1- オクタデカンチオール自己組織化単分子膜による 無電解 Au/Ni-P めっき皮膜の耐食性向上

小野 和秀^{a,*}, 倉科 匡^b, 名取 勇太^b,
高橋 幸司^c, 野長瀬 裕二^c, 兒玉 直樹^c

^a(株)ヤマトテック (〒 996-0053 山形県新庄市大字福田字福田山 711-108)

^b大和電機工業(株) 要素技術部 (〒 392-0015 長野県諏訪市中州 4750)

^c山形大学 大学院理工学研究科 (〒 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16)

Improvement of Corrosion Resistance of Electroless Au/Ni-P Layer using Self-assembled Monolayers of 1-octadecanethiol

Kazuhide ONO^{a,*}, Tadashi KURASHINA^b, Yuta NATORI^b,
Koji TAKAHASHI^c, Yuji NONAGASE^c and Naoki KODAMA^c

^aYamatoTEC Co., Ltd.(711-108, Fukuda, Shinjo-shi, Yamagata 996-0053)

^bTechnology Dept., Yamato Denki Ind. Co., Ltd. (4750, Nakasu, Suwa-shi, Nagano 392-0015)

^cGraduate School of Science and Engineering, Yamagata University(4-3-16, Jonan, Yonezawa-shi, Yamagata 992-8510)

This study was conducted to improve the corrosion resistance of electroless Au/Ni-P layers used in printed wiring boards (PWB) without degrading solder-ball bondability and wire bondability. We examined self-assembled monolayers (SAM) of *n*-alkanethiols as corrosion inhibitors. The *n*-alkanethiol adsorption was evaluated using the contact angle of water. Corrosion resistance was evaluated using the salt spray test. Results show that excellent corrosion resistance was obtained for long carbon chains and high concentration. After heat treatment of an Au/Ni-P substrate on which ODT-SAM had been formed, the Au-plated surface was measured using X-ray photoelectron spectroscopy. The diffusion of Ni was less than that obtained with an Au/Ni-P plated substrate on which ODT-SAM had not been formed. Therefore we infer that ODT-SAM functioned to seal pinholes. Apparently, the corrosion resistance in the salt spray test was improved because ODT-SAM inhibits contact between salt water and the Ni-plated film. Furthermore, no deterioration of bondability properties was observed when solder-ball bondability and wire bondability were evaluated for an Au/Ni-P substrate on which ODT-SAM had been formed. Therefore, ODT-SAM is inferred as effective to improve the corrosion resistance of electroless Au/Ni-P layers of PWB.

Keywords : Corrosion Resistance, Self-Assembled Monolayer (SAM), 1-octadecanethiol, Electroless Gold Deposition

1. 緒 言

近年の金価格高騰によるコスト削減のために、金めっきが用いられている電子部品では金めっき薄膜化の傾向が見られる。しかし、薄膜化により金ピンホールが増加し、耐食性が低下する問題がある。これは、下地金属が大気に露出することで発生するガルバニック腐食による。この対策として、金めっき後に封孔処理剤を塗布する方法が採用されるようになってきた。ところが、プリント配線板(以下 PWB と省略)では、ワイヤーボンディング実装やはんだボール実装の特性劣化が懸念されるため、封孔処理剤の使用は一般に検討されていない。このような技術的背景のもと、実装特性を劣化させることのない封孔処理剤を検討し、無電解金めっき皮膜表面に厚さ数 nm の緻密な単分子膜を形成する方法に着目した。

特定の官能基をもった有機分子が固体表面へ吸着し、単分

子層を形成することは以前から知られている^{1)~3)}。自発的かつ規則的に集積することから自己組織化単分子膜または自己集積化単分子膜(以下 SAM と省略)と呼ばれている。この SAM を利用し、新たな性能を付加させる試みや新技法の開発が、腐食防止^{4),5)}、パターンニング⁶⁾、化学センサー⁷⁾およびバイオミメティクス⁸⁾などの様々な分野で行われている。なかでも、*n*-アルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$)は金属に緻密に吸着し、高い配向性を持つ SAM となる⁹⁾。そのため、空気中の酸素や水、あるいは塩素などの腐食促進物質の浸入を防ぐことができ、耐食性の向上が期待できる¹⁰⁾。

