超臨界二酸化炭素を用いた電気化学的ナノプレーティング

曾 根 正 人^a^a 東京工業大学 精密工学研究所 (〒 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 R2-35)

Electrochemical Nanoplateing Using Supercritical Carbon Dioxide

Masato SONE^a^a Precision & Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology (4259 R2-35, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8503)**Keywords** : Electroplating, Supercritical Fluid, Void, Electroless Plating

1. はじめに

超臨界流体のナノテクノロジーへの展開は世界的な規模で進んでいる。この中で、近年超臨界二酸化炭素技術のめっき方法への展開がさまざまなグループにより報告されている。これは、超臨界流体が気体と液体の中間状態であり、低粘性でかつ高拡散性のために浸透性に優れナノレベルの微細構造への高い物質移動速度が期待できることにある。また、超臨界状態は本質的に気液平衡を生じないために従来の乾燥において最大の問題であった界面張力を発生させず、ナノ領域の構造形成や制御において大敵である界面張力による破壊や凝集を免れることができるためである。この技術は二つに大別することができる。一つは、均一系超臨界流体反応場を用いためっき法であり、もう一つは超臨界流体エマルジョンを用いた不均一系媒体を利用しためっき方法である^{1)~3)}。本論文では、後者の不均一系媒体のめっき方法である超臨界ナノプレーティング^{4)~22)}について中心に記述し、最後に近年の新しい展開について解説する。

2. 技術背景

超臨界流体のナノテクノロジーへの展開の一つである超臨界二酸化炭素を用いた金属表面処理方法の研究は1986年 Siever らが報告した Supercritical Fluid Transported Chemical Deposition (SFT-CD) が知られている²³⁾。この手法は、基本的には超臨界二酸化炭素に溶ける有機金属錯体を表面に担持させ、還元処理により表面を金属で被覆することが特徴である。言い換えれば、超臨界二酸化炭素を媒体とした無電解めっきといえることができる。Watkins ら²⁴⁾および近藤ら²⁵⁾はこの方法を化学流体析出法 (Chemical Fluid Deposition : CFD) と呼び、ナノスケールの皮膜の析出を可能としている。この方法は近年の半導体製造技術への応用が考えられており、更なる発展が見込まれている。

表面技術の観点から言えば、これらの技術はドライ法の部類に含まれる。すなわち、「超臨界流体のドライプロセスの

応用」といっても良い。通常のドライプロセスと比較し金属の零次の析出といった特異的な利点がある一方で、これらの方法にも弱点がある。それは、超臨界二酸化炭素への有機金属錯体の溶解度が約 1 mg/L と大変低いことおよび有機金属錯体の価格が高いことなど解決すべき問題を残している。

ここで超臨界流体のドライプロセスの応用と述べたが、ウェットプロセスへの応用はあるのだろうか。超臨界二酸化炭素は洗浄や乾燥に用いることで優位性があることが報告されており、超臨界二酸化炭素中で電気めっき反応を行えばさまざまな利点があることは明らかである。しかし二酸化炭素は基本的に極性が小さいのでイオンを溶解しない。この件に関しては、Silvestri が先駆的な研究を発表しているが、彼らは、基本的に超臨界二酸化炭素は電解合成の媒体としては不適であると結論づけている²⁶⁾。

この難点を解決する一手段として、導電性を付与する支持電解質を添加する方法が挙げられる。この手法により、Yan らが導電性高分子の合成に成功しており²⁷⁾、近年では Ke らが多成分系超臨界流体を用いた銅めっき法を報告している²⁸⁾。

曾根らは、超臨界二酸化炭素は電解質溶液と混合しないが界面活性剤を添加することにより乳濁化が可能であることに着目し、超臨界二酸化炭素／電解質溶液の乳濁状態を電気化学反応の反応場に应用することを提案した⁴⁾。図1に示したように、この乳濁化により液面が上昇し、系全体が通電し、

図1 超臨界ナノプレーティングのモデル図

電気化学反応を行うことができる。例えばNi系電解質溶液の場合、金属イオン濃度を350 g/Lにすることが可能である。この濃度は、上述のCFDと比較すると40万倍の濃度となる。しかも電気めっき反応は極めて制御性の高い高効率な電気化学反応である。またこの超臨界二酸化炭素を含むエマルジョンは、新規な電気化学反応場である。この新規電気化学反応は、超臨界ナノプレーティング(SNP)と命名された。

