 위해 필요한 경우 제작되어진 탄소나노튜브 탐침의 길이를 전기적 에칭 방법을 사용하여 조절하였다. 제작되어진 탄소나노튜브 AFM 탐침을 이용하여 폴리펩타이드 LB 단일막의 구조 연구를 수행하였다.

이 연구는 2004년도 경희대학교 지원에 의한 결과이다(KIHU-20040452).

## 인 용 문 헌

1. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
2. Binnig, G.; Quate, C. E.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
3. Dai, H.; Hafner, J. H.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Nature* **1996**, *384*, 147.
4. Wong, S. S.; Harper, J. D.; Lanbury Jr., P. T.; Lieber, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 603.
5. Wong, S. S.; Joselevich, E.; Woolley, A. T.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Nature* **1998**, *394*, 52.
6. Hafner, J. H.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Nature* **1999**, *398*, 761.
7. Hafner, J. H.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9750.
8. Woolley, A. T.; Guillemette, C.; Cheung, C. L.; Housman, D. E.; Lieber, C. M. *Nature Biotechnol.* **2000**, *18*, 760.
9. Powers, E. T.; Yang, S. I.; Lieber, C. M.; Kelly, J. W. *Angewandte, Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 127.
10. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, *287*, 1989.
11. Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M. *Science* **1997**, *277*, 1971.