

# 생물학적 초미세력 검출을 위한 탄소나노튜브 프로브의 제작 및 기계적 특성 검출

권순근<sup>#</sup>, 박효준<sup>\*</sup>, 이형우<sup>\*\*</sup>, 곽윤근<sup>\*</sup>, 김수현<sup>\*</sup>

## Fabrication and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Probe for Ultrasmall Force Measurement in Biological Application

Soongeun Kwon<sup>#</sup>, Hyojun Park<sup>\*</sup>, Hyung Woo Lee<sup>\*\*</sup>, Yoonkeun Kwak<sup>\*</sup> and Soohyun Kim<sup>\*</sup>

### ABSTRACT

In this study, a carbon nanotube probe (CNT probe) is proposed as a mechanical force transducer for the measurement of pico-Newton (pN) order force in biological applications. In order to measure nanotube's displacement in the air or liquid environment, the fabrication of a CNT probe with tip-specific loading of fluorescent dyes is performed using tip-specific functionalization of the nanotube and chemical bonding between dyes and nanotube. Also, we experimentally investigated the mechanical properties of the CNT probe using electrostatic actuation and fluorescence microscope measurement. Using fluorescence measurement of the tip deflection according to the applied voltage, we optimized the bending stiffness of the CNT probe, therefore determined the spring constant of the CNT probe. The results show that the spring constant of CNT probes is as small as 1 pN/nm and CNT probes can be used to measure pN order force.

**Key Words** : Carbon nanotube probe (탄소나노튜브 프로브), Electrostatic actuation (정전 구동), Fluorescence Measurement (형광 측정), Spring constant (스프링 상수), Genetic algorithm (유전자 알고리즘)

### 기호설명

EI = Bending stiffness of the carbon nanotube probe  
k = Spring constant of the carbon nanotube probe

### 1. 서론

최근 생체 분자가 관여하는 생물학적 프로세스

에 대한 관심의 증가와 함께, 급속도로 발전한 나노 기술, 물리학 기술들과의 융합을 통하여, 생체 분자를 단일 분자 수준에서 조작하며, 관련 물리량을 측정하는 연구가 활발히 진행 중이다.<sup>1,2</sup> 기계적 도구를 이용하여 생체분자를 조작하는 경우, 필요한 힘의 범위는 수 피코 뉴턴 (pN)에서 수 나노 뉴턴 (nN)에 이른다. 생체분자 조작 시 가해지는 힘의 크기는 조작기기의 스프링 상수(spring

✉ 접수일: 2007년 12월 11일; 게재승인일: 2008년 2월 27일  
# 교신저자: 한국과학기술원 기계항공시스템학부 기계공학전공  
E-mail: kluivert@kaist.ac.kr Tel. (042) 869-3252  
\* 한국과학기술원 기계항공시스템학부 기계공학전공  
\*\* Massachusetts Institute of Technology (MIT) 기계공학과

constant,  $k$ )와 미세 변위의 곱으로 구해지는데, 100 pN 이하의 초미세력을 부여하거나, 검출하기 위해서는 조작도구의 스프링 상수가 수 pN/nm의 크기를 가져야 한다. 생체 분자의 기계적 조작에 가장 많이 이용되어온 원자 힘 현미경 캔틸레버(atomic force microscope cantilever)를 이용한 조작방법은 수십 pN/nm의 스프링 상수 크기로 인하여 100 pN 이하의 초미세력을 부가하거나, 검출하는데 어려움을 가지고 있다. 최근 단일 생체분자 대상 실험에 적합한 수 pN/nm의 스프링 상수를 가지는 원자 힘 현미경 캔틸레버가 개발되고 있으나,<sup>3,4</sup> 균일한 사이즈를 가지는 소형의 캔틸레버를 대량으로 제작하는데 많은 시간과 수고가 필요한 실정이다.

최근들어, 피코 뉴턴(pN) 크기의 초미세력을 측정하기 위하여 탄소나노튜브 프로브(carbon nanotube probe)를 이용하는 연구가 보고되었다.<sup>5</sup> 탄소나노튜브 프로브는 원자힘 현미경 캔틸레버나 텅스텐 마이크로 전극 끝에 탄소나노튜브를 접착시켜 만든 도구로써, 탄소나노튜브의 높은 세장비와 뛰어난 탄성 특성을 이용하여 수 피코 뉴턴에서부터 수 나노 뉴턴에 이르는 초미세력을 측정하는데 유용한 도구로써 여겨지고 있다. 하지만, 탄소나노튜브의 미세 변위 측정이 진공환경이라는 제한된 환경 속에서만 가능하여 초미세력 측정의 응용분야가 매우 제한적이다.

