

東京科学大・物質理工 安藤 慎治

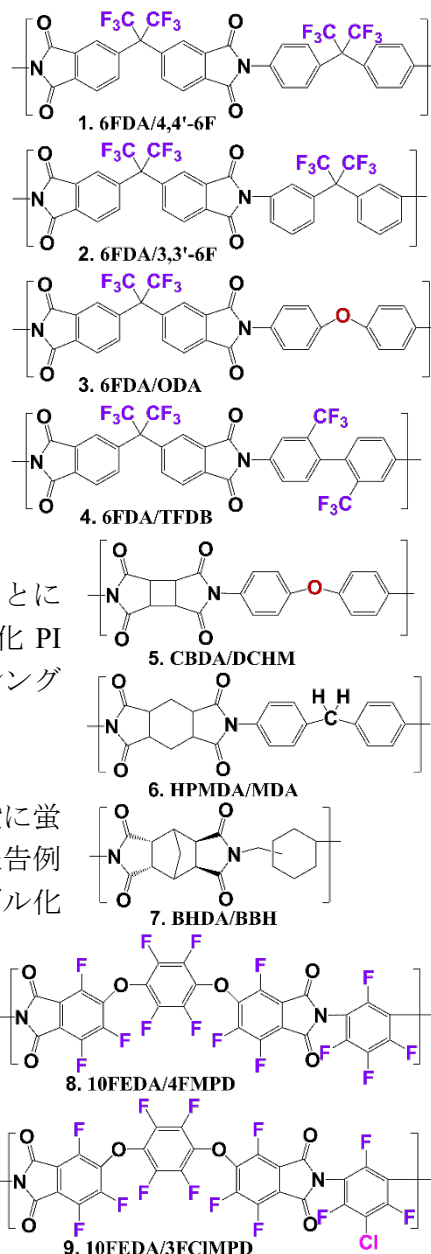
はじめに、含フッ素ポリイミド (FPI) は、ポリイミド (PI) 本来の ①高耐熱性 (ガラス転移温度 (T_g) $>300^\circ\text{C}$ 、熱分解(5%重量減少)温度 $>400^\circ\text{C}$) に加え、②低吸水性、③撥水・撥油性、④低誘電率・低誘電正接、⑤光透過性、⑥低屈折率・複屈折制御性、⑦溶剤溶解性、⑧可撓性・柔軟性、⑨生体適合性、⑩微細加工性、⑪難燃性・環境安定性などの優れた特性を有することから、これまで多方面での研究が行われてきた。一方、フッ素化は T_g 、耐溶剤性、機械的強度、接着性を低下させる場合があり、また相対的に安価な脂環式原料を用いた半芳香族ポリイミドでも同等の物性が発現できる場合があることから、フッ素原子の本来の特性を活かした分子設計・材料設計が必要となる^{1,2}。本論では、ポリイミドの構造－物性相関の解明と含フッ素ポリイミドの光・電子・熱機能化について、著者らの研究を中心に概説する。

I) 光透過性制御 (可視域・近赤外域)

汎用の PI フィルムは、光透過性を有しつつも黄褐色～茶褐色の強い色調を呈する。これは PI の分子鎖が電子吸引性の酸無水物部分と電子供与性のジアミン部分の繰り返し構造からなり、分子内・分子間の電荷移動 (CT) 吸収が可視域に現れることに起因する。そのため PI の光透過性を改善するには、CT を抑制する含フッ素または脂環構造を含む酸無水物/ジアミンの使用が有効である。初期に開発された透明性 PI は 6FDA を用いた FPI (1-4) であり³⁻⁶、**3** と **4** の共重合比をわずかに変えて屈折率を制御した PI が光導波路材料として優れた光通信波長域 ($0.85\sim1.65\ \mu\text{m}$) での高透明性と低複屈折性を示した⁷⁻¹⁰。その後、脂環式構造を含む無色透明 PI 群 (**5-7**)^{11,12} が開発され、フレキシブルディスプレイ基板や透明 FPC、微小レンズ用途へ展開されつつある。また、分子内の水素を全てフッ素に置換することにより光通信波長域での光透過性を飛躍的に高めた全フッ素化 PI (**8**)^{13,14} と屈折率をわずかに高めた **9** が開発され、併せてシングルモード光導波路・光回路部品向けに実用化されている。

