

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5887979号
(P5887979)

(45) 発行日 平成28年3月16日 (2016. 3. 16)

(24) 登録日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)

(51) Int. Cl.		F I
DO6M 11/71	(2006.01)	DO6M 11/71
DO6M 11/83	(2006.01)	DO6M 11/83
DO6M 23/06	(2006.01)	DO6M 23/06
DO6M 101/40	(2006.01)	DO6M 101:40

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-30376 (P2012-30376)	(73) 特許権者	000005223 富士通株式会社
(22) 出願日	平成24年2月15日 (2012. 2. 15)		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2013-167031 (P2013-167031A)	(74) 代理人	100087479 弁理士 北野 好人
(43) 公開日	平成25年8月29日 (2013. 8. 29)	(72) 発明者	野口 道子 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
審査請求日	平成26年10月7日 (2014. 10. 7)	(72) 発明者	浅野 高治 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
		(72) 発明者	穴澤 俊久 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アパタイト被覆炭素系材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、炭素元素の線状構造体を成長する工程と、
前記線状構造体の表面に、金属膜を形成する工程と、
前記金属膜が形成された前記線状構造体の表面に、形成しようとするアパタイトの陰イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程と、
前記金属膜が形成された前記線状構造体の表面に、前記形成しようとするアパタイトの陽イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程と、
前記陰イオン源と前記陽イオン源とを反応させ、前記金属膜が形成された前記線状構造体の表面にアパタイト膜を形成する工程と
を有することを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

【請求項2】

請求項1記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において、
前記金属膜を形成する工程では、前記線状構造体の表面を活性化し、前記形成しようとするアパタイトと親和性の高い金属材料で修飾することにより、前記金属膜を形成することを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

【請求項3】

請求項2記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において、
前記金属材料は、前記アパタイト膜の構成元素である
ことを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において

、
前記陰イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程と、前記陽イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程とを繰り返し行う

ことを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において

、
前記陰イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程は、前記陽イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程の前に行う

ことを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

10

【請求項 6】

炭素元素の線状構造体と、

前記線状構造体を被覆するアパタイト膜と、

前記線状構造体と前記アパタイト膜との間に形成された金属膜と

を有することを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素の線状構造体がアパタイトで被覆されたアパタイト被覆炭素系材料及びその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

水酸化アパタイト (H a p) は、天然の骨や歯の無機質成分とほぼ同じ化学組成を有するイオン結晶であり、骨などの生体組織との結合性に優れていることから、バイオセンサへの適用等が検討されている。

【0003】

一方、H a p 系材料をウィルスセンサ等のセンサデバイスに適用するためには、H a p 系材料を導電材料により担持する必要がある。H a p 系材料は 500 程度以上の温度で焼成することにより形成されるため、H a p 系材料を担持する導電材料には高い耐熱性を有することが求められる。

30

【0004】

このような観点から、耐熱性及び導電性に優れたカーボンナノチューブ (C N T) への H a p 系材料のコーティングが検討されている。カーボンナノチューブは、比面積を大きくできることや軽量化の観点からも H a p 系材料を担持する電材料として好ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2009 - 019307 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

H a p 系材料は、通常、カルシウムイオン源を溶解した水溶液中にリン酸イオン源を投入する方法により、液相合成される。しかしながら、カーボンナノチューブの表面上に H a p 系材料を液相中で合成すると、カーボンナノチューブ束のシュリンクが起こり、カーボンナノチューブの一本一本の表面に H a p 系材料をコーティングすることが困難であった。また、H a p 系材料のみならず、他のアパタイト系材料の場合も同様であった。

【0007】

本発明の目的は、炭素の線状構造体的一本一本の表面をアパタイトで被覆しうるアパ

50

イト被覆炭素系材料の製造方法並びにこれにより製造されるアパタイト被覆炭素系材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

実施形態の一観点によれば、基板上に、炭素元素の線状構造体を成長する工程と、前記線状構造体の表面に、金属膜を形成する工程と、前記金属膜が形成された前記線状構造体の表面に、形成しようとするアパタイトの陰イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程と、前記金属膜が形成された前記線状構造体の表面に、前記形成しようとするアパタイトの陽イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程と、前記陰イオン源と前記陽イオン源とを反応させ、前記金属膜が形成された前記線状構造体の表面にアパタイト膜を形成する工程とを有するアパタイト被覆炭素系材料の製造方法が提供される。

10

【0009】

また、実施形態の他の観点によれば、炭素元素の線状構造体と、前記線状構造体を被覆するアパタイト膜と、前記線状構造体と前記アパタイト膜との間に形成された金属膜とを有するアパタイト被覆炭素系材料が提供される。