3. 超臨界二酸化炭素エマルジョン

超臨界二酸化炭素／電解質溶液／界面活性剤によりなる系で電気化学反応が実行可能か否かを議論する前に、二酸化炭素／水／界面活性剤系がどのようなものかを図2に示す。このとき、界面活性剤はポリエチレンオキシドアルキルエーテルである。図2の(A)および(B)における二酸化炭素の状態は、二酸化炭素の臨界点以上のものである。図2(A)に示すように攪拌前の33℃、10 MPaでは、水と二酸化炭素、界面活性剤は二相分離した状態となっている。攪拌を始めると、超臨界二酸化炭素／水／界面活性剤系で図2(B)のように二酸化炭素／水エマルジョン(以下C／Wエマルジョン)が形成され、均一分散状態が形成される。ただし、図2(C)のように同じ温度で6 MPaと二酸化炭素の臨界点を超えない場合では、攪拌しても二酸化炭素相とエマルジョン相の二相分離が観察され、系全体としてはエマルジョンにならなかった。二酸化炭素の密度は臨界点付近で大きく変化するため、6 MPaでエマルジョンを形成するには二酸化炭素が十分な密度に至らないためと考えられる。

また、本系のエマルジョンの特徴は、攪拌することによってエマルジョンが形成され、攪拌を停止することにより速やかに二相分離することである。

図2 二酸化炭素／水／界面活性剤系のエマルジョンの様子

図3 電気化学的反応セルの略図(全容積 50 mL)

4. 超臨界二酸化炭素エマルジョンの電気伝導性

次に、電気めっき反応が、このC／Wエマルジョンで行われた。めっき液は標準で用いられる光沢ニッケル浴である。組成は硫酸ニッケル 372 g/L、塩化ニッケル 88 g/L、ホウ酸 95 g/Lである。界面活性剤は、C／Wエマルジョンを形成するポリエチレンオキシドアルキルエーテルである。

さらに、図3に示す超臨界二酸化炭素用電気化学反応セルの中に10～50 mLのめっき液および、めっき液に対して1 wt%の界面活性剤を入れた。陽極に10 mm × 20 mm ニッケル板、陰極に同形の真鍮板を極板間距離を20 mmに固定し、温度50℃・圧力10 MPaで攪拌しそれぞれ2 V電圧を印加し15 min保持した。このときの極板間の抵抗値を示したのが図4である。

この図より、Niめっき液を含むC／Wエマルジョン中に電流が流れることがわかる。特に、二酸化炭素が80%を占める状態ではC／Wエマルジョンはほとんど泡の状態であり、このような状態においても抵抗がそれほど大きくならず電流が流れるということは興味深い。また、通常光沢ニッケルめっきの電流効率は94%程度である。本方法では、二酸化炭素の体積分率に依存はしており、二酸化炭素分率11%、22%で電流効率はそれぞれ90%、89%である。すなわち電導性のない二酸化炭素の導入にもかかわらず電流効率の大きな減少は見られない。

以上の超臨界二酸化炭素／めっき液／界面活性剤系エマルジョンにおける電気抵抗および電流効率の測定結果から、本反応系は十分にめっき反応に応用可能であることは理解できる。

5. SNPによる金属皮膜

C／Wエマルジョン系で電圧を印加した後にめっきされた試験片の反射型光学顕微鏡写真を図5に示す。従来法によるめっきとSNP法により得られためっきの違いは明らかである。従来法によるめっきでは、水素発生に由来すると考えられる5 μm前後のピンホールや粒状析出物が見られるのに対し、SNP法では素材表面が均一にめっきされている。また、従来法は素地の粗さに由来する線状の溝が多く見られるのに対して、SNP法では平滑になっている。このことからSNP法は、ピンホールがないめっき皮膜が得られ、その皮