본 연구에서는 탄소나노튜브 프로브를 생체 분자 조작 기기로 사용하기 위하여 생체 분자 접합에 용이한 탄소나노튜브 프로브를 제작하고, 제작된 탄소나노튜브 프로브의 기계적 특성을 측정하였다.

이 방법은 생체 분자 조작기기 제작을 위하여 기존의 원자힘 현미경 캔틸레버의 제작의 Top-down 방식이 아닌, 나노소재를 이용한 Bottom-up 방식을 이용하여 원자 힘 현미경 캔틸레버의 힘 측정 분해능을 향상시킬 수 있는 새로운 개념의 조작기기 제작 방법이 된다.

## 2. 탄소나노튜브 프로브의 제작

### 2.1 전해에칭을 이용한 탄소나노튜브 기능화

본 연구에서 사용한 탄소나노튜브는 화학기상 증착법(Chemical Vapor Deposition)에 의하여 알루미늄 기판위에 수직 성장된 상태로, 직경은 80-130 nm, 길이는 5-15  $\mu\text{m}$ 에 이른다. 본 연구에서 제작한

탄소나노튜브 프로브는 날카로운 텅스텐 마이크로 전극 끝에 하나의 탄소나노튜브가 접착된 형태로써, 이를 위해 광학현미경하에서의 기계적 조작방법을 이용하였다.<sup>6</sup>

탄소나노튜브 프로브를 공기중이나 액체 환경속에서 초미세력 검출을 위해 이용하기 위해서는, 나노튜브의 변위를 정밀하게 측정할 수 있어야 한다. 본 연구에서는 이 문제를 해결하기 위하여, 탄소나노튜브 프로브 끝에 형광물질을 접착(attachment) 시키는 방법을 이용하였다. 탄소나노튜브를 형광물질로 기능화(functionalization)하는 방법은 최근 나노튜브를 이용한 세포 내 이미징<sup>7</sup>이나, 특정 물질 투여(injection)<sup>8</sup>에 유용한 방법으로 사용되고 있다. 위의 방법들은 대부분 탄소나노튜브의 산처리(acid oxidization)를 통하여 기능화를 수행하고, 기능화된 튜브의 끝부분 및 벽면에 형광물질을 접착시키는 방법을 이용하였다. 하지만, 일련의 산처리 과정들은 탄소나노튜브의 길이를 짧게 하여, 산처리후에는 2  $\mu\text{m}$  이상의 탄소나노튜브를 얻기가 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 또한, 산처리 과정에서는 끝단 부분뿐 아니라 튜브의 벽면을 따라서도 기능화 과정이 이루어지므로, 형광물질의 접착 시 튜브의 측면에 많은 형광물질이 접착하게 되어 제작된 프로브의 기계적 특성에 영향을 주게 된다. 따라서, 5-15  $\mu\text{m}$ 의 길이를 가지는 탄소나노튜브 프로브의 끝단 기능화를 이용한 형광물질의 접착 방법이 필요하다. 본 연구에서는 튜브 끝단만의 기능화를 위하여 전해에칭 방법을 사용하였다.

그림 1(a)는 전해에칭을 이용한 탄소나노튜브의 기능화 과정에 대한 개략도이다. 전해용액으로는 5 몰 농도의 수산화칼륨(potassium hydroxide, KOH) 수용액이 사용되었으며, 탄소나노튜브 프로브와 음극의 텅스텐 전극 사이의 슬라이드 글라스 위에 위치된다. 나노 스테이지를 이용하여 탄소나노튜브 프로브의 일정 길이 부분을 전해액 속에 담근 뒤 20 V의 직류 전압을 인가하게 되면 담겨진 부분이 에칭에 의하여 제거된다. 남겨진 탄소나노튜브 프로브는 끝단이 열려진 형태(open-ended)가 되고 카르복실기(-COOH)가 튜브 끝단에 형성된다.<sup>9</sup> 그림 1(a)의 회로에 흐르는 전류를 관찰하면서 에칭에 의한 나노튜브 제거 과정의 시작과 끝을 확인할 수 있다. 그림 1(b)는 전해에칭 동안 회로에 흐르는 전류를 측정한 결과로써,