【発明の効果】

【0010】

開示のアパタイト被覆炭素系材料及びその製造方法によれば、炭素元素の線状構造体が凝集することなしに、炭素元素の線状構造体の表面に均一にアパタイト膜を形成することができる。これにより、微細なアパタイト被覆炭素系材料を高密度で形成することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、第1実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの構造を示す概略断面図である。

【図2】図2は、第1実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの製造方法を示すフローチャートである。

【図3】図3は、第1実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの製造方法を示す工程断面図（その1）である。

【図4】図4は、第1実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの製造方法を示す工程断面図（その2）である。

30

【図5】図5は、第1実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの製造方法を示す工程断面図（その3）である。

【図6】図6は、第2実施形態によるウィルスセンサの構造を示す斜視図である。

【図7】図7は、第2実施形態によるウィルスセンサの構造を示す概略断面図である。

【図8】図8は、第2実施形態によるウィルスセンサの動作を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

[第1実施形態]

第1実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブ及びその製造方法について図1乃至図5を用いて説明する。

40

【0013】

図1は、本実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの構造を示す概略断面図である。図2は、本実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの製造方法を示すフローチャートである。図3乃至図5は、本実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの製造方法を示す工程断面図である。

【0014】

はじめに、本実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの構造について図1を用いて説明する。

【0015】

50

本実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブ30は、図1に示すように、カーボンナノチューブ14の表面に、金属膜16を介してアパタイト膜22が形成されたものである。

【0016】

カーボンナノチューブ14は単層カーボンナノチューブ及び多層カーボンナノチューブのいずれでもよい。カーボンナノチューブ14の直径及び長さは、アパタイト被覆カーボンナノチューブの使用目的に応じて適宜選択することができる。

【0017】

金属膜16は、カーボンナノチューブ14上にアパタイト膜22を形成する際にアパタイトを構成するイオンが付着しやすくするためのものであり、金属膜16を構成する金属材料としては、アパタイト膜22のアパタイト系材料に対して親和性の高い金属材料が選択される。例えば、アパタイトの一般式を $A_x(BO_y)_z$ で表したとき、金属Aを含む金属材料を選択することができる。

10

【0018】

例えば、構造式 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ で表される水酸化アパタイトや、構造式 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ で表される弗化アパタイトでは、例えば、Ca(カルシウム)膜や、Caを含有する合金膜を適用することができる、一般式 $Ti_xCa_{10-2x}(PO_4)_6(OH)_2$ で表される光触媒系のチタン含有水酸化アパタイトでは、例えば、Ca膜や、Ti(チタン)膜や、Ca又はTiを含む合金膜を適用することができる。金属膜16を構成する金属材料は、アパタイトに対して親和性の高い金属材料であれば、必ずしも金属Aを含むものである必要はない。

20

【0019】

カーボンナノチューブ14とアパタイト膜22との間に金属膜16を設けることには、カーボンナノチューブ14とアパタイト膜22との間の密着性を向上する効果もある。

【0020】

金属膜16は、必ずしもカーボンナノチューブ14の表面の全体を覆う薄膜状である必要はなく、カーボンナノチューブ14の表面に粒子状の金属材料が散在して形成されていてもよい。なお、本願明細書では、カーボンナノチューブ14の表面に粒子状の金属材料が散在して形成されている状態をも含めて、金属膜16と呼ぶものとする。

【0021】

アパタイト膜22は、カーボンナノチューブ14の表面を均一に覆うように形成されている。アパタイト膜22を形成するアパタイトは、上記一般式で記述されるものであり特に限定されるものではなく、例えば、上述の水酸化アパタイト、弗化アパタイト、チタン含有水酸化アパタイト、水酸化アパタイトのOH基の一部をCO₃基で置換した炭酸含有水酸化アパタイト等が挙げられる。

30

【0022】

次に、本実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの製造方法について図2乃至図5を用いて説明する。

【0023】

本実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブの製造方法は、図2に示すように、ステップS11～ステップS16を有している。以下、これらのステップについて具体的に説明する。

40

【0024】

まず、カーボンナノチューブを成長するための土台として用いる基板10を用意する。基板10は、カーボンナノチューブの成長温度において変質しないものであれば特に限定されるものではなく、例えば、シリコン基板などの半導体基板、アルミナ(サファイア)基板、MgO基板、ガラス基板などの絶縁性基板、金属基板などを用いることができる。また、これら基板上に薄膜が形成されたものでもよい。例えば、シリコン基板上に膜厚300nm程度のシリコン酸化膜が形成されたものを用いることができる。