図4 二酸化炭素組成に対する、二酸化炭素／めっき液エマルジョンの抵抗値の変化

膜のレベリング効果が高いことが明らかになった。

ピンホールは、めっき浴中の水の電気分解により陰極板表面に発生した水素ガスが原因であることが知られている。そして加圧下においては、発生する水素気泡の浮力の低下により、ピンホールが粗大化することが明らかになっている⁸⁾。SNP法では、10 MPa以上の高い圧力下においてめっき反応を行っているものであり、ピンホールという観点ではSNP法は不利なはずである。しかし、得られた金属皮膜にはピンホールが存在しない。この理由としては、超臨界二酸化炭素と水素は非常に良く相溶することが挙げられる。SNP法では、電気化学反応場は超臨界二酸化炭素とめっき液のエマルジョンであることから、金属の析出反応と同時に発生する水素が超臨界二酸化炭素に相溶することが考えられる。この析出反応とほぼ同時に行われる基板上の水素気泡の洗浄により、ピンホールおよびクラックの発生が抑えられたものと考えられる。水素気泡の発生はめっき表面粗さの最大の原因であり、これを抑制できることから、SNP法は革新的技術と言える。また、水素ガスの発生に起因するピンホールおよびクラックが発生するために、従来めっきは金属皮膜の膜厚をより大きくする必要があったが、本方法ではその問題を解決することにより省資源化・薄膜化が達成できると考えられる。

皮膜表面の均一性を定量的に解析するために、図5のサンプル(膜厚15 μm)を超深度形状測定顕微鏡で表面粗さを測定した。基板の面粗度は32 nmである。従来めっきの面粗度は30 nmであり、基本的に基板の面粗度と比較し大きく変化しない。これに対し、SNP法では20 nmとなった。図5を見ると明らかであるが、定量的にもSNP法は極めてレベリング効果が大きいことが明らかになった。

6. ナノ組織金属

SNP法により得られためっき皮膜の断面を透過型電子顕微鏡により観察した。その結果を図6に示す。

従来の電気めっき法により、得られるニッケル皮膜の結晶の平均粒径は25 nmである。この粒径は通常のニッケルめっきの平均粒径より小さい部類に入る。今回利用しためっき液がサッカリンを添加剤として入れているからである。これに対して、SNP法により得られるめっき皮膜は析出金属の平均粒径が10 nmとより微細な結晶が析出していることが確認された。この平均粒径はアモルファス金属に近いものであり、非常に興味深い結果である。一般に多結晶体である金属皮膜の強度 σ と結晶粒径 d の間には、 $d \geq 10$ nmの場合、ホー

ル・ベッチの関係式(1)が成り立つことが知られている。

$$\sigma = \sigma_0 + k/d^{-2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

この式(1)から、析出金属粒径が微細化するほど、皮膜強度が増大することを表す。したがって、SNP法による皮膜硬度の上昇が予測される。そこでSNP法により得られた金属皮膜のビッカース硬度測定を行った。常圧めっきは550 Hv硬度を示した。これに比べ、SNP法では700 Hvという非常に高い硬度を示した¹⁰⁾。

これは、SNP法が通常の電気めっきの析出機構とは異なり、C/Wエマルジョンの乳濁効果によって断続的な電気化学反応が起き、結晶成長が阻害されることで均一な粒径の金属が析出していると考えられる。最近の研究からこの電流の変動が平均粒径に大きな影響を与えることが明らかになった¹¹⁾。この均一で微細な析出粒子のために析出皮膜のレベリングが従来方法より優れたものになったと言える。汎用のNiめっき溶液を用いて、従来以上の表面均一性の高いめっき皮膜が得られただけでなく硬度も上昇した。この事実は、学術的な興味もさることながら、実用化へのハードルを下げるものとして極めて有効な点と考えられる。

7. SNP法による多孔薄膜¹²⁾

電気めっき反応では、2電子あるいは1電子により9割以上の電流効率で、溶液中に溶けている金属イオンが金属として析出する。この事実は電気化学にとって見出されて久しい事実であるが、このことは現在ナノテクノロジーへの展開に最も重要な長所として注目されている。SNP法は二酸化炭素が容器内を80%占める反応系においても、電気化学反応が可能であり、この場合、反応系でめっき溶液の基板への衝突時にめっき反応が起こるのである。したがって、電気化学的な視点から見れば、エマルジョンにおける電気化学的反応は、分散相と連続相の組み合わせと界面活性剤の種類の選択、攪拌形式により、電気化学反応の反応時間と反応領域が制御可能なのである。