本研究では、分子の秩序化が速いとされるアルキル鎖の炭素数が 15 以上である 1-octadecanethiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$) (以下 ODT と省略)を用いた¹¹⁾。無電解ニッケル-リンめっき皮膜を下地とした無電解金めっき皮膜(以下 Au/Ni-P と省略)を PWB の銅配線上に作製し、その上に ODT-SAM を形成した。その形成状態と耐食性との関係を検討した。また、ワイヤーボンディング性およびはんだボール接合信頼性に及ぼす ODT-

* E-mail : k-ono@yamato-tec.co.jp

SAM の影響を調べ、PWB への適用の可能性について検討した。

2. 実験方法

2. 1 評価基板の準備

評価基板の素材として、 $\phi 0.45$ mm のパッドおよび 52 mm $\times$ 8.75 mm のパッドなどを有する PWB を用いた。この PWB に、脱脂(ムラタ製, PAC-200)、ソフトエッチング(過硫酸ナトリウム, 硫酸)、酸処理(硫酸)およびパラジウム触媒付与(奥野製薬製, ICP アクセラ H)の工程で前処理を施した。その後、無電解ニッケルめっき浴(浴温 80 $^{\circ}$ C, リン含有率約 9%)によりニッケル-リン皮膜を約 5 μ m, 無電解置換型金めっき浴(浴温 90 $^{\circ}$ C)により金皮膜を約 0.05 μ m, さらに無電解還元型金めっき浴(浴温 70 $^{\circ}$ C)により金皮膜を約 0.35 μ m 成膜した。これを評価基板とした。

2. 2 SAM の形成方法

評価基板を窒素雰囲気中で所定濃度の ODT のエタノール溶液(以下 ODT 溶液と省略)に所定時間浸漬した。エタノールで十分に洗浄し、窒素ガスで乾燥した。条件の詳細は後述する。*n*-アルカンチオール(アルキル鎖長の影響を調べるため、各 5×10^{-3} mol/L の 1-butanethiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$) のエタノール溶液(以下 1-butanethiol 溶液と省略)および 1-decanethiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$)のエタノール溶液(以下 1-decanethiol 溶液と省略)についても比較として使用した。浸漬時間は 1~10000 秒、ODT 溶液の濃度は 5×10^{-5} ~ 2.5×10^{-2} mol/L とした。かくはんにはマグネティックスターラーを用い、無かくはん、350 rpm および 700 rpm の 3 条件とした。なお、1-butanethiol, 1-decanethiol および ODT は Aldrich 製試薬を使用した。

2. 3 市販の封孔処理剤

Au/Ni-P の耐食性および接合性に及ぼす ODT-SAM の影響を検討するため、比較として主にコンタクトコネクタ部品に用いられている市販の封孔処理剤を使用した。この封孔処理剤に、有機溶剤希釈タイプのテトラ製インヒビター A (以下 CI-A と省略)および水溶性タイプのケミカル電子製インヒビター B (以下 CI-B と省略)を用いた。CI-A 処理液は、溶媒にエチルシクロヘキサンを用い、濃度を 50 mL/L とした。CI-A 塗布基板は、評価基板を CI-A 処理液(浴温 25 $^{\circ}$ C)に 20 秒浸漬し、熱風により乾燥することで作製した。CI-B 処理液は、溶媒にイオン交換水を用い、濃度を 50 mL/L とした。CI-B 塗布基板は、評価基板を CI-B 処理液(浴温 55 $^{\circ}$ C)に 20 秒浸漬し、イオン交換水で洗浄後、熱風により乾燥することで作製した。

2. 4 SAM 形成状態の評価

SAM の形成状態は水の静的接触角(以下 接触角と省略)により評価した。*n*-アルカンチオールが吸着するにつれ、表面自由エネルギーが減少する。これに対応し水の接触角は上昇していく。*n*-アルカンチオールが緻密に吸着すると、それ以上の表面自由エネルギーの低下は起こらないため、接触角の上昇が停止する。そのため、SAM の形成状態を推測できる。接触角は、マイクロピペットで超純水を金めっき皮膜表面に 2.0 μ L 滴下後、30 秒以内にキーエンス製マイクロスコープ VHX-600 で水平方向から液滴を撮影し、 $\theta/2$ 法¹²⁾により算出した。

また、Au/Ni-P に及ぼす ODT-SAM の影響を確認するため、PerkinElmer 製 X 線光電子分光装置 PHI5600 (以下 XPS と省略)を用いて表面の元素を分析した。元素分析には、大気下、150 $^{\circ}$ C で 16 時間熱処理した SAM 未形成基板および ODT-SAM 形成基板を用いた。以下、熱処理とは大気下において 150 $^{\circ}$ C で 16 時間熱処理したことを示す。なお、ODT-SAM 形成基板は、 5×10^{-3} mol/L ODT 溶液に 100~1000 秒浸漬し作製した。