【0025】

50

次いで、基板 10 上に、例えばスパッタ法により Ni (ニッケル鉄) 膜を堆積し、Ni の触媒金属膜 12 を形成する (図 3 (a))。

【0026】

触媒金属としては、Ni のほか、Co (コバルト)、Fe (鉄)、Au (金)、Ag (銀)、Pt (白金) 又はこれらのうち少なくとも一の方法を含む合金を用いてもよい。また、触媒として、金属膜以外に、微分型静電分級器 (DMA: differential mobility analyzer) 等を用い、予めサイズを制御して作製した金属微粒子を用いてもよい。この場合も、金属種については薄膜の場合と同様でよい。

【0027】

また、これら触媒金属の下地膜として、Mo (モリブデン)、Ti (チタン)、Hf (ハフニウム)、Zr (ジルコニウム)、Nb (ニオブ)、V (バナジウム)、Ta₂N (窒化タンタル)、TiSi_x (チタンシリサイド)、Al (アルミニウム)、Al₂O₃ (酸化アルミニウム)、TiO_x (酸化チタン)、Ta (タンタル)、W (タングステン)、Cu (銅)、Au (金)、Pt (白金)、Pd (パラジウム)、TiN (窒化チタン) などの膜又はこれらのうち少なくとも一の方法を含む合金からなる膜を形成してもよい。

【0028】

次いで、フォトリソグラフィ及びドライエッチングにより、触媒金属膜 12 をパターンニングし、カーボンナノチューブを形成する領域に選択的に触媒金属膜を残存させる。なお、パターンニングされた触媒金属膜 12 は、リフトオフ法その他の方法により形成してもよい。

【0029】

次いで、基板 10 上に、例えば CVD 法により、触媒金属膜 12 を触媒としてカーボンナノチューブ 14 を成長する (図 3 (b)、ステップ S11)。カーボンナノチューブ 14 の成長条件は、例えば、炭素源としてエタノールを、還元剤として H₂ (水素) ガスを、キャリアガスとして Ar (アルゴン) ガスを用い、成長温度を 650 とする。これにより、高さが例えば 1.5 μm、直径が例えば 100 nm の多層カーボンナノチューブを、例えば 1 cm² 当たり約 10⁹ 本/cm² の面密度で成長する。カーボンナノチューブ 14 は、単層カーボンナノチューブでもよく、また、長さ、直径、面密度は、使用目的等に応じて適宜選択することができる。

【0030】

なお、図には 1 本のカーボンナノチューブ 14 のみを示しているが、基板 10 の触媒金属膜 12 が形成された領域には、基板 10 の法線方向に配向した複数のカーボンナノチューブが成長される。

【0031】

次いで、カーボンナノチューブ 14 の表面に、形成しようとするアパタイトに対して親和性の高い金属材料を修飾させ、金属膜 16 を形成する (図 4 (a)、ステップ S12)。カーボンナノチューブ 14 の表面に修飾させる金属材料としては、例えば、形成しようとするアパタイトの構成元素が挙げられる。アパタイトの一般式を A_x(BO_y)_zX で表したとき、金属 A を含む金属材料を選択することができる。例えば、水酸化アパタイトや弗化アパタイトを形成する場合にあっては、Ca を適用することができる。また、チタン含有水酸化アパタイトを形成する場合にあっては、Ca や Ti を適用することができる。なお、カーボンナノチューブ 14 の表面に修飾させる金属材料は、アパタイトに対して親和性の高い材料であればよく、必ずしも形成しようとするアパタイトを構成する金属材料である必要はない。

【0032】

カーボンナノチューブ 14 の表面に金属材料を修飾させる方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下の方法を用いることができる。ここでは、金属材料として Ca を用いた場合の例を説明する。

【0033】

カーボンナノチューブ 14 を成長した基板 10 を処理チャンバ内に導入し、例えば 25

10

20

30

40

50

0 に加熱する。次いで、基板10を導入した処理チャンバ内に、例えば4MHzの高周波熱プラズマ装置により作製した平均粒径が例えば5nmのCaナノ粒子を、キャリアガスとしてのArガスとともに導入する。次いで、XeエキシマUVランプ(中心波長172nm、出力30mW/cm²、有効発光波長500nm)を使用し、VUV(真空紫外線)を例えば10分間照射し、カーボンナノチューブ14の表面を活性化する。これにより、活性化したカーボンナノチューブ14の表面に、Caナノ粒子を結合させる。こうして、カーボンナノチューブ14の表面に、Caの金属膜16を形成する。

