自己組織化メソポーラスシリカの形態制御と 機械的性質の評価*

松室 昭仁** 真田 祐紀*** 高橋 裕†

Morphological Control of Mesoporous Silica Materials with Self-organized Structure and Their Mechanical Properties

Akihito MATSUMURO, Yuuki SANADA and Yutaka TAKAHASHI

Mesoporous silica materials with self-organized structures that consist of periodic nano-scale pores have been expected to be of great significance in realizing micro-nano systems. The morphological control of the mesostructured materials are demonstrated by varying the concentration ratios of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (C16TMACl)/ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ (TEOS) and HCl solution. The increase of the concentration ratios changes the shape and size of the mesostructured materials. Linear hexagonal rods, good example for this application, can be synthesized by the reaction of 7.04 g/4.48 ml for C16TMACl/ TEOS and 70 ml/20 ml for 5N HCl/ H_2O . The most suitable calcination conditions for higher strength are determined by varying the calcination temperature up to 1000 °C. The hardness, elastic modulus and fracture load of the mesostructured hexagonal rods are clarified by nano-indentation method.

Key words : Mesoporous silica materials, Self-organized structure, Morphological control, Mechanical properties

1. はじめに

急速な微細加工技術の進展は、収束イオンビームや電子ビームの利用と共に数十 nm 以下の加工¹⁾を可能にしている。また、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いた加工²⁾では原子や分子操作を実現しており、ナノシステムの開発に向けたトップダウンによる技術は確立しつつある。しかし、これらの方法は、平面的に単純な構造の形成には適切であるが、3次元的に複雑な構造体の加工は困難である。これらの問題を解決し、ナノスケールレベルの構造体を、自発的に形成する能力を利用する自己組織化による加工技術が近年大きな注目を集めている。工学的に自己組織化を用いた応用も試みられ、例えばチオール分子の作るセルフアセンブル膜を用いたマイクロコンタクトプリント³⁾や、陽極酸化アルミナが孔径 5 ~ 450 nm、セルサイズ 10 ~ 500 nm 程度のポーラス構造を形成し、さらに自己修復能を有する点に着目した研究例⁴⁾などがある。その他にも DNA の選択的結合性を用いたコンピュータなど生命現象と直結した研究⁵⁾も報告され、未来を担う新しい加工・科学技術として発展しつつある。

このような潮流のなか、1989年に界面活性剤のミセルを鋳型として、自己組織的に周囲の親水部にシリカ壁が形成されるメソポーラスシリカ (MCM-41) が発見された。この材料は極めて規則性の高い多孔質材料で、界面活性剤のサイズによって自由に制御できる直径約 2 ~ 50 nm の周期配列した細孔を有し、大きさ数 ~ 数十 μm 程度の様々な形態を有する構造体が、数種類の試薬を混合後静置することで形成されることが報告された^{6,7)}。これらの構造体は特異な構造のため比表面積や比容積が大きい

ばかりでなく、シリカ材に起因した耐熱性および水熱安定性に優れる。それゆえ、このメソポーラスシリカは新しいマイクロナノシステムに応用できる電子デバイス、センサー、ナノ回路、原子・分子貯蔵容器、反応チャンパー、さらには分子ふるいへ期待される。しかし、これらの研究は著についたばかりで、アルコールセンサ⁸⁾、ポリエチレン細線合成の反応容器⁹⁾としての応用研究などがあるが極めて少ない。

このようにメソポーラスシリカは、特異な幾何学的形状を有し、細孔内部表面に特定の有機反応基を修飾¹⁰⁾できるため新たな物性を付与できる。従って、新技術を担う材料としての期待は高い。しかし、この微小構造体を有効利用した工業的プロセス化の構築を行うためには、望みの特定形態に制御することが重要である。また、硬さ、弾性係数や破壊応力などの機械的性質の解明とそれらの最適化が必要不可欠である。

そこで本研究では、応用上有用な直線状メソポーラスシリカを選択的に合成できる条件の解明を第一の目的とした。この検討には、本実験では試薬の混合比、酸性度を変化させた。また、ナノインデンテーション法を用いて硬さ、弾性係数、破壊特性の機械的性質の評価を行い、さらに機械的強度向上のための焼成条件について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 形成条件