II) 蛍光特性制御

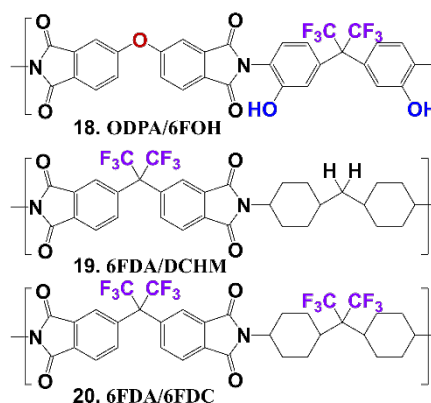
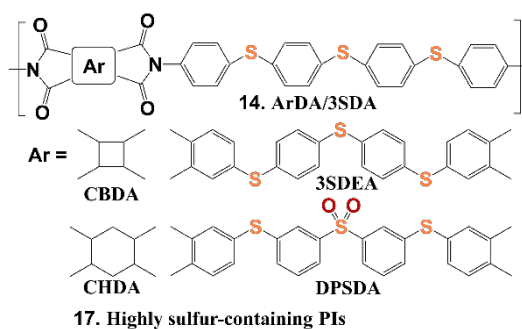
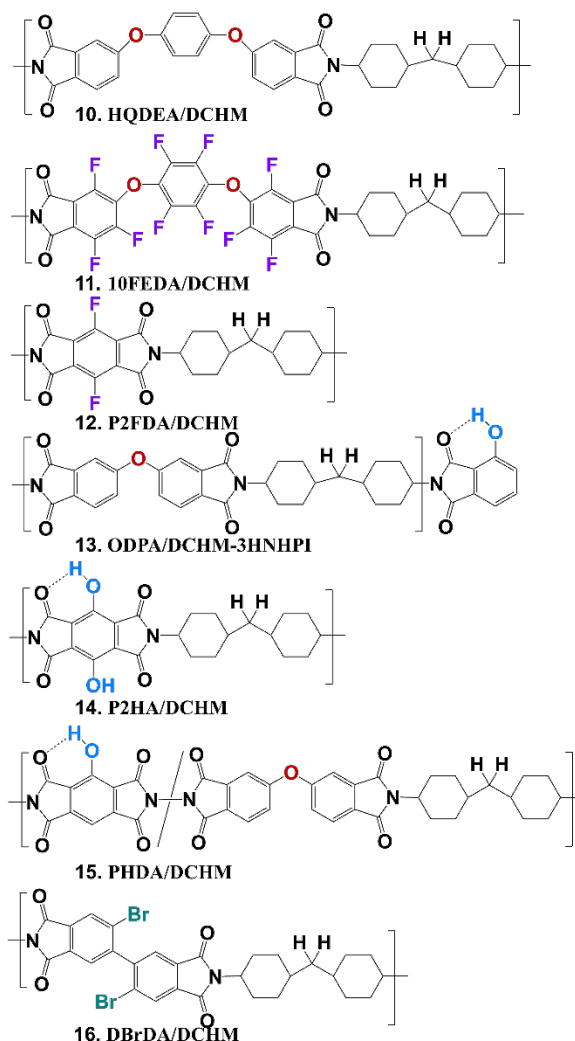
全芳香族 PI の最低励起状態は $\text{CT}(\pi-\pi^*)$ であるため、一般に蛍光性を示さず、蛍光性色素を主鎖や側鎖に導入した PI の報告例はあるものの、発光の量子収率は低かった。そこで、モデル化合物の光学測定と量子化学 (TD-DFT) 計算に基づいて PI の励起状態を再検討し、最低励起状態が酸無水物部の局所励起 ($\text{LE}(\pi-\pi^*)$) となる **10** が紫外線励起により明るい青色蛍光性を示すことを明らかにした^{15,16}。また、その蛍光波長が酸無水物の電子親和力で決まることから、全フッ素化酸無水物を用いることで、緑色発光や赤橙色発光を示す PI 群 (**11,12**)^{17,18} を見出した。次いで、分子内水素結合を有する *N*-アルキル-3-ヒドロキシフタルイミ