【0034】

カーボンナノチューブ14の表面の活性化は、VUVの照射に限定されるものではなく、レーザ光の照射等により行うことも可能である。また、処理チャンバ内に導入する金属材料源はナノ粒子に限定されるものではなく、イオン(例えばCaイオン(Ca²⁺))を用いてもよい。

10

【0035】

カーボンナノチューブ14の表面を活性化することにより、カーボンナノチューブ14の表面に金属材料を修飾させやすくすることができる。また、カーボンナノチューブ14の表面にアパタイトに対して親和性の高い金属膜16を形成することにより、アパタイト膜を形成しやすくすることができる。

【0036】

次いで、金属材料で修飾したカーボンナノチューブ14の表面に陰イオン源ミストを付着させ、陰イオン源含有層18を形成する(図4(b)、ステップS13)。陰イオン源ミストとは、アパタイトを形成する陰イオン源を含有する水溶液のミストである。アパタイトを形成する陰イオン源としては、PO₄³⁻イオン源として、例えばリン酸水素ニアンモニウム((NH₄)₂HPO₄)、リン酸水素二ナトリウム(Na₂HPO₄)、リン酸(H₃PO₄)、リン酸アンモニウム((NH₄)₃PO₄)等が挙げられ、また、F⁻イオン源としては、例えば弗化アンモニウム(NH₄F)が挙げられる。ミストの粒径は、カーボンナノチューブ14の径に比べて十分に小さいものとする。

20

【0037】

カーボンナノチューブ14の表面に陰イオン源含有層18を形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下の方法を用いることができる。ここでは、陰イオン源としてリン酸水素ニアンモニウムを用いた場合の例を説明する。なお、水酸化アパタイトを形成する場合にあっては、陰イオン源として、例えば、リン酸水素ニアンモニウムやリン酸水素二ナトリウムを用いる。チタン含有水酸化アパタイトを形成する場合にあっては、陰イオン源として、例えば、リン酸を用いる。弗化アパタイトを用いる場合にあるは、陰イオン源として、例えば、リン酸アンモニウムと弗化アンモニウムとを用いる。

30

【0038】

金属膜16で被覆されたカーボンナノチューブ14が形成された基板10を、処理チャンバ内に導入する。次いで、処理チャンバ内に、超音波霧化装置(ミスト化・フィルタリング)により作製した0.3mol/リットルのリン酸水素ニアンモニウム水溶液を含む平均粒径約20nmのナノミストを、水蒸気を飽和させた雰囲気ガスとともに導入する。雰囲気ガスとしては、Arや窒素など、反応性のない一般的なガスを使用する。これにより、金属膜16が形成されたカーボンナノチューブ14の表面に、陰イオン源含有層18を形成することができる。

40

【0039】

この際、金属膜16を、例えばCaの場合など、陽イオンのかたちでカーボンナノチューブ14の表面に存在する金属材料により形成すれば、陰イオン源ミストが金属膜16に引き寄せられるため、より好ましい。金属膜16が形成されたカーボンナノチューブ14を予め正に帯電しておくようにしてもよい。

【0040】

次いで、金属膜16及び陰イオン源含有層18を形成したカーボンナノチューブ14の表面に陽イオン源ミストを付着させ、陰イオン含有層18内に陽イオン源を導入し、陰イ

50

オン源及び陽イオン源を含有する水溶液の層20（以下、イオン含有層20という）を形成する（図5（a）、ステップS14）。陽イオン源ミストとは、アパタイトを形成する陽イオン源を含有する水溶液のミストである。アパタイトを形成する陽イオン源としては、 Ca^{2+} イオン源として、例えば硝酸カルシウム（ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ）や塩化カルシウム（ CaCl_2 ）が挙げられ、 Ti^{4+} イオン源として、例えば硫酸チタン（ $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ）が挙げられる。ミストの粒径は、カーボンナノチューブ14の径に比べて十分に小さいものとする。

【0041】

陰イオン源含有層18内に陽イオン源を導入する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下の方法を用いることができる。ここでは、陽イオン源として硝酸カルシウムを用いた場合の例を説明する。なお、水酸化アパタイトを形成する場合にあっては、陽イオン源として、例えば、硝酸カルシウムや塩化カルシウムを用いる。チタン含有水酸化アパタイトを形成する場合にあっては、陽イオン源として、例えば、硝酸カルシウムと硫酸チタンとを用いる。弗化アパタイトを形成する場合にあっては、陽イオン源として、例えば、硝酸カルシウムを用いる。