本研究では、メソポーラスシリカの形成は既報¹¹⁾の水熱反応によった。この条件では様々な形態の柱状、粒状構造体が混在することが知られている。合成は溶媒に塩酸 (HCl)、界面活性剤にセチルトリメチルアンモニウムクロリド ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$: 以下 C16TMACl と略記)、シリカ源にオルトケイ酸テトラエチル ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$: 以下 TEOS と略記) を用いた。TEOS は酸性下での加水分解・脱水縮合によりシリカ (SiO_2) 非晶質骨格を形成する (図 1)。蒸留水 20 ml で希釈した 5 規定 (5N) の HCl 70 ml に C16TMACl を 1.76 g 加え、攪拌後 TEOS を 1.12 ml 添加し、テフロン容器内で 80 °C、

* 原稿受付 平成 15 年 6 月 24 日

** 正会員 名古屋大学工学研究科 (名古屋市中種区不老町)

*** 名古屋大学大学院 (名古屋市中種区不老町)

† 三重大学工学部 (津市上浜町)

Fig. 1 Schematic illustration of formation of mesoporous silica material

Table 1 Relationship between the synthesis conditions and the sample numbers

5N HCl(ml)- H ₂ O(ml)	C16TMACI(ng)-TEOS(ml)		
	Standard	Dilute	Dense
	1.76-1.12	0.44-0.28	7.04-4.48
30-60	No.2	No.5	No.9
50-40	No.3	No.6	No.10
70-20	No.1	No.7	No.11
90-0	No.4	No.8	No.12

168時間静置した。得られた粉末を蒸留水で洗浄処理・室温乾燥後、電気炉を用いてメソポーラスシリカの焼結および界面活性剤の除去を行った。焼成条件は窒素雰囲気中で室温から550℃まで毎分10℃上昇させ、550℃で1時間保持、さらに酸素雰囲気中で2時間保持後室温まで冷却した。以降、本条件を標準条件とする。

形態の制御は標準条件を基準として、5N HClとH₂Oの総量を90 ml一定のもと、HCl量を30, 50, 70, 90 mlで変化させた。さらにC16TMACIとTEOSの混合比を一定とし、総量を標準条件 (C16TMACI/TEOS=1.76 g/1.12 ml) の1/4倍 (以降低濃度条件と記す)、4倍 (以降高濃度条件と記す) に変化させた。合成条件と対応するサンプル番号を表1にまとめる。

2.2 形態および微細組織の観察

形態の観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製 JSM-6700F) を用いた。観察は粉末試料をSiウエハ上に分散させ、導電性を得るため金コーティングをスパッタリング蒸着法で行った。また、微細組織の評価は加速電圧300 kVの透過型電子顕微鏡 (TEM: 日立製 H-9000UHR) を用いた。この際、Cu製メッシュで粉末試料を保持した。

結晶構造の同定には粉末X線回折法 (XRD: Philips製 PW3050) を用いた。結合状態はフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR: Perkin Elmer製 Spectrum 2000) によった。

2.3 機械的性質の評価

硬さ、弾性係数の評価はナノインデンテーション法 (CSIRO製 UMIS-2000) を用いた。圧子には先端曲率約100 nmのダイヤモンドのBerkovich圧子を用い、設定最大荷重値に対して20ステップ間隔で荷重を制御した。その際の押し込み条件は各

Fig. 2 SEM image of mesoporous silica material synthesized at the normal condition¹¹⁾

Fig. 3 TEM image of mesoporous silica materials with linear hexagonal rod shape: (a) low magnification image, (b) high magnification image, (c) electron diffraction pattern

ステップについてクリープ等の影響を考慮し、負荷時間と保持時間はそれぞれ1.5秒とした。約100 nm以下の浅い押し込み範囲で定量性を保証するため、圧子先端の形状補正を弾性係数既知 ($E=72.5$ GPa, $\nu=0.17$) の溶融石英標準試料を用いて、種々の押し込み荷重にて一定の弾性係数が得られるように先端形状を補正した¹²⁾。また、メソポーラス柱状構造体の破壊強度特性は、半径5 μmのサファイア製球圧子を用い、荷重-押し込み曲線の不連続点に対応する破壊荷重より評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 標準条件での合成