ドが励起状態プロトン移動(ESIPT)にともなう高効率の緑色蛍光を示すことを見出し¹⁹, これを青色発光 PI の末端に導入することで青～水色～緑色蛍光を示す PI (13)を開発し, また ESIPT 構造を主鎖に有する酸無水物を合成して赤色蛍光 PI (14)を開発した²⁰. 現在, 赤色蛍光の改良型 PI^{21,22} と青色蛍光性 PI との共重合体 (15)が太陽光の紫外(UV)光のみを吸収して赤色発光を示す波長変換膜材料として期待されている. この PI は主鎖部が吸収した UV 光を赤色発光部に高効率でエネルギー移動させる機能を有しており, 発光効率は 20%を超える. また主鎖骨格に臭素(Br)原子を導入することにより励起一重項から三重項への項間交差を促進させるとともに²³, 立体障害の導入で無色透明性を示す燐光発光性 PI (16)を開発した²⁴. また, 重ハロゲンを含まない半芳香族 PI が低温 (<180 K) で明確な燐光発光を示すこと²⁵ や PMMA 中に分散した PI のモデル化合物が分単位の誘導時間の後に燐光発光(PIDL)を示す新しい現象を明らかにし, それらの光物理過程を解析した²⁶. これらの PI は高圧印加 (～10 万気圧) により極めて興味深い発光挙動を示すが²⁷⁻³⁰, 特に臭素含有 PI では 1 万気圧の印加により燐光発光が増強される現象を示す.

III) 屈折率制御

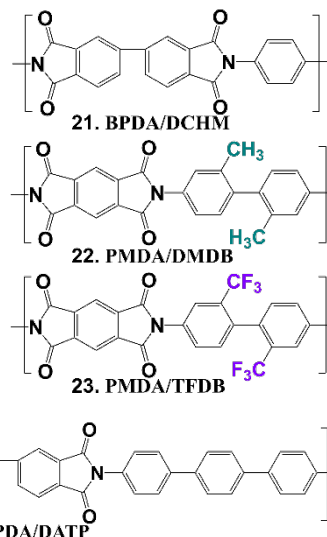
イメージセンサーの表面被覆と集光 (レンズ) 機能を有する高屈折率ポリマーには, 可視域での高透明性と高屈折率($n>1.8$)に加え, ハンダ・リフローに耐える熱的安定性(>280℃)と低い複屈折(Δn)が要求される. 耐熱性と高屈折率の点から含硫黄 PI が有力な候補となるが, チオエーテル(-S-)結合は高温で着色を起こしやすい. 上田らとわれわれは基本骨格の硫黄含量を 30 wt%以上に高めつつ, スルホニル(-SO₂-)や脂環式酸無水物と組み合わせることで, 光透過性が高く複屈折の小さな PI 群(17)を開発した³¹⁻³⁴. 特に, CHDA/3SDA と酸化チタンナノ粒子(TiO₂-NP)とのハイブリッド化により高屈折率($n=1.81$)と微細加工性を同時に達成した³⁵. 加えて, 屈折率は低いものの側鎖の-OH 基と TiO₂-NP との高親和性によりその含有量を高めて高屈折率を達成したFPIマトリクス(18)が報告されている³⁶. 一方, 低屈折率ポリマーは反射防止膜用途に重要であり, フッ素と脂環式構造の組み合わせで達成される(19,20)³⁷.



ここで、6FDC は 4,4'-6F ジアミンの水素添加により得られており、 $n < 1.5$ の屈折率が得られる。また、**21** の前駆体に ZnO の前駆体である $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、**19** の前駆体に MgF_2 の前駆体である $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ を溶解させ、それぞれ熱イミド化過程で ZnO や MgF_2 ナノ粒子を析出させることで、高屈折率 ($n=1.63$) または低屈折率 ($n=1.47$)³⁸ を示す PI が得られている。