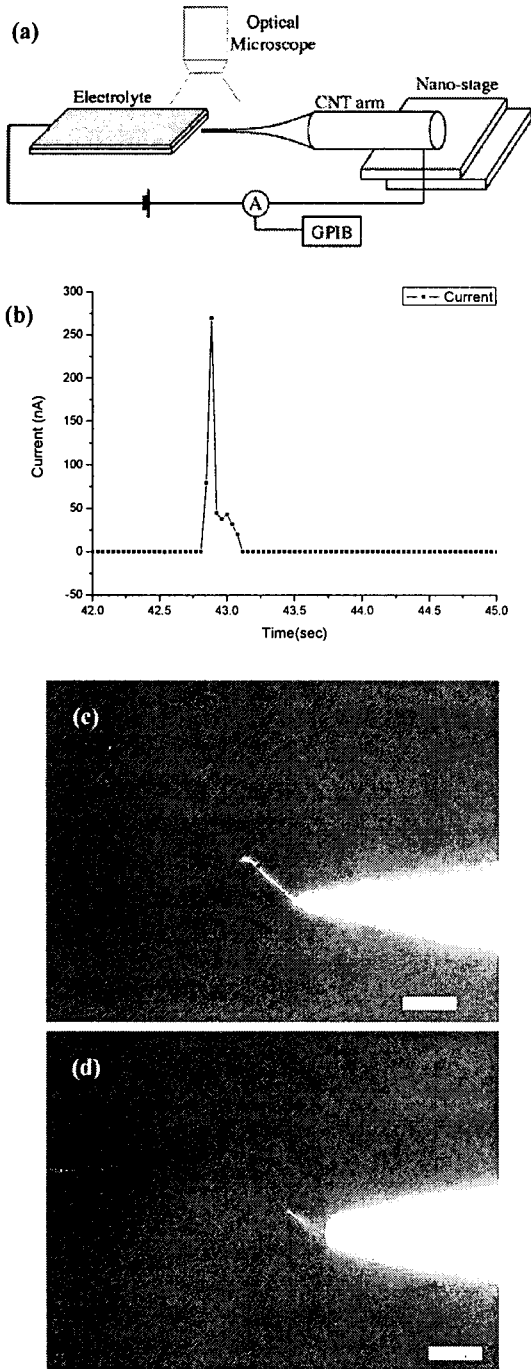


Fig. 1 Electrochemical etching of a CNT probe: (a) schematics, (b) current profile during the etching and optical microscope image of CNT probe (c) before and (d) after electrochemical etching (scale bar: 10  $\mu$ m)

전해에칭의 시작 후 수 초 내에 에칭반응이 일어남을 확인할 수 있다. 그림 1(c), (d)는 전해에칭에 의한 탄소나노튜브 프로브의 변화된 모습이다.

그림 1(c)에서 보여진 프로브의 끝부분의 휘어진 부분이 용액 속에 담겨지면서 에칭에 의하여 제거된 모습을 확인할 수 있다. 탄소나노튜브의 에칭 길이는 용액 속에 담겨진 길이와 같으므로, 담겨진 길이를 조절함으로써, 최종적으로 얻어지는 튜브의 길이를 조절할 수 있다. 전해에칭 방법은 튜브의 끝단 기능화를 가능하게 하는 방법뿐만 아니라, 튜브의 길이 조절을 통하여 프로브의 스프링 상수를 조절하는 효과적인 방법이 된다.

## 2.2 프로브 끝단에 형광물질 부착

탄소나노튜브의 변위를 검출할 형광물질로는 스트렙타아비딘이 표면에 부착된 Alexa Fluor 488 (Streptavidin conjugated Alexa Fluor 488, 흡수파장: 495 nm, 발광 파장: 519 nm) 을 사용하였다. 형광물질 주변에 위치한 스트렙타아비딘은 대표적인 분자 접착체(molecular glue)로서 스트렙타아비딘-바이오틴 조합을 통하여 바이오틴이 부착된 생체 분자(Biotin conjugated biomolecule)의 접착을 가능하게 한다. 또한 표면에 많은 아민기(-amine group)를 가지고 있어서, 튜브 끝단의 카르복실기(-COOH group)와의 아미드 결합(Amide bonding)을 통하여 튜브 끝단에 스트렙타아비딘의 접착이 가능하다.<sup>10,11</sup> 그림 2 는 본 연구에서 사용한 화학 결합을 이용한 나노튜브 끝단에서의 형광물질의 접착과정의 개념도를 보여준다. 화학 결합에서는 결합 물질 사이의 강한 공유 결합을 이용하므로 나노튜브의 조작 및 구동 시, 형광물질이 분리되는 것을 막을 수 있다. 전해에칭 후의 나노튜브를 형광물질/PBS 용액 (Phosphate Buffered Saline solution) 속에 담그게 되면, 기능화된 화학기를 가진 튜브의 끝부분에 형광물질이 접착된다. 그림 3 은 전해에칭 후 얻어진 탄소나노튜브 프로브에 형광물질을 접착시키는 과정을 보여준다.

## 3. 탄소나노튜브 프로브의 기계적 특성 검출

### 3.1 정전기력에 의한 나노튜브 구동

탄소나노튜브 프로브의 기계적 특성 검출을 위하여 정전기력에 의한 나노튜브의 굽힘 현상을 모델링하고 이를 실험적으로 관찰하였다.