標準状態で合成された粉末試料のSEM観察結果を図2に示す。得られた試料中には、六角柱構造体、円柱構造体と粒状構造体が混在し、六角柱構造体、円柱構造体は長さ10~20 μm、直径1 μm程度であるが、長さや直径が大きく異なる直線状や湾曲状構造体が混在していた。粒状構造体の多くは六角形を対称軸で回転させた構造を有し直径2~3 μm程度であった。

細孔径やその周期配列を検討するためXRDおよびTEMにより微細組織観察を行った。回折線は $2\theta=2.3^\circ$ (面間隔 $d=3.8$ nm), 4.1° ($d=2.2$ nm) および 4.7° ($d=1.9$ nm) に観察された (図17参照)。これらの回折線は、(100), (110) および (200) 面に対応する¹¹⁾ (図1参照)。

マイクロナノデバイスに有効な柱状構造体のTEM観察像を図3に示す。観察は低倍率像 (a) に示す直径3 μm、長さ20 μm程度の六角柱構造体について行った。この構造体の

Fig.4 High magnification TEM image of mesoporous silica materials with winding rod shape. The arrow shows the defect of silica wall

高分解能 TEM 観察像を図 (b) に示す。濃いコントラストの縞状シリカ壁と薄いコントラストの細孔が観察され、その配列は約 2.0 nm の周期性を有していた。この値は XRD で求めた (110) 面の面間距離とほぼ一致している。このことはシリカ壁の垂直方向に存在する 2 つの回折スポット (図 (c)) から検証された。さらに他の六角柱構造体の TEM 像では、(100) 面に対応する約 3.6 nm の規則構造が観察された。また、SEM 像図 4 (a) に示す大きく湾曲した六角柱構造体の TEM 像を図 4 (b) に示す。この構造体の大部分では、図 3 (b) 同様のシリカ壁の縞状コントラストで示される細孔列が約 3.5 nm の周期で維持されているが、湾曲部の中心部近くでは矢印で示すシリカ壁が途切れた欠陥が確認された。ナノ流路や電気的配線技術への応用では、欠陥の存在は悪影響を及ぼす。この観察結果は小さな曲率半径を持つメソポーラスシリカはデバイス応用に不適であり、高い直線性を有する構造体の有用性を示すものである。

さらに、円柱構造体と粒構造体の内部微細構造の TEM 観察を行った。円柱構造体の典型例を図 5 に示す。図 (a) は図 2 の SEM 像で見られる円柱構造体の端部で、図中丸で囲まれた部分を柱軸と垂直方向に観察した拡大像を (b)、正六角形の回折スポットが観察された TED 像を (c) に示す。異なるいずれの視野でも同様の正六角形状に細孔が整列している TEM 像 (b) および (c) が観察されることから、この構造の細孔配列は、柱軸と垂直な円断面の半径方向に同心円状に配列していることがわかる。この微細構造は柱軸方向と平行に細孔構造を有する六角柱構造体 (図 3 (b)) とは異なる。回転体の円形断面を有する粒構造体においても、図 5 と同様の TEM 観察結果であることから、(d) に示すように細孔がリング状で結合された内部構造であることが推測される。従って、円柱構造体は粒状構造体が回転対称軸方向に長く成長した形態であると判断された。

以上、標準条件での合成では、それぞれ同一の細孔の周期性を有するが、外形寸法の異なる六角柱構造、円柱構造と粒構造の 3 種類の形態を有する構造体が形成された。

3.2 形態の制御

マイクロナノデバイス応用に有効な直線性の高い六角柱構造体を、選択的に形成可能な条件を検討した。界面活性剤・シリカ源量の標準条件、低濃度条件および高濃度条件に対して、それぞれ HCl 量を 30, 50, 70, 90 ml と変化した場合に形成される構造体の変化を SEM 観察より検討し

Fig.5 TEM image of mesoporous silica materials with columnar shape: (a) low magnification image, (b) high magnification image, (c) electron diffraction pattern, (d) Schematic illustration of a microstructure model