10

【0042】

金属膜16及び陰イオン含有層18を形成したカーボンナノチューブ14が形成された基板10を処理チャンバ内に導入する。次いで、処理チャンバ内に、超音波霧化装置（ミスト化・フィルタリング）により作製した0.5mol/リットルの硝酸カルシウム水溶液を含む平均粒径約20nmのナノミストを、水蒸気を飽和させた雰囲気ガスとともに導入する。雰囲気ガスとしては、Arや窒素など、反応性のない一般的なガスを使用する。これにより、陰イオン源含有層18内に陽イオン源含有ミストが導入され、イオン源含有層20を形成することができる。

20

【0043】

この際、陰イオン含有層18内に陰イオンが存在するため、陰イオン含有層18に陽イオン含有ミストが引き寄せられる。陰イオン含有層18が形成されたカーボンナノチューブ14を予め負に帯電しておくようにしてもよい。

【0044】

次いで、イオン源含有層20を反応させ、アパタイト膜22を形成する（図5（b）、ステップS15）。処理チャンバ内に、アルカリ性の雰囲気を形成するガス、例えばアンモニアガスを導入して雰囲気を例えばpH9以上のアルカリ性とすることにより、イオン源含有層20内で反応が生じ、アパタイト膜22が形成される。

30

【0045】

次いで、必要に応じて、陰イオン含有ミストを導入するステップと陽イオン含有ミストを導入するステップとを繰り返し行う。陰イオン含有ミストを導入するステップと陽イオン含有ミストを導入するステップとを繰り返すことにより、所望の厚さのアパタイト膜を形成することができる。なお、上記条件で陰イオン含有ミストを導入するステップと陽イオン含有ミストを導入するステップとを一度ずつ行った場合には、膜厚10nm程度のアパタイト膜22が形成された。

【0046】

次いで、必要に応じて、金属膜16及びアパタイト膜22で被覆されたカーボンナノチューブ14を純水で洗浄し、表面の反応残渣を除去する。

40

【0047】

次いで、金属膜16及びアパタイト膜22で被覆されたカーボンナノチューブ14が形成された基板10を、例えば大気中において500の温度で焼成し、アパタイト膜22の結晶性を向上させる（ステップS16）。

【0048】

こうして、カーボンナノチューブ14の表面がアパタイト膜22で被覆された本実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブ30を形成する。

【0049】

50

このように、本実施形態によれば、カーボンナノチューブが凝集することなしに、カーボンナノチューブの一本一本の表面に均一にアパタイト膜を形成することができる。これにより、微細なアパタイト被覆カーボンナノチューブを高密度で形成することができる。

【0050】

[第2実施形態]

第2実施形態によるウィルスセンサについて図6乃至図8を用いて説明する。図1乃至図5に示す第1実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブと同一の構成要素には同一の符号を付し説明を省略し又は簡潔にする。

【0051】

図6は、本実施形態によるウィルスセンサの構造を示す斜視図である。図7は、本実施形態によるウィルスセンサの構造を示す概略断面図である。図8は、本実施形態によるウィルスセンサの動作を示す概略断面図である。

【0052】

本実施形態では、第1実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブを用いたウィルスセンサの一例を示す。

【0053】

図6に示すように、センサ基板40上には、複数の電極42が設けられている。各電極42上には、カンチレバー44がそれぞれ設けられている。センサ基板40上には、また、カンチレバー44に対向するように電極46が設けられている。カンチレバー44は、図7に示すように、第1実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブ30の表面のアパタイト膜22上に、検出対象である特定ウィルスの抗体24が設けられたものである。

【0054】

本実施形態によるウィルスセンサでは、例えば図8に示すように、カンチレバー44と46との間の容量を電氣的に測定し或いは共振周波数の変化を検出することで、抗体24に捕獲されたウィルスの有無やその量を測定するものである。

【0055】

本実施形態によるウィルスセンサを、ウィルスが存在しない参照エリアと測定対象のセンシングエリアとに設置し、それぞれのエリアにおける測定結果を比較することで、センシングエリア内におけるウィルスの有無を調査することができる。

【0056】

なお、光触媒系の水酸化アパタイト、例えばチタン含有水酸化アパタイトで被覆したアパタイト被覆カーボンナノチューブ30では、使用後に紫外線を照射することにより抗体からウィルスを分解除去(滅菌)することができ、再利用することが可能である。

【0057】

カンチレバー44にアパタイト被覆カーボンナノチューブを用いるメリットとしては、導電性及び耐熱性を有することに加え、微細なサイズのカンチレバーを高密度で形成することが挙げられる。アパタイト被覆カーボンナノチューブを用いたカンチレバー44を適用することにより、高感度のウィルスセンサを実現することができる。