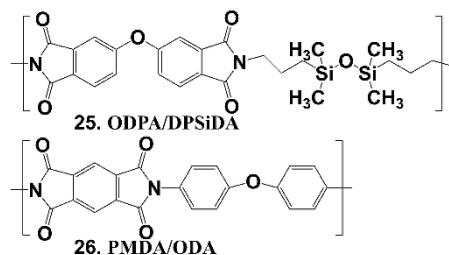
IV) 複屈折制御

光導波路や微小レンズなどの光学用途には屈折率の等方性(低複屈折)が要求されるが、一方、偏光変換(波長板)や光路変換(ビームスプリッタ)には、高透明性ととも高複屈折を示す光学ポリマーが期待される。分子鎖が配向した際に大きな複屈折(Δn)を示すポリマーとして、剛直構造を有する **21, 22** が知られているが³⁹、これらの薄膜は黄褐色のため光学用途には適さない。そこで、着色がほとんど見られない **23** の前駆体(ポリアミド酸)を金枠に固定し自発延伸させることにより、薄膜 PI 光波長板が製造されており⁴⁰⁻⁴⁵、平板型光導波回路の偏波依存性解消に広く用いられている。なお、われわれが測定した PI 薄膜の Δn としては **24** の 0.29 (633 nm) が最高であるが、この PI も茶褐色を呈している。現在、**23** の前駆体にアルキル鎖を導入してリオトロピック液晶性を発現させ、この液晶状態でズリ延伸をかけることで極めて大きな複屈折を示す PI 膜が作製可能である⁴⁶。



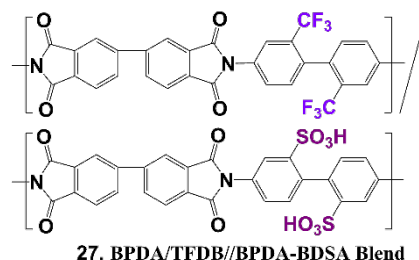
V) 熱光学係数制御

屈折率の温度依存性は熱光学(TO)係数と呼ばれ、TO 光スイッチや石英系光導波回路の温度補償に用いられる。高分子の TO 係数は屈折率と体積膨張係数でほぼ決まることから、ガラス転移点(T_g)の前後で大きく変化する。主鎖にシロキサン構造を有する PI (**25**)は T_g が 60°C 付近まで低下するため、室温での TO 係数 (-120 ppm/K) が T_g 以上で -350 ppm/K まで増加する^{47,48}。加えて、複屈折にも温度依存性が存在することから⁴⁹⁻⁵¹、TO 効果を応用したポリマー光部品は偏光依存性が生じやすい。しかしゾル・ゲル反応を使ったナノシリカ複合材料とすることで光透過性を低下させずに TO 効果の抑制が可能である⁵²。薄膜 PI 光波長板の特性も温度依存性を示すが、光学遅延 ($\Delta n \cdot d$) の温度変化は **23** が正、**26** が負であることから、これらの共重合比を制御することにより、温度無依存の光波長板が製造可能となっている。また TO 効果は後述の PI の体積膨張挙動と極めて密接な関係にある。



VI) 偏光特性制御

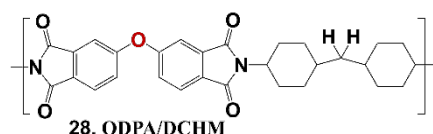
フッ素系 PI (F 系) とイオウ系 PI (S 系) のポリアミド酸溶液を混合して製膜・乾燥すると(**27**)、自発的なマイクロ相分離による海島構造が形成される。この溶液に予め硝酸銀を溶解しておく、 Ag^+ イオンが島成分 (S 系) に選択的に取り込まれ、この薄膜を一軸延伸しながら約 400°C で熱処理すると銀のナノロッド(30~50 nm 径, 300~500 nm 長) が系内に長軸を延伸方向に向けて析出する。この薄膜はナノ銀の特性吸収により光通信波長域で 25 dB 以上の消光比を持つ柔軟な偏光板となり、光アイソレータなどに利用可能である⁵³⁻⁵⁵。また、高い透明性と大きな Δn (> 0.2) を示す PI 薄膜は偏光ビーム