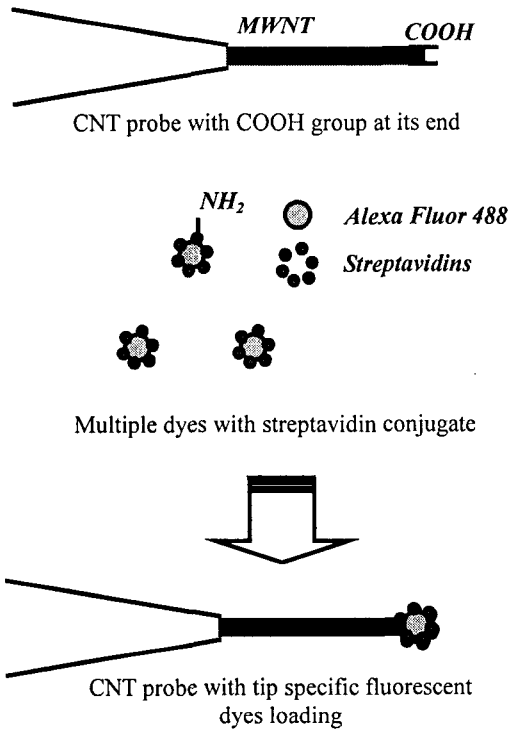


Fig. 2 Schematics of tip-specific loading of fluorescent dyes at tube's end using chemical bonding between carboxylic group and amine group

### 3.1.1 이론

정전기력하에서의 나노튜브의 굽힘 현상은 다음의 지배방정식에 의하여 결정된다.

$$EI \frac{d^4 r}{dx^4} = q_{elec} \quad (1)$$

여기서  $r$  은 나노튜브와 그라운드 면사이의 간극 거리(gap),  $x$  는 튜브의 길이방향으로 위치,  $q_{elec}$  은 나노튜브에 수직으로 작용하는 단위길이당 정전기력의 크기,  $E$  는 나노튜브의 영계수이며,  $I$  는 나노튜브의 관성 모멘트이다.<sup>12</sup> 또한 정전기력은 정전용량 모델로부터 구해질 수 있는데, 이중벽 탄소나노튜브의 경우 외경에 전기장에 의한 표면전하가 집중되므로, 식 (2)와 같이 그라운드 면에 있는 원통형 실린더의 형태로 근사할 수 있다.

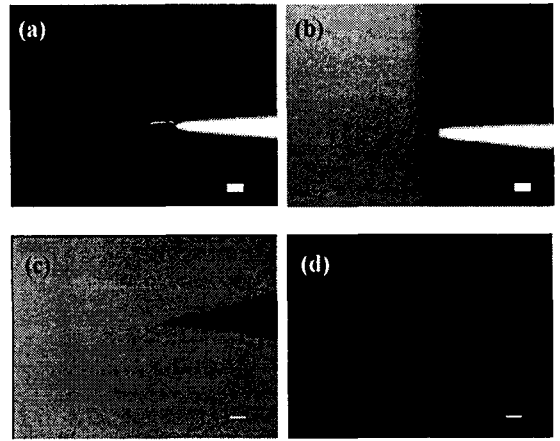


Fig. 3 A procedure for the attachment of fluorescent dyes at tube's end: optical microscope image of (a) an etched CNT probe, (b) immersion of the tube into the Alexa Fluor/ PBS solution, (c) optical and (d) epi-fluorescence microscope image of the CNT probe with tip-specific fluorescent dye loading (scale bar : 10  $\mu$ m)

$$q_{elec} = - \frac{\pi \epsilon_0 V^2}{R \sqrt{\frac{r(r+2R)}{R^2}} \log^2 \left[ 1 + \frac{r}{R} + \sqrt{\frac{r(r+2R)}{R^2}} \right]} \quad (2)$$

여기서,  $R$  은 실린더의 반경이며,  $\epsilon$  은 진공의 유전상수 값이다. 입력 전압에 따른 나노튜브 끝단에서의 굽힘 변위는 식(1), (2)에 의하여 구해진다. 위의 식(2)가 비선형 방정식이며 정전기력이 나노튜브와 상대전극 사이의 간극 거리( $r$ )의 함수이므로, 나노튜브의 변위의 시뮬레이션 결과는 다음의 과정을 이용한 반복 계산법(iteration method)에 의하여 구하였다.