【0058】

このように、本実施形態によれば、第1実施形態によるアパタイト被覆カーボンナノチューブを用いてウィルスセンサを形成するので、高感度のウィルスセンサを実現することができる。

【0059】

[変形実施形態]

上記実施形態に限らず種々の変形が可能である。

【0060】

例えば、上記実施形態では、カーボンナノチューブを被覆するアパタイトの例として、水酸化アパタイト、チタン含有水酸化アパタイト及び弗化アパタイトを示したが、アパタイトの種類はこれに限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

また、上記第 1 実施形態では、金属膜 1 6 を形成したカーボンナノチューブ 1 4 を、陰イオン源含有ミストに暴露した後に陽イオン源含有ミストに暴露しているが、陽イオン源含有ミストに暴露した後に陰イオン源含有ミストに暴露するようにしてもよい。すなわち、ステップ S 1 3 とステップ S 1 4 とを入れ替えてもよい。この場合、金属膜 1 6 を形成したカーボンナノチューブ 1 4 を負に帯電した状態で陽イオン源含有ミストに暴露し、陽イオン源含有層を形成したカーボンナノチューブ 1 4 を正に帯電した状態で陰イオン源含有ミストに暴露するようにしてもよい。

【 0 0 6 2 】

また、上記第 2 実施形態では、第 1 実施形態のアパタイト被覆カーボンナノチューブをウィルスセンサに適用した例を示したが、ウィルスセンサの構造は、これに限定されるものではない。

10

【 0 0 6 3 】

また、第 1 実施形態のアパタイト被覆カーボンナノチューブの適用例は、ウィルスセンサに限定されるものではない。例えば、電子材料としては、生体用電極、電池用電極、配線等に適用することができる。各種センサとしては、化学物質センサ、匂いセンサ、バイオセンサ、ウィルスセンサ、生体内センサ等に適用することができる。或いは、骨の置換材料、生体部品等に適用することも可能である。

【 0 0 6 4 】

また、上記実施形態では、アパタイト被覆カーボンナノチューブ及びこれを用いたウィルスセンサを示したが、カーボンナノチューブのみならず、炭素元素からなる他の線状構造体、例えば、カーボンファイバやカーボンロッド等の表面をアパタイト膜で被覆する際にも、第 1 実施形態の製造方法を適用することができる。

20

【 0 0 6 5 】

また、上記実施形態に記載した構造、構成材料、製造条件等は、一例を示したものにすぎず、当業者の技術常識等に応じて適宜修正や変更が可能である。

【 0 0 6 6 】

以上の実施形態に関し、更に以下の付記を開示する。

【 0 0 6 7 】

(付記 1) 基板上に、炭素元素の線状構造体を成長する工程と、
前記線状構造体の表面に、金属膜を形成する工程と、
前記金属膜が形成された前記線状構造体の表面に、形成しようとするアパタイトの陰イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程と、
前記金属膜が形成された前記線状構造体の表面に、前記形成しようとするアパタイトの陽イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程と、
前記陰イオン源と前記陽イオン源とを反応させ、前記金属膜が形成された前記線状構造体の表面にアパタイト膜を形成する工程と
を有することを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

30

【 0 0 6 8 】

(付記 2) 付記 1 記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において、前記金属膜を形成する工程では、前記線状構造体の表面を活性化し、前記形成しようとするアパタイトと親和性の高い金属材料で修飾することにより、前記金属膜を形成することを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

40

【 0 0 6 9 】

(付記 3) 付記 2 記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において、前記金属材料は、前記アパタイト膜の構成元素であることを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

【 0 0 7 0 】

(付記 4) 付記 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方

50

法において、

前記陰イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程と、前記陽イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程とを繰り返し行う

ことを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

【0071】

(付記5) 付記1乃至4のいずれか1項に記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において、

前記陰イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程は、前記陽イオン源を含有する水溶液のミストを付着させる工程の前に行う