2. 5 耐食性の評価

耐食性は、中性塩水噴霧試験(以下 SST と省略)により評価した。SST は JIS H 8502 に準拠し、板橋理化工業製塩水噴霧試験機 SQ-800-ST を用いた。試験時間は 48 時間である。SST 後は表面をイオン交換水で洗浄し、腐食状態をマイクロスコープにより観察した。耐食性評価は腐食面積で検討し、表面の腐食面積が 3% 未満を A 評価、3% 以上 6% 未満を B 評価、6% 以上 10% 未満を C 評価、10% 以上を D 評価とした。

2. 6 接合性の評価

接合性は、ワイヤーボンディング性およびはんだボール接合信頼性により評価した。

ワイヤーボンディング性は、ワイヤープル強度およびワイヤー破断モードにより評価した。ワイヤーボンディングには、セミコンダクターマテリアルズ製 $\phi 25$ μ m 金ワイヤー(純度 99.99%)および West Bond Inc 製ワイヤーボンダー 454647E を用いた。プル強度測定には、レスカ製ワイヤープルテスター PTR-03S を用いた。また、ワイヤー破断部を実体顕微鏡により観察し、破断モードを評価した。評価モードは後述する。

はんだボール接合信頼性は、はんだボールシェア強度およびはんだボール破壊モードにより評価した。 $\phi 0.45$ mm のパッド部に千住金属工業製フラックス 523H を塗布し、 $\phi 0.50$ mm の千住金属工業製 Sn-3.5Ag-0.5Cu はんだボール M705 を配置した。その後、Malcom 製リフロー炉 SRC-1C を用い、ピーク温度 260 $^{\circ}$ C で溶融した。シェア強度測定には、Dage 製ボンドテスター PC2400 を用いた。また、はんだボール破断面を実体顕微鏡により観察し、破壊モードを評価した。破壊モードは、パッド面積に対するはんだボール内破壊の面積比率が 95% 以上を A モード、75% 以上 95% 未満を B モード、50% 以上 75% 未満を C モード、50% 未満を D モードとした。

接合性の評価には、2.1 で準備した SAM 未形成基板、2.2 で準備した ODT-SAM 形成基板および 2.3 で準備した封孔処理剤塗布基板を用いた。さらに実装工程における熱履歴を考慮し、各処理後に熱処理した基板も用いた。ここで使用した ODT-SAM 形成基板は、 5×10^{-3} mol/L ODT 溶液に 300 秒浸漬することで作製した。

3. 結果および考察

3. 1 SAM 形成条件および耐食性評価

図 1 に、各 5×10^{-3} mol/L の 1-butanethiol 溶液、1-decanethiol 溶液および ODT 溶液に浸漬した評価基板の浸漬時間に対する接触角の依存性を示す。ODT 溶液へ浸漬した評価基板では、1-butanethiol 溶液および 1-decanethiol 溶液へ浸漬するよりも

接触角の増加が速いことが認められた。金(111)面への *n*-アルカンチオール SAM 形成には、アルキル鎖間に働くファンデルワールス力が影響し、アルキル鎖が長いほど SAM 形成速度が速い¹¹⁾。これは、本実験結果と一致する。これより、結晶配向性の均一ではない無電解金めっき皮膜への SAM 形成においても¹³⁾、ファンデルワールス力が影響していると考えられる。また、接触角の推移は、いずれもシグモイド型を示した。接触角の上昇は、前述の通り *n*-アルカンチオールが金めっき皮膜に吸着し、表面自由エネルギーが低下するために起こる。吸着量が増加すれば、表面自由エネルギーが低下し接触角が上昇するが、金めっき皮膜が *n*-アルカンチオールで覆われれば、接触角の上昇が停止する。しかし、吸着量だけでは 10 秒から 100 秒の接触角の急激な再上昇が説明できない。吸着初期は、*n*-アルカンチオールが金めっき皮膜面に対して平行に吸着していると考えられている^{11),14),15)}。吸着が進むと *n*-アルカンチオールが再配向し、高密度に集積した相へ転移する。浸漬時間の増大にともない高密度相の面積が拡大する¹⁴⁾。吸着初期の表面は、*n*-アルカンチオール分子が金めっき皮膜面に対して平行に吸着していることから、メチレン基の占める割合が大きい。*n*-アルカンチオール分子が Au (111) 面に緻密に吸着した場合、アルキル鎖が約 27° 傾いて吸着しているとされ¹⁰⁾、メチル基が表面を占める。メチル基の表面自由エネルギーはメチレン基よりも低いため、再配向により表面のメチル基の割合が増加すると、表面自由エネルギーがさらに低下する。そのため、接触角の急激な再上昇が生じたと考えられる。ODT においては、100 秒浸漬することで接触角が 107° になり、その後ほぼ一定値を示した。これより、100 秒の浸漬により ODT-SAM の形成が完了したと考えられる。