초기 간극( $r$ ), 입력 전압( $V$ ) 및 나노튜브의 크기( $R$ )로부터 식(1), (2)를 이용하여 정전기력의 크기 및 나노튜브의 끝단 변위의 크기를 구한다. 끝단 변위로부터 새롭게 얻어진 간극( $r$ )의 크기는 다시 식(1), (2)로부터 정전기력의 크기 및 끝단 변위를 계산하는데 사용된다. 위의 과정은 얻어진 간극( $r$ )의 크기가 수렴조건을 만족할 때까지 반복된다. 그림 4 는 굽힘 강성(bending stiffness,  $EI$ )의 크기에 따른 나노튜브와 상대전극 사이의 간극의 크기를 위의 시뮬레이션 과정을 통하여 얻은 그래프이다. 식 (1)에서 알 수 있듯이, 간극( $r$ )은 굽힘 강

성(bending stiffness, EI)의 크기에 따라 달라지게 되므로, 실제 측정을 통한 결과를 위의 모델에 적용하여 제작된 나노튜브의 굽힘 강성의 크기를 실험적으로 구할 수 있다.

### 3.1.2 실험

그림 5 는 제작된 탄소나노튜브의 정전기력 구동의 개념도 및 실제 초기 실험 구성을 보여준다. 상대전극으로는 전해에 침에 의하여 만들어진 텅스텐 전극을 사용하였다. 실험에서 사용한 탄소나노튜브 프로브는 130 nm 의 직경과 12.5 μm 의 길이를 가지며, 상대전극과 5 μm 의 초기 간극을 가진다. 인가한 전압의 크기를 변화시켜가면서, 나노튜브 프로브를 대상으로 형광 현미경 이미지를 획득한다. 형광 이미지의 분석을 통하여, 형광물질의 위치 변화를 확인할 수 있고, 이는 입력전압에 대한 나노튜브 끝단의 변위크기가 된다.

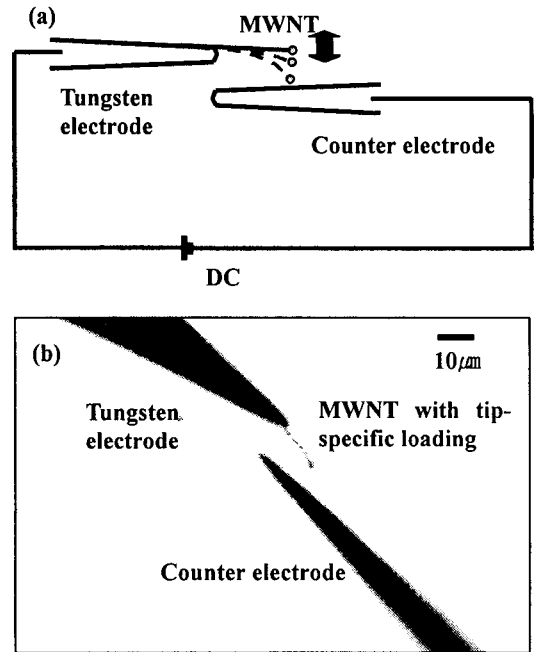


Fig. 5 (a) Schematics of the experimental setup for electrostatic actuation of the nanotube (b) Optical microscope image of the CNT probe with the counter electrode positioned parallel to the nanotube

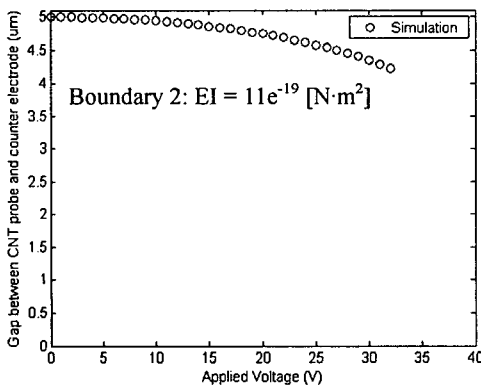
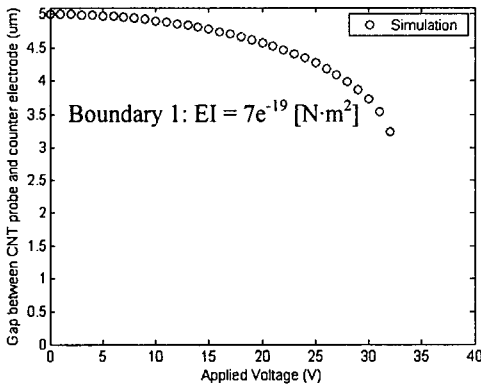


Fig. 4 The simulation results for the gap distance according to the bending stiffness (EI): (a)  $EI = 7e^{-19} [N \cdot m^2]$  and (b)  $EI = 11e^{-19} [N \cdot m^2]$