ことを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

10

【0072】

(付記6) 付記1乃至5のいずれか1項に記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において、

前記金属膜は、カルシウムを含み、

前記陰イオン源は、リン酸イオン源を含み、

前記陽イオン源は、カルシウムイオン源を含み、

前記アパタイト膜は、水酸化アパタイトである

ことを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

【0073】

(付記7) 付記1乃至5のいずれか1項に記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において、

前記金属膜は、カルシウム又はチタンを含み、

前記陰イオン源は、リン酸イオン源を含み、

前記陽イオン源は、カルシウムイオン源及びチタンイオン源を含み、

前記アパタイト膜は、チタン含有水酸化アパタイトである

ことを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

20

【0074】

(付記8) 付記1乃至5のいずれか1項に記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において、

前記金属膜は、カルシウムを含み、

前記陰イオン源は、リン酸イオン源及び弗素イオン源を含み、

前記陽イオン源は、カルシウムイオン源を含み、

前記アパタイト膜は、弗化アパタイトである

ことを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

30

【0075】

(付記9) 付記1乃至8のいずれか1項に記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において、

前記線状構造体を成長する工程では、前記基板上に複数の前記線状構造体を成長し、

前記アパタイト膜を形成する工程では、複数の前記線状構造体のそれぞれの表面に前記アパタイト膜を形成する

ことを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

40

【0076】

(付記10) 付記1乃至9のいずれか1項に記載のアパタイト被覆炭素系材料の製造方法において、

前記線状構造体は、カーボンナノチューブである

ことを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料の製造方法。

【0077】

(付記11) 炭素元素の線状構造体と、

前記線状構造体を被覆するアパタイト膜と、

前記線状構造体と前記アパタイト膜との間に形成された金属膜と

50

を有することを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料。

【0078】

(付記12) 付記11記載のアパタイト被覆炭素系材料において、前記金属膜は、前記アパタイト膜の構成元素に含まれる金属材料からなることを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料。

【0079】

(付記13) 付記11又は12記載のアパタイト被覆炭素系材料において、前記アパタイト膜は、水酸化アパタイトであることを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料。

【0080】

(付記14) 付記11又は12記載のアパタイト被覆炭素系材料において、前記アパタイト膜は、チタン含有水酸化アパタイトであることを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料。

【0081】

(付記15) 付記11又は12記載のアパタイト被覆炭素系材料において、前記アパタイト膜は、弗化アパタイトであることを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料。

【0082】

(付記16) 付記11乃至15のいずれか1項に記載のアパタイト被覆炭素系材料において、

前記線状構造体は、カーボンナノチューブであることを特徴とするアパタイト被覆炭素系材料。

【0083】

(付記17) 炭素元素の線状構造体と、前記線状構造体を被覆するアパタイト膜と、前記線状構造体と前記アパタイト膜との間に形成された金属膜とを含むアパタイト被覆炭素系材料を有することを特徴とするセンサ。

【符号の説明】

【0084】

- 10 ... 基板
- 12 ... 触媒金属膜
- 14 ... カーボンナノチューブ
- 16 ... 金属膜
- 18 ... 陰イオン源含有層
- 20 ... イオン源含有層
- 22 ... アパタイト膜
- 24 ... ウィルス抗体
- 30 ... アパタイト被覆カーボンナノチューブ
- 40 ... センサ基板
- 42, 46 ... 電極
- 44 ... カンチレバー