この典型的な例を図7に示す。図7は基本的には今までのSNP反応と同じである。違いは、特殊なフッ素系界面活性剤を用いたことだけである。この反応は、C/Wエマルジョン中の二酸化炭素のミセルがマイクロメートル単位で硬く凝集することが原因である。この硬いミセルが基板表面に付着することでこのような複雑な皮膜がえられる。平滑な表面と多孔表面が同じ反応原理から生まれるというのは興味深い。C/Wエマルジョンのミセルが堅いかまたは軟らかいか、

図5 従来めっきおよびSNPによる金属表面の顕微鏡観察

図6 従来めっきおよびSNPによる金属皮膜断面の透過型顕微鏡写真

基板とミセルの接触時間が長いか短いかで、得られる金属皮膜の構造・物性が変化するのである。

8. 無欠陥均一金薄膜

さらに、SNPの将来性を期待させる典型的な例を示す。図8は膜厚300 nmで作成した従来めっき法の金めっき皮膜と、SNPによる金めっき皮膜である。従来法ではこの膜厚ではピンホールをなくすることができないため、例えば2規定硫酸に浸漬するとピンホールを始点として腐食が進行する。ところが、SNP法によればピンホールが全くないため腐食が全く進行しないのである。したがって、SNP法はピンホールというめっき反応の本質的問題を解決したことで、究極の薄膜化と均一性を達成したのである。この例からみてもSNP法のナノテクノロジーへの展開は極めて妥当なものと言える。

9. 無電解 SNP 法¹³⁾

無電解 SNP 法について述べる。今まで、超臨界二酸化炭素とめっき液のエマルジョン中に通電することにより、非常に高品質な電気めっき皮膜が得られることを述べてきた。そこで、通電しない無電解めっきに、この新規な電気化学的反應場を応用することがいかなる結果をもたらすかは興味ある問題である。

図9に、SNP法により得られたニッケル-リン皮膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。無電解 SNP 法と通常の無電解めっき法により得られる Ni-P めっき皮膜の光学顕微鏡写真からは大きな差は見られなかった。しかし、これらの写真から両者には大きな差が存在することがわかる。無電解 SNP 法により作成した無電解ニッケル-リン皮膜には、通常の無電解めっき皮膜に見られるノジュール(コブ状析出)が存在しない。ノジュールは無電解めっきの反応そのものに起因しており、得られた皮膜の平滑性すなわち加工精度を低下させることや、摩耗時にノジュール部分が剥離し腐食の原因となるなどの問題を引き起こす。したがって、無電解めっき皮膜において大きな問題であるノジュールが、超臨界二酸化炭素とめっき液のエマルジョンを用いることにより抑制できる。言い換えれば、光学顕微鏡で観察が不可能なサイズの欠陥が、無電解 SNP 法により抑制可能なのである。また、表面粗さ

図7 フッ素系界面活性剤を用いた SNP により得られる多孔皮膜

を測定したところ、無電解 SNP 法により得られた金属皮膜では、表面粗さが基板より低下する、すなわち、平滑になるばかりでなく、反応時間に対して表面粗さが変化しないことが明らかとなった。この無電解 SNP 法は、半導体製造技術や微小電子機械システム(MEMS)作成への応用が期待される。

10. 無電解 SNP 法の燃料電池分野への展開¹⁸⁾

亀山らは、蜂の巣状多孔構造を有するアルマイト皮膜を熱水処理することにより、平均孔径4ナノメートルの等方性多孔構造を有する γ -アルミナにする手法を開発しており、その多孔構造体を様々な応用に用いている²⁹⁾。2006年に亀山らは、この等方性多孔構造を有する γ -アルミナに無電解パラジウムめっきを行うことで、Pd/ γ -アルミナ/アルマイト傾斜複合皮膜を作成することに成功し、この傾斜複合皮膜を水素分離膜へと応用した。この水素分離複合膜は、そのPd/ γ -アルミナ傾斜構造から、高い水素分離特性と高い耐久性を示した。平井、亀山らは、この傾斜複合皮膜の作成に無電解Pd-SNP法を用いた。無電解Pd-SNP法を用いることにより、等方性多孔構造を有する γ -アルミナの深部にPdめっき層を埋め込むことができ、また、Pd皮膜の表面も平滑にすることが可能になったと報告された。この結果、極めて性能の良い傾斜複合皮膜が得られることが報告された¹⁴⁾。