그림 6 은 형광 현미경 이미지로부터 나노튜브의 변위를 추출하는 과정을 보여준다. 그림 (a), (b) 는 정전 구동 시, 일정전압이 인가되었을 때 탄소나노튜브 굽힘 현상의 광학 및 형광 현미경 이미지이다. 형광 현미경 이미지로부터 나노튜브 끝단의 변위를 추출하기 위해서, 형광 이미지에서 형광의 세기 분포(intensity profile)에 대해 가우시안 분포(Gaussian distribution)를 적용시켰다. 가우시안 분포는 이상적인 점광원(point source)에서 나오는 광량의 분포를 모델링하는데 이용되는데, 가우시안 분포의 중심을 점광원의 중심으로 근사하여 형광물질의 중심을 찾게 된다. 형광이미지에서 각 픽셀에 대한 형광의 세기 분포를 획득하고 노이즈를 제거한 뒤, x 축, y 축에 대하여 그림 (c)와 같이 가우시안 분포(Gaussian distribution)로 근사시키면 서브 픽셀 분해능으로 형광물질의 중심을 구할 수 있다. 그림 (d)는 다양한 인가 전압에 대해 나노튜브와 상대전극 사이의 간극의 크기를 형광측정을 통하여 얻은 결과를 나타낸 그래프이다.

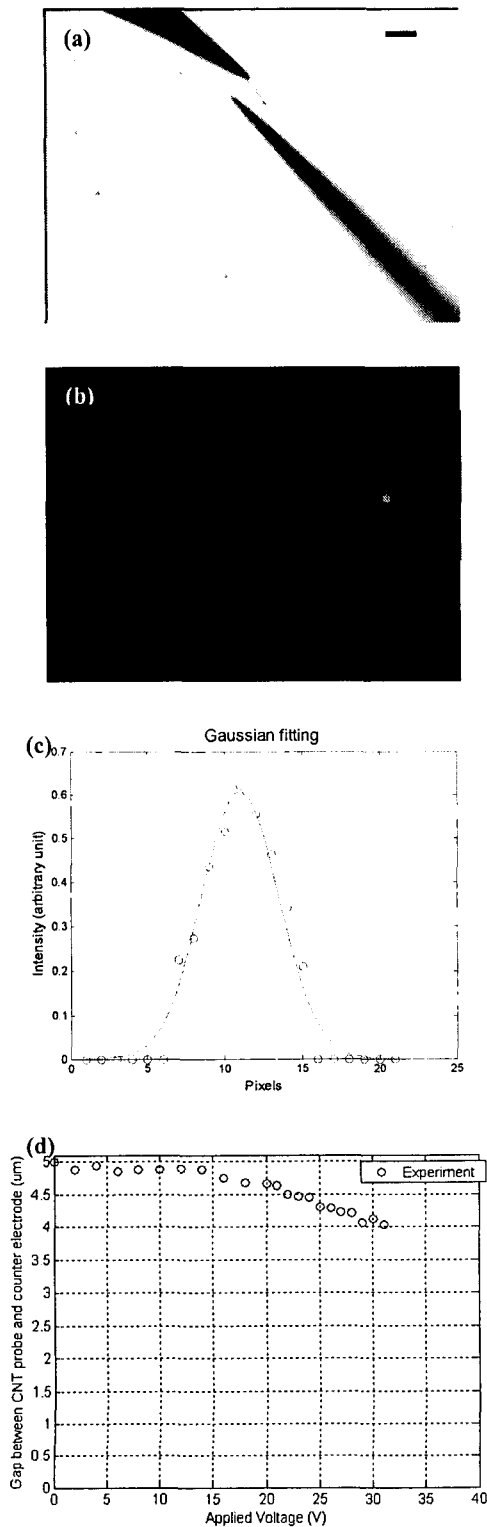


Fig. 6 A process for extracting the experimental gap distance from fluorescence microscope image: (a) optical and (b) epi-fluorescence microscope image during the electrostatic actuation. The inset shows the fluorescence microscope image after removing the background noise. (c) Gaussian fitting of fluorescence intensity of the dyes after removing background noise and (d) the result of the experimental gap distance according to the applied voltage. (scale bar: 10  $\mu\text{m}$ )