た。なお、XRD および TEM による微細構造評価結果は標準条件と同一であり、以下省略する。

3.2.1 標準条件での塩酸濃度依存性

TEOS と C16TMACl 濃度を標準条件として、HCl 量を変化させた場合の観察結果を図 6～8 に示す。HCl 量 30 ml の No. 2 (図 6) では、ほぼすべてが直径 5～10 μm の粒構造であった。HCl 量 50 ml の No. 3 (図 7) では、粒構造と円柱構造が主体的であるが、わずかに六角柱構造体の形成が確認される。HCl 量 90 ml の No. 4 (図 8) では粒構造の割合が減少し、直径 1 μm 程度の六角柱構造体が多く形成された。しかしながら、標準条件試料 No. 1 (図 2) と比較すると、湾曲など乱雑さの増加が観察されたが、HCl 濃度の増加により粒構造から六角柱構造体に変化する定性的傾向が確認された。

3.2.2 低濃度条件での塩酸濃度依存性

TEOS, C16TMACl 濃度を標準条件の 1/4 とした低濃度条件での SEM 観察結果を図 9～12 に示す。HCl 量 30 ml の No. 5 (図 9) では直径 3 μm 程度の粒構造と直径数百 nm の縮れた六角柱構造体为主であり、種々の直径、長さの円柱構造体が混在していた。HCl 量 50 ml の No. 6 (図 10) では直径 3 μm 前後の粒構造体が主に観察された。わずかではあるが六角柱構造体や円柱構造体が形成された。HCl 量 70 ml の No. 7 (図 11) まで HCl 濃度を増加させた場合、直径約 1 μm、長さ数～数十 μm の六角柱構造体と粒構造体の混合状態となった。同 HCl 濃度である標準状態 (No. 1) と比較すると粒状と六角柱構造体の混合割合に大きな変化は見られないが、六角柱構造体は短く、直線性の低下が見られ、乱雑さが大きくなっている。さらに HCl 濃度を増加させた HCl 量 90 ml の No. 8 (図 12) では粒構造体の割合の低下が見られるが、大きく湾曲している構造体が多く、形態の統一性がさらに低下した。

3.2.3 高濃度条件での塩酸濃度依存性

TEOS, C16TMACl 濃度を標準条件の 4 倍とした高濃度条件での SEM 観察結果を図 13～16 に示す。HCl 量 30 ml の No. 9 (図 13) および、HCl 量 50 ml の No. 10 (図 14) は粒構造体が支配的であった。C16TMACl・TEOS 量を低濃度条件から標準条件にすることで形態寸法変化は小さかったが、高濃度条

Fig.6 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.2

Fig.7 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.3

Fig.8 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.4

Fig.9 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.5

Fig.10 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.6

Fig.11 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.7

Fig.12 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.8

Fig.13 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.9

Fig.14 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.10

Fig.15 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.11

Fig.16 SEM image of mesoporous silica synthesized at the experimental condition of No.12

件では粒構造の直径 10 ～ 20 μm と著しく成長した。HCl 量 70 ml の No. 11 (図 15) では図 3 に示したような直線性の高い六角柱構造体が支配的であった。その直径 5 ～ 10 μm 、長さ数 10 ～ 50 μm と大きく成長した構造体を形成できた。しかし、さらに HCl 量増加させた 90 ml の No. 12 (図 16) では、微細化した構造体が混在した形態に急激に変化した。この原因については不明であり今後検討する。以上の結果、直線性の高い六角柱構造体の最適形成条件は、高濃度条件下の HCl 量 70 ml (図 15) であることが分った。

以上の合成条件と形態の変化について表 2 にまとめる。

3. 2. 4 合成条件が形態に与える影響の考察

C16TMACl・TEOS 量は構造体の寸法に、HCl 濃度は形態に大きく影響した。界面活性剤の濃度によりミセルの集合サイズが大きくなるため、それを鋳型としたメソポーラスシリカ構造体の寸法も大きくなったものと考えられる。No. 11 (図 15) のように六角柱構造体では直径が太くなることで、ミセルの自由度が低下し、より安定した直線的な構造に変化するものと考察される。

Table 2 Morphology of mesoporous silica material synthesized at various reaction conditions. G, C and H mean grain shape, columnar shape and hexagonal rod shape, respectively.