11. 高分子表面への金属コーティングへの応用

大島らは、超臨界二酸化炭素を用いた高分子の押し出し成型法の開発と、その成型したポリマーの表面に超臨界二酸化炭素を用いた触媒担持技術を研究してきた¹⁷⁾。この研究の応用として、超臨界二酸化炭素中で成型した触媒担持したポリ

(a) 従来めっき

(b) Au-SNP

図8 膜厚300 nmの従来の金めっきとSNPによる金めっきの顕微鏡写真

(a) 無電解SNP法

(b) 通常の無電解めっき法

図9 無電解 SNP 法と通常の無電解めっき法により得られる Ni-P めっき皮膜の走査型電子顕微鏡写真

アミドを、超臨界二酸化炭素／エタノール／無電解ニッケルめっき液の混合系めっき反応場に浸漬し、均一かつ密着性の高いめっきを行うことに成功した。この技術の基本は、超臨界二酸化炭素中の触媒担持を用いることにより、高分子の内部へ触媒を担持させ、その後浸透性の高い超臨界二酸化炭素媒体のめっきを行うことで、高分子内部へ金属の根を生やすことができることである。これにより、今までにできなかった強固な高分子・金属接合を達成できる。この技術は、共同研究者の日立マクセルにより、実用化研究が進んでいる。

同時に、Wooらは、ポリイミド皮膜への金属コーティングに、超臨界二酸化炭素を用いた触媒担持と超臨界二酸化炭素と無電解めっき液のエマルジョンをもちいた SNP 技術を組み合わせることにより、欠陥のないめっき皮膜を作成できることを見出した^{15),16)}。彼らの研究で用いたポリイミドはポリイミドと比較し疎水性を有している。ポリイミドでの通常の無電解めっき法では、クロム酸処理なしでは、ほとんどめっき皮膜が形成されなかったが、彼らの方法では欠陥のない金属皮膜が形成された。この点は MEMS への応用が期待される。

12. 半導体配線技術への応用³⁰⁾

最近、清水らは SNP 法を半導体埋込配線技術に応用し、直径 60 nm、アスペクト比 2 のホール TEG にボイドのない埋込めっきを成功した。この反応は超臨界流体の表面処理において考えられるコンフォーマル成長ではなく、ボトムアップ成長していることが明らかになった。SNP 法では、微細な領域にボイドレスで埋込配線が可能であるだけでなく、結晶成長の制御できる。更なる発展が期待される。

13. ま と め

超臨界流体技術とめっき技術を融合させ、ドライプロセスとウェットプロセスの利点を併せ持つめっき法である SNP 法について記述した。この方法は超臨界二酸化炭素と電解質溶液を攪拌により乳濁状態を形成させ、めっき反応をすることで、つきまわり性・レベリングを向上させることができる。また、めっき反応で不可避な水の電気分解に由来する水素の気泡を、超臨界二酸化炭素で溶解することで、均一電着性の高いピンホールレス金属皮膜を作製する。さらに、同一のめっき液を用いて従来方法で作製しためっき皮膜と比較し、めっき金属の析出粒子は約 10 ナノメートルレベルのものであり、ビッカース硬度も向上する。また、SNP 法は、多孔構造などの複雑な構造や、300 ナノメートルピンホールレスめっき皮膜の実現も可能とした。さらに、無電解 SNP 法を用いることにより、ピンホールばかりか、ノジュールをも抑制可能であることを明らかにした。また、高分子皮膜への金属層の形成において高分子と金属間の密着性や皮膜の均一性に優位性があることが明らかになっている。半導体に限らず MEMS など微細な高分子－金属構造体への展開が期待できる。したがって、SNP 法は、ナノテクノロジーに用いる表面技術において、難問題を解決する担い手としての強い候補ということができる。

(Received May 6, 2010)