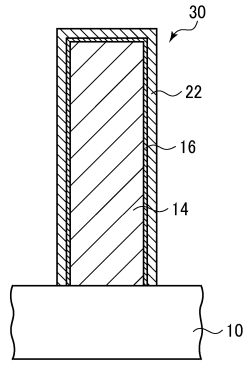
10

20

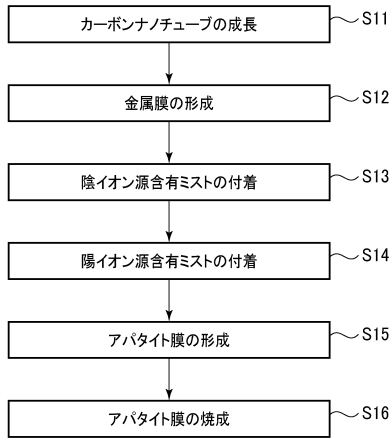
30

40

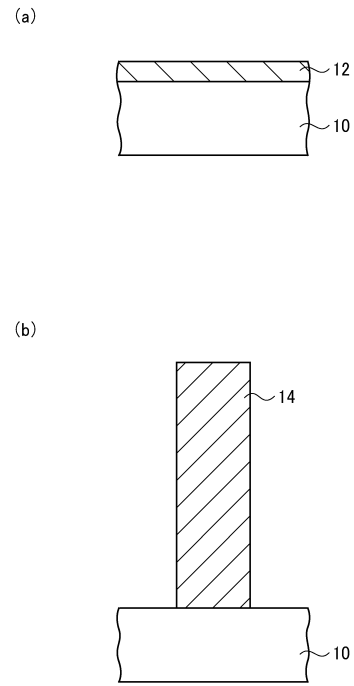
【図1】



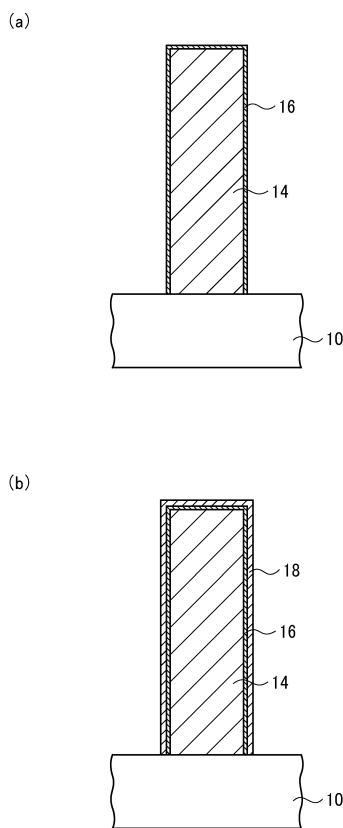
【図2】



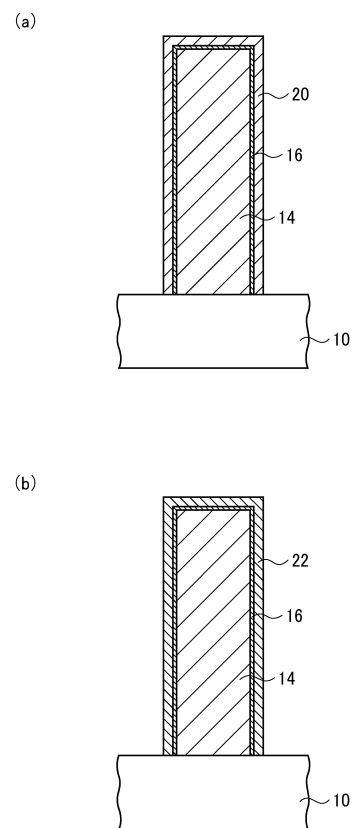
【図3】



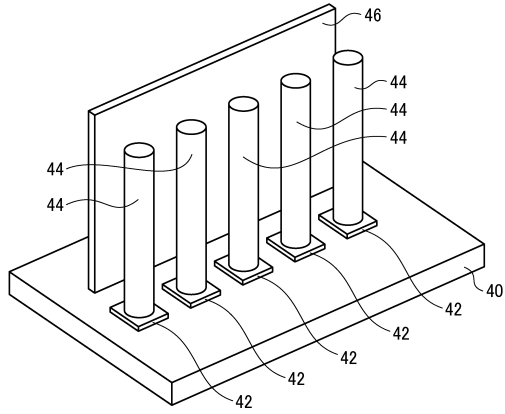
【図4】



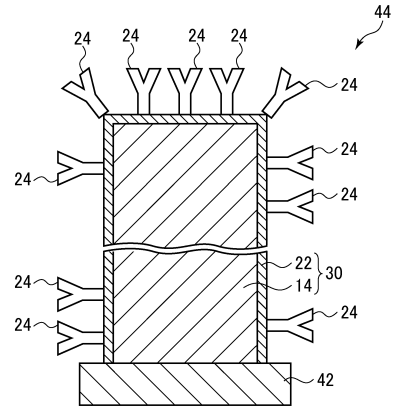
【図5】



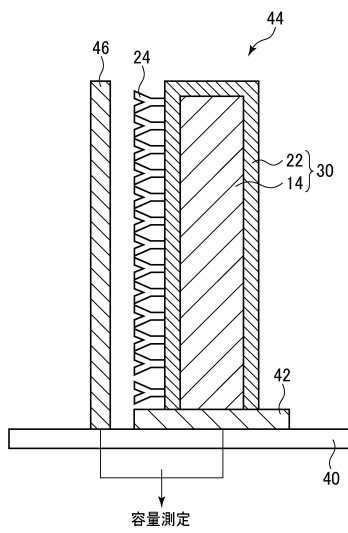
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 若村 正人
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
- (72)発明者 塚田 峰春
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
- (72)発明者 ナワラゲ フローレンス クーレイ
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

審査官 斎藤 克也

- (56)参考文献 特開平03-040998(JP,A)
特開2009-019307(JP,A)
特開平01-183575(JP,A)
特開2001-254264(JP,A)
特開2007-075595(JP,A)
特開平11-171516(JP,A)
特開2007-262621(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B	31/00	-	31/14
D06M	10/00	-	11/84
D06M	16/00		
D06M	19/00	-	23/18