図 2 に、各 5×10^{-3} mol/L の 1-butanethiol 溶液、1-decanethiol 溶液および ODT 溶液に浸漬した評価基板の浸漬時間に対する耐食性評価結果を SST 後の外観写真とともに示す。同図中には比較として SAM 未形成基板、CI-A 塗布基板および CI-B 塗布基板の結果も示す。なお、図 2 の SST 後外観写真に見られる黒色部は、銅およびニッケルの腐食である。市販

の封孔処理剤の腐食面積は、CI-A で 1% (A 評価)、CI-B で 3% (B 評価)であった。これより、腐食面積が 3% 未満である A 評価であれば実用に耐えらると思えられる。各 *n*-アルカンチオール溶液へ浸漬させた評価基板は、浸漬時間の増大により耐食性が向上した。これは、SAM の形成状態が耐食性に影響を及ぼすことを意味する。ODT では、耐食性が A 評価になるために 300 秒の浸漬時間が必要であった。それに対し、1-butanethiol および 1-decanethiol では、1000 秒の浸漬時間が必要であった。以上の結果より、今回用いた *n*-アルカンチオールの中では、比較的短時間で耐食性の向上が認められる ODT が実用化に適していると判断した。

図 3 に、 $5 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ mol/L ODT 溶液に浸漬した評価基板の浸漬時間に対する接触角の依存性を示す。ODT 濃度が 5×10^{-4} mol/L 以上では、接触角の増加は同様の傾向を示したが、 5×10^{-5} mol/L では、接触角の増加速度が遅かった。しかし、300 秒の浸漬時間で 106° に達し、他条件との接触角の差異がなくなった。これより 5×10^{-5} mol/L では、濃度が ODT-SAM 形成の律速であると考えられる。

図 4 に、 $5 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ mol/L ODT 溶液に浸漬した評価基板の浸漬時間に対する耐食性評価結果を SST 後の外観写真とともに示す。 5×10^{-4} mol/L 以上の ODT 溶液に 300 秒

	Untreated	CI-A	CI-B
	Corrosion
Immersion time	10 s	100 s	300 s	1000 s
5×10^{-3} mol/L 1-butanethiol
5×10^{-3} mol/L 1-decanethiol
5×10^{-3} mol/L ODT

Fig. 2 Surface images and evaluation of corrosion resistance for 1-butanethiol, 1-decanethiol, and ODT samples after salt spray test for 48 h.

Fig. 1 Contact angle vs. immersion time for 5×10^{-3} mol/L ethanolic solutions containing 1-butanethiol, 1-decanethiol, and ODT on Au/Ni-P substrates.

Fig. 3 Contact angle vs. immersion time for different concentrations of ODT on Au/Ni-P substrates.

浸漬することでA評価となった。この結果より、短時間での耐食性の向上にはODT濃度が 5×10^{-4} mol/L以上必要であることがわかった。

図5に、かくはん速度の異なる 5×10^{-3} mol/L ODT溶液に浸漬した評価基板の浸漬時間に対する接触角の依存性を示す。いずれのかくはん速度においても接触角は同様の傾向を示した。かくはん速度の異なる 5×10^{-3} mol/L ODT溶液に浸漬した評価基板における耐食性を評価した。いずれのかくはん速度においても300秒の浸漬時間でA評価となった。したがって、ODT-SAMの形成にかくはん速度は関係がないことがわかった。

3. 2 Au/Ni-P への ODT-SAM 形成による腐食抑制機構

3.1で述べたように、 5×10^{-3} mol/L ODT溶液へ浸漬させた評価基板において、浸漬時間が100秒以降では接触角が一定値を示したことから、ODTの吸着密度が100秒で最大になったと考えられた。しかし、耐食性の評価においてB評価であり、腐食抑制効果は小さかった。この現象を解明するため、XPSにより表面の元素を分析した。