文 献

- 1) J. A. Darr, M. Poliakoff; *Chem. Rev.*, **99**, 495 (1999).
- 2) E.J. Beckman; *J. Supercrit. Fluids.*, **28**, 11 (2004).
- 3) E. Reverchon, R. Adami; *J. Supercrit. Fluids.*, **37**, 1 (2006).
- 4) M.Sone, S.Miyata; *Material Chemistry in Supercritical Fluids* (edited by H.Wakayama) (Research Signpost, 2005).
- 5) H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, S. Miyata; *Chem. Lett.*, **11**, 1086 (2002).
- 6) H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, H. Yan, H. Wakabayashi, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, S. Miyata; *Surf. Coat. Tech.*, **173**, 285 (2003).
- 7) H. Yan, M. Sone, N. Sato, S. Ichihara, S. Miyata; *Surf. Coat. Tech.*, **82**, 329 (2004).
- 8) H. Yoshida, M. Sone, H. Wakabayashi, K. Abe, X. T. Tao, A. Mizushima, H. Yan, S. Ichihara, S. Miyata; *Thin Solid Films*, **446**, 194 (2004).
- 9) H. Yan, M. Sone, A. Mizushima, T. Nagai, K. Abe, S. Ichihara, S. Miyata; *Surf. Coat. Tech.*, **187**, 86 (2004).
- 10) H. Wakabayashi, N. Sato, M. Sone, Y. Takada, H. Yan, K. Abe, K. Mizumoto, S. Ichihara, S. Miyata; *Surf. Coat. Tech.*, **190**, 200 (2004).
- 11) A. Mizushima, M. Sone, H. Yan, T. Nagai, K. Shigehara, S. Ichihara, S. Miyata; *Surf. Coat. Tech.*, **194**, 149 (2005).
- 12) Md. M. Rahman, M. Sone, H. Uchiyama, M. Sakurai, S. Miyata, T. Nagai, Y. Higo, H. Kameyama; *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 7513 (2007).
- 13) H. Uchiyama, M. Sone, C. Ishiyama, T. Endo, T. Hatsuzawa, Y. Higo; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, E91 (2007).
- 14) M. Seshimo, T. Hirai, Md. M. Rahman, M. Ozawa, M. Sone, M. Sakurai, Y. Higo, H. Kameyama; *J. Memb. Sci.*, **342**, 321 (2009).
- 15) B.-H. Woo, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, K. Masuda, M. Yamagata, T. Endo, T. Hatsuzawa, Y. Higo; *Surf. Coat. Tech.*, **202/16**, 3921 (2008).
- 16) B.-H. Woo, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, S. Edo, M. Tokita, J. Watanabe, Y. Higo; *Surf. Coat. Tech.*, **204**, 1785 (2010).
- 17) H. Adachi, K. Taki, S. Nagamine, A. Yusa, M. Ohshima; *The J. Supercrit. Fluids*, **49**, 265 (2009).
- 18) Y.S. Soman, T. Kuzmenko, A. Hebb, S. Kellici, J.A. Darr.; *Indian Surf. Finish.*, **3**, 215 (2006).
- 19) J.Y. Park, J.D. Kim, Y.W. Lee, J.S. Lim; *Key Eng. Mater.* **277-279**, 397 (2005).
- 20) M.S. Kim, J.Y. Kim, C.K. Kim, N.K. Kim; *Chemosphere*, **58**, 459 (2005).
- 21) S.T. Chung, H.C. Huang, S.J. Pan, P.Y. Lee, C.H. Yang, M.B. Wu; *Corr. Sci.*, **50**, 2614 (2008).
- 22) S.T. Chung, W.T. Tsai; *J. Electrochem. Soc.*, **156**, D457 (2009).
- 23) R. E. Sievers, B. N. Hansen; U.S. Patent, 4,582,731 (1986).
- 24) J.J. Watkins, J.M. Blackburn, T. McCarthy; *Chem. Mater.*, **11**, 213 (1999).
- 25) E. Kondoh, J. Fukuda; *J. Supercrit. Fluids*, **44**, 466 (2008).
- 26) G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, C. Cuccia, E. Guarino; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 101 (1981).
- 27) H. Yan, T. Sato, D. Komago, A. Yamaguchi, K. Oyaizu, M. Yuasa, K. Otake; *Langmuir*, **21**, 12303 (2005).
- 28) J. Ke, W. Su, S.M. Howdle, M.W. George, D. Cook, M. Perdjon-Abel, P.N. Bartlett, P. Sazio; *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **106**, 14768 (2009).
- 29) M. Seshimo, M. Ozawa, M. Sone, M. Sakurai, H. Kameyama; *J. Memb. Sci.*, **324**, 181 (2008).
- 30) 清水哲也, 曾根正人ら; 特許4163728号(2008), 特許4177400号(2008).