スプリッター等に適用が可能であり、柔軟な複屈折材料として有用である。

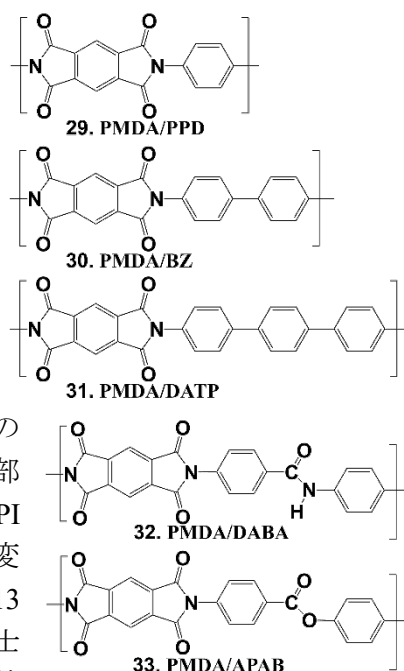
VII) 光散乱特性制御

II)で述べた高蛍光性 PI 薄膜 (フィルム)では、内部で発生した蛍光が空気との界面で全反射し、薄膜内を導波するため蛍光の取り出し効率が低下しやすい。そこで、青色蛍光性 PI (**10,28**)や緑色蛍光性 PI (**11**)の前駆体溶液に電界紡糸 (エレクトロスピンニング) 法を適用し、直径 500~800 nm のナノファイバ積層不織布を作製した。この不織布に紫外光を照射すると、PI ナノファイバ中で発生した蛍光が細い径路中を導波できないため、広い角度で散乱し、膜前面での蛍光取り出し効率が通常の PI 薄膜に比べ大幅に向上する。さらにナノファイバ中の PI 分子鎖は凝集が疎なため、蛍光量子収率も約 1.5 倍に向上し、蛍光発光体としての新たな可能性を示した。



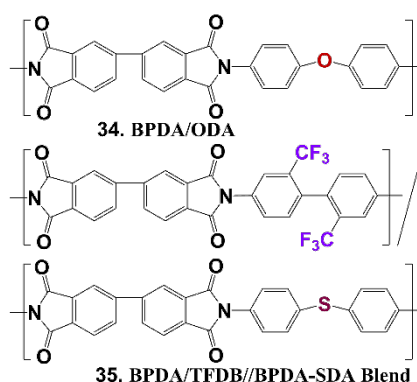
VIII) 線膨張率・体積膨張率制御

多層銅張積層板やフレキシブルディスプレイ基板用途の PI には、20 ppm/K 以下の低線膨張率 (低 CTE) が要求される。PI 薄膜の CTE は分子鎖の剛直性と面内配向性に強く依存し、直線性の高い **21-23** の薄膜は $-6 \sim +5$ ppm/K の低 CTE を示す^{7,56,57}。特にかさ高い側鎖 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$) を有する PI は分子鎖が伸びきり、かつ鎖間の熱膨張が大きい負の CTE を示す。これまで多くの低 CTE PI が長谷川ら (東邦大) により開発されている。一方、低 CTE を超えて低体積膨張 (低 CVE) が求められており、我々は測定法の開発から始め、低 CVE PI の開発を行ってきた⁵⁶⁻⁵⁸。CVE は分子鎖の凝集状態と非晶部の β 緩和温度 (T_β) に依存し、側鎖を持たず、結晶性または秩序部の凝集性が高く、かつ PMDA 系に比べ T_β の高い sBPDA 系 PI が小さな CVE を示す。また、高結晶性 PI 微粒子の温度可変 WAXD 測定から、**29-31** は剛直な構造ながら、CVE は $104 < 113 < 134$ ppm/K と増加した^{59,60}。これはジアミン部フェニル環同士の非平面性と局所運動の多様性を反映している。また、分子鎖の直線性や凝集状態だけでなく、分子間の相互作用も CVE を抑制する効果があるが、アミド基間で水素結合を形成する **32** と形成しない **33** の CVE に顕著な違いは見られない。



IX) 熱伝導率制御

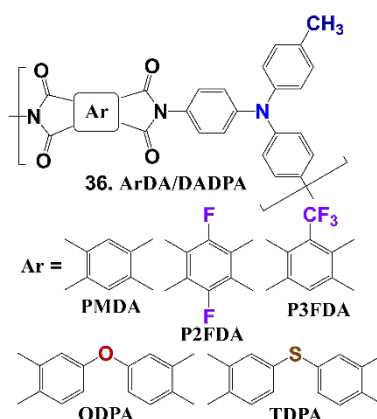
半導体分野やパワーエレクトロニクス分野において、金属やセラミックスからなる発熱・放熱部品間の絶縁接着用 PI 材料の熱伝導性の向上が急務となっている。高分子の化学構造と熱伝導性の相関は明らかでないことから、21 種の PI 薄膜の膜厚方向の熱拡散率 ($a_\perp$) を系統的に調査し、それらの $a_\perp$ が ①化学構造の直線性・剛直性、②分子鎖の配向状態、③分子鎖の凝集状態に強く依存することを明らかにした⁶¹。また、PI 薄膜の異方的な屈折率から求められる Vuks のパラメータが $a_\perp$ を予測する優れた指標であることを見出し、**34** が高い $a_\perp$ を示すことを理論的にも裏付けた。一方、VI)と同様の手法によりマイクロ相分離させた S 系/F 系の PI ブレンド(**35**)の一相に、銀ナノ粒