### 3.2 곁핍 강성의 최적화

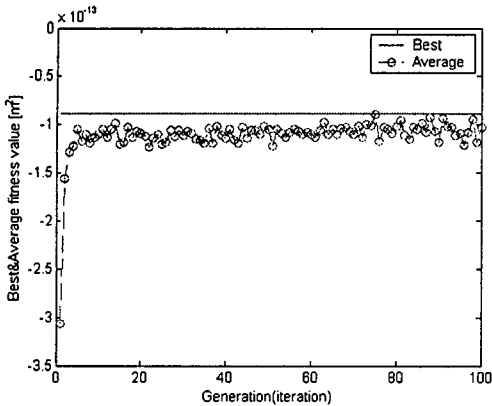
#### 3.2.1 유전자 알고리즘

식 (1), (2)에서 알 수 있듯이, 탄소나노튜브 프로브의 변위는 곁핍 강성(EI)의 크기에 따라 변하게 된다. 시뮬레이션으로 탄소나노튜브 프로브의 변위를 구하는 과정이 비선형 문제이며, 반복 과정에 의해 구해지므로, 곁핍 강성의 최적화를 위하여 기존의 기울기 정보를 이용하는 최적화 기법을 사용할 수 없다. 본 연구에서는 기울기 정보를 필요로 하지 않는 유전자 알고리즘 방법을 이용하여 실험결과로부터 곁핍 강성의 크기를 최적화하였고, 이로부터 스프링 상수의 크기를 구하였다.

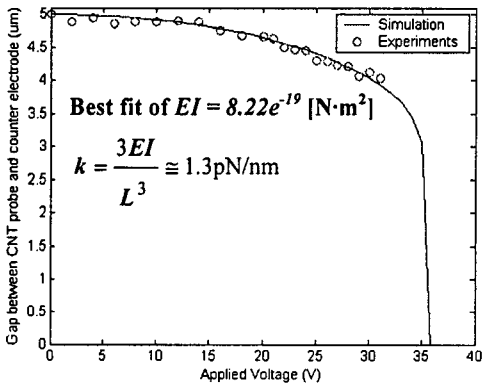
유전자 알고리즘에서 최적화의 대상이 되는 유전자로는 곁핍 강성(EI)의 크기를 선택하였고, 앞의 시뮬레이션 결과로부터  $[7, 11] \times 10^{-19} [\text{N} \cdot \text{m}^2]$ 의 범위 내에서 유전자를 선택하였다. 위의 범위 내에서 50 개의 초기 유전자를 임의로 선택한 뒤, 선택된 유전자에 대해서 목적함수의 결과를 도출하고, 결과가 좋은 우성의 인자들은 다음 세대로 전달하고, 열성의 인자들은 재생(reproduction), 교배(crossover), 돌연변이(mutation)의 과정을 거쳐 새롭게 생성된다. 최적화 과정에서의 목적함수로는 식 (3)과 같이, 선정된 유전자와 식(1), (2)의 결과로 얻어지는 이론적인 탄소나노튜브 프로브와 상대전극 사이의 간극크기 ( $r_{\text{simul}}^i(V)$ )와 형광측정을 통해 실험적으로 얻어지는 간극 크기( $r_{\text{exp}}^i(V)$ )의 차이를 선정하였다.

$$\text{Objective function} = \sum_{i=1}^n (r_{\text{simul}}^i - r_{\text{exp}}^i)^2 \quad (3)$$

위 식에서 n 은 전압을 달리하여 실험한 횟수이다.



(a)



(b)

Fig. 7 Optimization result of bending stiffness using genetic algorithm: (a) Randomly selected initial genes and evaluation of the objective function after several generations and (b) comparison between optimization result and experimental results

### 3.2.2 스프링상수 추출

그림 7 은 유전자 알고리즘을 통하여 100 세대가 지난 후, 목적함수의 크기를 최소화하는 최적화된 굽힘 강성의 크기를 이용하여 목적함수의 크기를 구한 것이다. 그림 7(a) 는 세대가 지남에 따라 각 세대를 이루는 최적화 된 굽힘 강성에 따른 목적함수의 크기 값(Best fitness value)과 각 세대를 이루는 유전자들의 목적 함수 크기 값의 평균 값(Average fitness value)을 나타낸 것이다. 세대가 지남에 따라 평균 값이 최적화된 크기의 값으로 근

접해 감을 알 수 있고, 이는 세대가 진행될수록 각 세대를 이루는 유전자가 우성의 것으로 진화됨을 의미한다. 최적화를 통하여 구해진 굽힘 강성(EI)의 값은  $8.22 \times 10^{-19} [N \cdot m^2]$  이다.

전자현미경 측정을 통하여 얻어진 탄소나노튜브의 길이와 위의 굽힘 강성 크기의 결과를 이용하여, 제작된 탄소나노튜브 프로브의 스프링상수(k)를 구해보면 다음과 같다.

$$k = \frac{3EI}{L^3} \cong 1.3 \text{ pN/nm} \quad (4)$$

위의 1.3 pN/nm 의 스프링상수 크기는 생체 분자 대상으로 사용되고 있는 원자힘 현미경 캔틸레버의 스프링상수 크기(6 pN/nm)보다 작은 값으로, 탄소나노튜브 프로브가 피코뉴턴(pN) 힘 측정에 유용하게 사용될 수 있음을 보여준다.