Parentheses indicate the small fraction

5N HCl(ml)- H ₂ O(ml)	C16TMACI(mg)-TEOS(ml)		
	Standard	Dilute	Dense
	1.76-1.12	0.44-0.28	7.04-4.48
30-60	G	G+(H)	G
50-40	G+(C)	G	G
70-20	G+C+H	G+H	Linear-H
90-0	Winding-H	H+(G)	H+G

Fig.17 Typical XRD pattern of mesoporous silica material synthesized at the various calcination temperature

HCl濃度はミセルの形態と、TEOSの結合に大きな影響を与えた。HCl濃度が低い状態ではTEOSの結合が弱く、シリカ壁の結合スピードが遅いため、ミセルは比較的自由な形態を取ることが可能である。従って、表面エネルギーがより低い状態、すなわち粒構造を形成すると考えられる。このため、標準条件よりも高HCl濃度では六角柱構造の形成割合が高くなったと考察される。更なる形態制御は、酸の種類やC16TMACI・TEOS比を変化させるなど今後の課題である。

3.3 機械的性質の評価と焼成条件の最適化

標準条件 (No. 1) にて合成を行った六角柱構造体に対して、従来条件の550℃にさらに450, 700, 1000℃の温度で焼成した。XRD, FT-IRによる微細構造の変化について検討した。また、シリカ壁の柱軸方向に対して垂直方向の硬さと弾性係数、および構造体の破壊特性をナノインデンテーション法を用いて測定し、焼成温度の最適条件を明らかにした。

3.3.1 微細構造の評価

焼成後の微細構造をXRDによって測定した。測定結果を図17に示す。450℃で焼成した試料は550℃と同様の回折ピークが確認されたが、700℃ではわずかに広角側へのシフトが見られた。1000℃では(100)面の回折ピークは $2\theta = 2.8^\circ$ ($d = 3.2$ nm)と大きく広角に移動し、ピーク強度も低下した。また、(110)面および(200)面に対応するピークは消失した。これは高温の焼成によってシリカ壁が収縮し、細孔の規則性が

Fig.18 Fourier-transform infrared spectroscopy of mesoporous silica material synthesized at the various calcination temperature **Fig.19** Typical penetration-force curves in nano-indentation experiments for mesoporous silica material synthesized at the various calcination temperature

著しく低下したものと判断される。

結合状態をFT-IRによって測定した。図18に測定結果を示す。焼結温度の上昇によってSi-OH (3400 cm^{-1} , 930 cm^{-1})に起因する吸収ピークが減少し、SiO₂のピーク (1070 cm^{-1} , 800 cm^{-1})強度の増加傾向が観察された。これは高温での焼成によって、Si-OHが脱水縮合しSiO₂に変化したと考えられる。

以下の機械的性質の評価では、XRDで細孔の収縮と規則性の低下および表面に割れが観測された1000℃で焼成した構造体は除外した。

3.3.2 硬さおよび弾性係数測定

六角柱構造体側面のメソポーラスシリカ壁の硬さ、弾性係数をナノインデンテーション法により評価した。構造体はSiウエハー上にアセトンで分散・乾燥させ表面力のみで固定した。装置に付属する光学顕微鏡で独立した六角柱構造体を確認後、測定を行った。測定時の室温は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度35%であった。

測定された押し込み荷重と深さの関係を図19に示す。最大荷重0.5 mNに対して、焼成温度上昇に伴い押し込み深さの減少、および除荷時の初期勾配が急峻になっていることが確認される。これらは、焼成温度の上昇に伴う硬さ、弾性係数

Table 3 Hardness, Young's moduli and fracture loads of mesoporous silica material synthesized at the various calcination temperature

Calcination temperature(°C)	Hardness (MPa)	Young's modulus(GPa)	Fracture load(mN)
450	30	0.9	0.1
550	50	1.1	0.2
700	60	1.6	0.25

の増加を定性的に示すものである。算出された硬さ、複合弾性係数を表3に示す。定量的にも焼成温度の上昇に伴う機械的性質の向上が確認された。これは前述のSiO₂結合の促進によるものと判断される。しかし、これらの値は同一材料のSiO₂で構成される熔融石英標準試料の測定値、硬さ11 GPaおよび弾性係数の測定値72.5 GPaと比較すると格段に小さい。これは細孔の存在によるためと考えられる。