子(S相)⁶², ZnO(F相)⁶³やMgO(F相)⁶⁴を選択的に析出または包含させることにより, 膜厚方向に熱伝導路が貫通した”垂直二重パーコレーション(VDP)構造”が形成され, 均一分散の場合に比べて熱伝導率が飛躍的に増大することを見出した. この手法は, 極性の異なるほとんどの相分離ポリマー群に適用可能であり, 少ないフィラー量で高い熱伝導性を維持し, かつ薄膜の機械的特性を向上させる優れた方法である. また, 面内配向性の強い **21** に平板状の六方晶窒化ホウ素(hBN)を分散させると hBN が自発的な面内配向性を発現し, 両者の相乗効果により膜面内で 20 W/mK を超える面内熱伝導率を示す⁶⁵⁻⁶⁷.

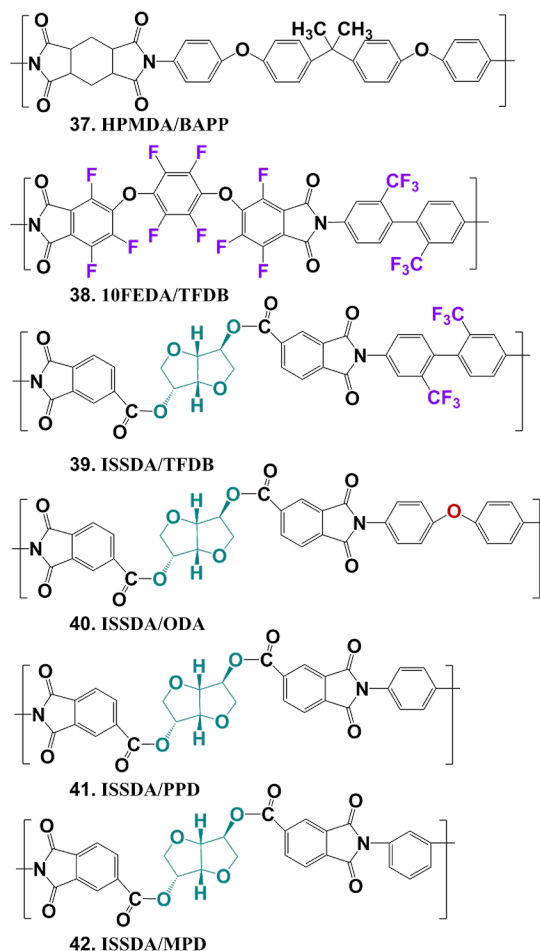
X) 光電流特性制御

光電導性とは, 光の照射によって薄膜の電気伝導性が飛躍的に増大する性質で, 感光体材料や光センサに応用される. ホール輸送性のトリフェニルアミン骨格を主鎖に有する PI は光電導性を示すことから, 光メモリー材料としての応用が期待されている. **36** に示す PI 群の光電導スペクトルは, 光吸収スペクトルに現れる電荷移動(CT)吸収帯と良い一致を示し, 短波長(380~500 nm)の励起では BPDA 系が, 長波長(500~700 nm)の励起では PMDA 系が高い光電導性を示した. また光電流の大きさは ODPA<TDPA<BDPA<PMDA の順に増大し, 酸二無水物の電子親和力, すなわち PI の LUMO の順列に一致する⁶⁸⁻⁷⁰. これは PI 内で働く CT 相互作用の増大に起因している.