## 4. 결론

본 연구에서는 생체 분자 조작에 필요한 피코뉴턴 크기의 힘을 부여하거나, 측정할 수 있는 탄소나노튜브 프로브를 제작하였다. 제작된 프로브는 직경 130 nm, 길이 12.5 μm 의 탄소나노튜브 프로브가 텅스텐 전극에 부착된 형태로 나노튜브의 끝단에 형광물질 (Alexa Flour 488)이 접착되어 있다. 제작된 탄소나노튜브 프로브의 스프링 상수 측정을 위하여 정전 구동에 의한 굽힘 실험을 수행하였다. 튜브 끝단의 형광 물질의 형광 세기에 대해 가우시안 분포를 적용하여 2 μm 이내의 굽힘 변위를 측정하였다. 정전 구동의 굽힘 실험 결과와 이론적인 모델링의 비교를 통하여 탄소 나노튜브 프로브의 굽힘 강성의 최적화 값을 구하였다. 굽힘 강성의 크기로부터 1.3 pN/nm 의 스프링 상수 값을 추출하였고, 이 크기는 원자 힘 현미경의 크기 (6 pN/nm) 보다 작은 값으로 탄소나노튜브 프로브가 피코 뉴턴 힘 측정에 유용하게 사용할 수 있음을 보여준다.

본 연구에서 제작된 탄소나노튜브 프로브는 형광측정을 이용하므로 공기 및 액체 환경에서의 프로브의 미세 변위 측정이 가능하다. 또한 분자 접착제인 스트랩트아비딘을 가지고 있어 향후 바이오턴으로 기능화된 생체 분자의 조작 및 생체 분자와 관련된 미세 힘의 측정에 이용될 수 있다.

## 후 기

이 논문은 2007 년도 2 단계 두뇌한국(BK)21 사업에 의하여 지원되었음.

## 참고문헌

1. Gutschmann, T., Fantner, G. E., Kindt, J. H., Venturoni, M., Danielsen, S. and Hansma, P. K., "Force Spectroscopy of Collagen Fibers to Investigate Their Mechanical Properties and Structural Organization," *Biophysical Journal*, Vol. 86, No. 5, pp. 3186-3193, 2004.
2. Fernandez, J. M. and Li, H., "Force-Clamp Spectroscopy Monitors the Folding Trajectory of a Single Protein," *Science*, Vol. 303, No. 5664, pp.1674-1678, 2004.
3. Viani, M. B., Schaffter, T. E., Chand, A., Rief, M., Gaub, H. E. and Hansma, P. K., "Small cantilevers for force spectroscopy of single molecules," *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, No. 4, pp. 2258-2262, 1999.
4. <http://probe.olympus-global.com/en/en/outlineproductE.html>
5. Arai, F., Nakajima, M., Dong, L. and Fukuda, T., "Pico-Newton Order Force Measurement Using a Calibrated Carbon Nanotube Probe by Electro-mechanical Resonance," *Proceedings of the IEEE International Conference on Robotics & Automation*, pp. 300-305, 2003.
6. Akita, S., Nishijima, H., Nakayama, Y., Tokumasu, F. and Takeyasu, K., "Carbon nanotube tips for a scanning probe microscope: their fabrication and properties," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 32, No. 9, pp. 1044-1048, 1999.
7. Kam, N. W. S. and Dai, H., "Carbon Nanotubes as Intracellular Protein Transporters : Generality and Biological Functionality," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 16, pp. 6021-6026, 2005.
8. Chen, X., Kis, A., Zettl, A. and Bertozzi, C. R., "A cell nanoinjector based on carbon nanotubes," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 104, No. 20, pp. 8218-8222, 2007.
9. Ito, T., Sun, L. and Crooks, R. M., "Electrochemical etching of individual multiwall carbon nanotubes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 6, No. 1, pp. C4-C7, 2003.
10. Bradley, K., Briman, M., Star, A. and GrUner, G., "Charge Transfer form Adsorbed Proteins," *Nano Letters*, Vol. 4, No. 2, pp. 253-256, 2004.
11. Wong, S. S., Joselevich, E., Wooley, A. T., Cheung, C. L. and Lieber, C. M., "Covalently functionalized nanotubes as nanometer-sized probes in chemistry and biology," *Nature*, Vol. 394, No. 6688, pp. 52-55, 1998.
12. Ke, C. H., Pugno, N., Peng, B. and Espinosa, H. D., "Experiments and modeling of carbon nanotube-based NEMS devices," *Journal of the Mechanics and Physics of solids*, Vol. 53, No. 6, pp. 1314-1333, 2005.