3.3.3 破壊荷重の測定

直径5 μmの球圧子を用いて六角柱構造体全体の破壊荷重を測定した。荷重-押し込み曲線の測定結果の一例を図20に示す。破壊は押し込み量が急激に変化している点(図中矢印)で発生するものと考えられ、それぞれの破壊荷重を表3に同時に示す。同様に焼結温度の上昇に伴うSiO₂結合の促進により破壊荷重も増加することが分かった。

以上より、焼成温度の上昇により機械的性質の向上が見られたが、1000 °Cで規則性の低下が起こることが分かった。よって最適焼結温度は約700 °Cと決定できた。

4. 結 論

ナノスケールの周期配列した細孔を有するメソポーラスシリカはマイクロナノデバイスへ応用可能な新規材料である。本研究では、応用上有効な直線性を有する六角柱状構造体の形態制御に注目し、試薬の混合比、酸性度を変化させ検討を行った。また、六角柱構造体の硬さ、弾性係数、破壊荷重の機械的性質の評価を行い、さらに機械的強度向上のための焼成条件について検討を行った。以下に結論を示す。

- (1) HCl濃度、C16TMACl・TEOS量を変化させることで形態は大きく変化した。内部の周期的微細構造には変化はなかった。HCl濃度は形態に大きく影響し、低HCl濃度では粒状構造、高HCl濃度では六角柱構造が形成された。一方、C16TMACl・TEOS量は形態の寸法に影響し、濃度上昇に伴い寸法の大きい構造体を得ることが出来た。
- (2) 直線性の高い六角柱構造体の形成条件は、5N HCl-H₂O量を70 ml-20 mlに、C16TMACl・TEOS量を1.76 g・1.12 mlの4倍であった。
- (3) ナノインデンテーション法により、焼成温度に対する六角柱構造体のシリカ壁面の硬さ、弾性係数お

Fig.20 Typical penetration-force curves in the case of occurrence of fracture at nano-indentation experiments for mesoporous silica material synthesized at the calcination temperature of 550°C

よび構造体全体の破壊荷重を決定した。焼成温度の上昇に伴い機械的性質は向上したが、1000 °Cで規則性の低下が起こることが分かった。よって、最適焼結温度は約700 °Cであった。

以上、メソポーラスシリカは直線状六角柱構造体の形態制御が可能で、焼成条件の変化により最適化された機械的性質を有することが分かった。従って、マイクロ・ナノパーツへの応用の可能性を明らかにすることができた。

謝 辞

メソポーラスシリカ合成に関して多大なるご指導をいただきました産業技術総合研究所木村辰雄博士に心より感謝します。また、ナノインデンテーション試験では、装置を供与していただきました愛知県工業技術センター菅沼幹裕博士に御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) S. Matsui and Y. Ochiai, Nanotechnology, **7**(1996)247.
- 2) D.M.Eigler and E.K.Schweizer Nature, **344** (1990)524.
- 3) R.D.Richard, J.Zhu, F. Xu, S.Hong and C. A. Mirkin, Science, **283**(1999)661.
- 4) H.Masuda, H.Yamada, M. Satoh and H. Asoh, Appl.Phys.Lett., **71**(1997)2770.
- 5) L. M. Adleman, Am. Math. Soc, **27** (1995)1.
- 6) T.Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, Bull.Chem.Soc.Jpn., **63** (1990)988.
- 7) T.Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato Bull.Chem.Soc.Jpn., **63** (1990)1535.
- 8) P.Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, A. Bearzotti, E. Traversa and J.C. Pivin, J.Euro.Cer.Soc., **21** (2001)1985.
- 9) K.Kageyama, J. Tamazawa and T. Aida, Science, **285** (1999) 2113.
- 10) X.Feng, G. H. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu and K. M. Kemner, Science, **276** (1997)923.
- 11) H.Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. M. Afara and G. A. Ozin, Nature, **379** (1996)703.
- 12) A. Matsumuro, T. Watanabe, T. Hayashi, T. Mori and Y.Takahashi, Mater. Sci. Res. Inter. **6** (2000)180.