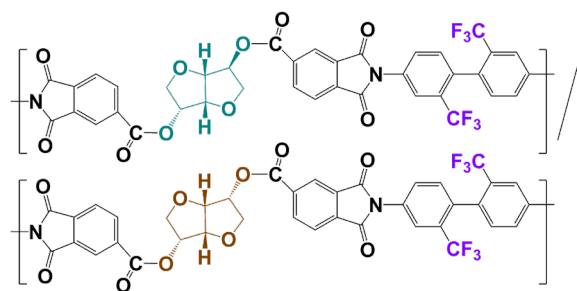


XI) 誘電特性制御

第 5~6 世代 (5~6G) の次世代無線通信デバイスでは, 耐熱性低誘電材料としてポリイミド (PI) の利用が期待されており, 高周波数帯における PI の誘電率 (D_k)・誘電正接 (D_f) に関する研究が活発化している^{71,72}. しかし PI の分子構造と誘電物性の相関は, 詳細には解明されていない. さらに高周波数帯での PI の D_k , D_f は, 測定環境の相対湿度 (RH) に極めて敏感であることが明らかとなっている. そこで, 既存 PI 群 (**3**, **4**, **8**, **21**, **23**, **26**, **34**) に加え, 市販の半芳香族 PI (**37**), 高フッ素化 FPI (**38**), イソヘキシド由来のバイオベース PI 群 (**39-43**)^{73,74} の周波数 10 GHz における D_k , D_f を測定し, PI の分子構造や立体構造と屈折率及び誘電物性との相関を解明した⁷⁵. また PI の D_k , D_f における RH 依存性を調査し, PI-水分子間の相互作用に基づきその機構を考察した. PI の D_k は双極子分極 (P_d) と電子分極 (P_e) に, また D_f は P_d と相関するが, D_k と面内屈折率 (n_{TE}) から推算される $P_{d,TE}$ に対し, D_f が直線的に増加することを見いだした. また, 10FEDA, 6FDA, TFDB を含む高フッ素化 PI では P_d の寄与が小さく, D_k , D_f ともに小さな値を示した. D_k , D_f の RH 依存性に着目すると, どの PI も RH の増加に伴い D_k , D_f が直線的に



増加したことから、PI の 10 GHz における誘電特性は、測定環境中の水分の影響を強く受けることが定量的に示された。ここで、PI 中のイミド基は水分子と水素結合することに加え、水の D_f は室温付近で協同運動に起因するピークを 10-20 GHz に示すことより、PI の高周波誘電物性の RH 依存性は、主として PI-水分子間の相互作用に起因し、高湿度条件下では PI 膜への



43. ISSDA/TFDB-co-ISMDA/TFDB

水分子の収着 (吸着・吸収) により PI 膜の D_k , D_f が顕著に増大したと考えられる。ここで、 D_k , D_f の RH 依存直線の傾き ($h_{Dk} = dD_k/d(RH)$, $h_{Df} = dD_f/d(RH)$) が直線的な相関 ($R^2 = 0.994$) を示すことが判明した。8, 38 に代表される高フッ素化 PI では、フッ素基の疎水性により PI 膜への水分子の収着が阻害されることに起因して、湿度の影響を受けにくく、 D_k , D_f とともに RH 依存性 (h_{Df} , h_{Dk}) が大きく低減したと考えられる。一方、吸水性が相対的に高い 38 や自由体積分率の高い 42 などの PI は RH 依存性が大きいことから、 D_k , D_f の湿度に対する感受性は PI の分子構造 (極性基・フッ素基の分率と双極子能率) と分子鎖の凝集状態に関係することが示唆された。つい最近、我々は EM ラボ(株)と共同で、ファブリ・ペロー共振器を用いて 25~330 GHz において 11 種類のポリイミドの誘電分散をスペクトルとして系統的に計測した⁷⁶。その結果、周波数増加につれて、全てのポリイミドにおいて D_k が連続的に低下しながら、近赤外領域での屈折率の 2 乗に近づくことに加え、 D_f は一貫して上昇することが確認された。双極子分極に起因する D_f の増加率は極性基の重量分率と負の相関を示し、またジアミン部分に $-CF_3$ 基を含むポリイミドは、周波数増加とともに D_f の顕著な上昇を示すことから、サブ THz 領域に特徴的な緩和運動の存在が示唆された。また、全フッ素化ポリイミド 8 が、顕著に低い誘電率と小さな誘電正接を示し、かつ両者の周波数依存性が極めて小さいことが実証された。