図6に、SAM未形成基板および 5×10^{-3} mol/L ODT溶液に1000秒間浸漬した評価基板における熱処理前後の金めっき皮膜表面のXPS測定結果を示す。熱処理後の基板では、熱処理前で検出限界以下であったニッケルの存在が認められ

た。これより、熱処理後に検出されたニッケルは、金ピンホールを介して拡散した下地ニッケルであると考えられる。ODT-SAM形成基板は、熱処理によりC1sおよびS2pの強度は低下し、酸素の存在が認められた。SAM未形成基板は、熱処理後にC1sの強度が増加した。以上の結果より、熱処理することでニッケルの酸化、ODT-SAMの脱離および金めっき皮膜表面の汚染が発生したと考えられる。

図7に、 5×10^{-3} mol/L ODT溶液浸漬後に熱処理した評価基板における金めっき皮膜表面のニッケル濃度(質量百分率)のXPS測定結果を示す。SAM未形成基板および 5×10^{-3} mol/L ODT溶液に100秒浸漬した評価基板の金めっき皮膜表面では、4.2%のニッケルが検出された。一方、300秒および1000秒浸漬した評価基板では、それぞれ2.0%、1.2%であった。浸漬時間の増大によりニッケルの拡散が抑制された。*n*-アルカンチオールSAMはニッケル表面にも形成する¹⁶⁾。これより、ニッケルの拡散は金ピンホール内に露出したニッケル表面にODT-SAMが形成したことにより抑制されたと考えられる。また、SSTにおける腐食は金ピンホール内に露出したニッケル表面で発生する。浸漬時間100秒では、ニッケルの拡散が抑制されていないことから、ニッケル表面へのODT-SAM形成が不十分であると推測できる。そのため、腐食促進物質のニッケルへの接触が防止できず、耐食性がB評価であったと考えられる。

3. 3 接合性へ及ぼす ODT-SAM の影響

図8に、ODT-SAM形成基板および封孔処理剤塗布基板に

Immersion time	10 s	100 s	300 s	1000 s
5×10^{-5} mol/L ODT	C	B	C	B
5×10^{-4} mol/L ODT	D	B	A	A
5×10^{-3} mol/L ODT	B	B	A	A
2.5×10^{-2} mol/L ODT	D	B	A	A

Fig. 4 Surface images and evaluation of corrosion resistance for ODT samples at different concentrations after salt spray test for 48 h.

Fig. 5 Contact angle vs. immersion time for 5×10^{-3} mol/L ODT ethanolic solutions at various agitation speeds.

Fig. 6 XPS spectra for ODT-SAM and untreated substrates before and after heat treatment at 150 °C for 16 h.

おける熱処理前後のワイヤプル強度およびワイヤ破断モードの結果を示す。同図中には破断モードの判定基準も示す。Cモードは、金ワイヤ間での破断であり、最も良好なモードである。熱処理前の封孔処理塗布基板のプル強度は、SAM未形成基板と比較し、CI-AおよびCI-Bでそれぞれ22%および15%と低かった。一方、ODT-SAM形成基板では、SAM未形成基板との顕著な差異は認められなかった。熱処理前のCI-A塗布基板では、Eモードの発生率が10%であった。このEモードは、金ワイヤと金めっき皮膜間での剥

離であった。このプル強度の低下やEモードの発生は、金めっき皮膜表面の封孔処理剤がワイヤ接合を阻害したためと考えられる。熱処理後においては、CI-A塗布基板で大幅なプル強度の低下が認められ、すべてがEモードであった。これは、CI-Aの酸化により接合の阻害がさらに増長されたためと考えられる。一方、SAM未形成基板およびODT-SAM形成基板では、熱処理前のプル強度よりもそれぞれ19%および12%の低下が認められた。この強度低下は、金めっき皮膜表面に拡散した下地ニッケルが接合を阻害したためと考えられる(図7)¹⁷⁾。以上の結果より、ODT-SAMを形成した基板がSAM未形成基板と同様の挙動を示したため、ODT-SAMがワイヤボンディング性に影響を及ぼさないことがわかった。

図9に、ODT-SAM形成基板および封孔処理剤塗布基板における熱処理前後のはんだボールシヤ強度およびはんだボール破壊モードの結果を示す。破壊モードにおいては、はんだボール内破壊の面積比率が高いAモードほど良好な接合である。シヤ強度では、各条件において顕著な差異は認められなかった。熱処理前の破壊モードは、ODT-SAM形成基板でAモードが90%、Bモードが10%であり、各条件の中で最も良好な結果を示した。CI-AおよびCI-Bの破壊モードは、SAM未形成基板とほぼ同様であった。熱処理後は、いずれの条件においてもはんだボール-ニッケル界面での破壊が増加した。はんだボール接合信頼性の低下は、金めっき皮膜の厚さや下地Ni-P皮膜の腐食が原因であることが知られている^{17),18)}。本実験では同条件のめっき皮膜を使用した。そのため、熱処理後の信頼性低下は上記原因だけでは説明ができない。耐食性がA評価であったODT-SAM形成基板とCI-A塗布基板では、熱処理後においてSAM未形成基板よりもAモードが20%~30%多かった。これは、金ピンホルの封止状態がはんだボール接合信頼性に関係するためと考えられる。これより、はんだボール接合信頼性に金ピンホル内のニッケルの酸化や、金めっき皮膜表面に拡散したニッケルの酸化が影響を及ぼすと考えられる。以上の結果より、ODT-SAMをAu/Ni-Pに形成することで、はんだボール接合信頼性を向上できることがわかった。

Fig. 7 XPS spectra (Ni 2p_{3/2}) for ODT-SAM substrates before and after heat treatment at 150 °C for 16 h, and untreated substrates.

Fig. 8 Comparison of wire pull strength before and after heat treatment at 150 °C for 16 h, and at various peeling mode rates.

Fig. 9 Comparison of solder-ball shear strength before and after heat treatment at 150 °C for 16 h, and at various failure mode rates.

4. 結 言

ODT-SAM の PWB への適用可能性を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) Au/Ni-P を成膜した PWB を 5×10^{-4} mol/L 以上の ODT 溶液に 300 秒以上浸漬することで、Au/Ni-P の耐食性を市販の封孔処理剤塗布と同等以上にまで向上できた。
- (2) ODT-SAM の形成により、下地ニッケルの金表面への拡散を抑制できることがわかった。
- (3) 浸漬時間が 300 秒の ODT-SAM 形成基板において、ODT-SAM がワイヤーボンディング性に影響を与えないことがわかった。また、ODT-SAM の形成により、はんだボール接合信頼性が向上した。

以上より、ODT-SAM は PWB に用いられる Au/Ni-P の封孔処理剤として有効であることを明らかにした。

(Received January 16, 2012 ; Accepted May 7, 2012)

文 献

- 1) W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman ; *J. Colloid Sci.*, **1**, 513 (1946).
- 2) L. O. Brockway, J. Karle ; *J. Colloid Sci.*, **2**, 277 (1947).
- 3) R. G. Nuzzo, D. L. Allara ; *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983).
- 4) Y. Yamamoto, H. Nishihara, K. Aramaki ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 436 (1993).
- 5) F. P. Zamborini, R. M. Crooks ; *Langmuir*, **14**, 3279 (1998).
- 6) Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides ; *Chem. Rev.*, **99**, 1823 (1999).
- 7) I. Rubinstein, S. Steinberg, Y. Tor, A. Shanzer, J. Sagiv ; *Nature*, **337**, 216 (1989).
- 8) J. Aizenberg, D. A. Muller, J. L. Grazul, D. R. Hamann ; *Science*, **299**, 1205 (2003).
- 9) L. Strong, G. M. Whitesides ; *Langmuir*, **4**, 546 (1988).
- 10) K. Aramaki ; *Zairyo-to-kankyo*, **51**, 136 (2002).
- 11) T. Matsuura, Y. Shimoyama ; *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **23**, 475 (2002).
- 12) K. Fukuyama ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **60**, 21 (2009).
- 13) Z. Hou, N. L. Abbott, P. Stroeve ; *Langmuir*, **14**, 3287 (1998).
- 14) G. E. Poirier, E. D. Pylant ; *Science*, **272**, 1145 (1996).
- 15) H. Nozoye ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **72**, 1239 (2003).
- 16) Z. Mekhalif, J. Riga, J.-J. Pireaux, J. Delhalle ; *Langmuir*, **13**, 2285 (1997).
- 17) K. Hasegawa, A. Takahashi, T. Noudou, A. Nakaso. ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 616 (2006).
- 18) S. Suzuki, T. Otaka, H. Sugimoto, T. Omori ; *Hitachi Cable Review*, **20**, 63 (2001).