おわりに。筆者が「ポリイミドの構造・物性相関と機能化研究」を始めて 30 年以上が経過した。PI は今も熱的・機械的・化学的・電氣的そして光学的性質のほとんどにおいて高性能プラスチックの雄であり、総合的な特性において PI に匹敵するエンブレは存在しない。加えて PI の利点は、何と言っても酸無水物とジアミンの組合せによって、膨大な数の化学構造が創出できること、重合や環化反応に水以外の副生成物がなく、合成の容易さと分子設計の自由度が高いことなど、構造・物性相関の研究対象として理想的である。PI はジアミン (電子供与体) と酸無水物 (電子受容体) の交互連鎖という線状ポリマーとして特異な電子構造でありながら、モデル化合物と密度汎関数 (DFT) 計算を用いた物性予測に乗りやすく、また高性能・高機能な化学構造さえ見つければ、実用化が容易という長所がある。加えて、金属系物質や無機化合物との親和性が高いこともマトリクス材料としての広がりを支えている。しかし、高分子合成の観点からは、Kapton (38) を代表とする全芳香族 PI に始まり、含フッ素、含ケイ素、含硫黄、含リン、脂環式、バイオ (植物) 由来と、酸無水物・ジアミンとともに材料設計され尽くした感もあり、新しい PI の合成研究の中心は、中国や新興国に移っている。他方、PI の構造・物性相関の観点からは、蛍光・燐光発光性、熱伝導率と熱膨張率の異方性、体積膨張率、光電導性、光・電気メモリー特性、温度や圧力での結晶構造転移、極低温や超高压下など極端条件下での物性変化、そして 6G 用途に向けた高周波数 (25~300 GHz) での誘電物性など、原理や現象が明らかになっていない知見も多く、やるべき研究は多く残されているように思われる。PI はもともと米国 DuPont 社の発明でありながら、系統的かつ組織的な研究手法を得意とする日本人 (または東洋人) に適した対象物質であり、今後も PI の構造・物性相関を基盤として、「構造—物性相関の探究」と「新奇な材料探し」が続くものと思われる。

参考文献

- 1 安藤慎治, in 最新ポリイミド—基礎と応用—, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, エヌ・ティー・エス, 2002.
- 2 安藤慎治, in 新訂 最新ポリイミド—基礎と応用—, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, エヌ・ティー・エス, 2010.
- 3 US Patent 3356648, 1967.
- 4 R. Reuter, H. Franke and C. Feger, *Appl. Opt.*, 1988, **27**, 4565.
- 5 G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns and T. Davidson, Eds., *Fluoropolymers 1: Synthesis*, Springer US, Boston, MA, 2002.
- 6 G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns and T. Davidson, Eds., *Fluoropolymers 2*, Springer US, Boston, MA, 1999.
- 7 T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi and N. Yamada, *Macromolecules*, 1991, **24**, 5001–5005.
- 8 T. Matsuura, M. Ishizawa, Y. Hasuda and S. Nishi, *Macromolecules*, 1992, **25**, 3540–3545.
- 9 T. Matsuura, N. Yamada, S. Nishi, Y. Hasuda and N. Yamada, *Macromolecules*, 1993, **26**, 419–423.
- 10 T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki and F. Yamamoto, *Macromolecules*, 1994, **27**, 6665–6670.
- 11 T. Matsumoto, *Macromolecules*, 1999, **32**, 4933–4939.
- 12 Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, Y. Oishi and K. Mori, *Macromolecules*, 2002, **35**, 2277–2281.
- 13 S. Ando, T. Matsuura and S. Sasaki, *Macromolecules*, 1992, **25**, 5858–5860.
- 14 S. Ando, T. Matsuura and S. Sasaki, in *Polymers for Microelectronics*, 1993, vol. 537, pp. 304–322.
- 15 J. Wakita, H. Sekino, K. Sakai, Y. Urano and S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 15212–15224.
- 16 K. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi and S. Ando, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4764–4771.
- 17 K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami and S. Ando, *Macromolecules*, 2011, **44**, 349–359.
- 18 S. Matsuda, Y. Urano, J. Park, C. Ha and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2004, **17**, 241–246.
- 19 J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi and S. Ando, *Macromolecules*, 2010, **43**, 3594–3605.
- 20 K. Kanosue, T. Shimosaka, J. Wakita and S. Ando, *Macromolecules*, 2015, **48**, 1777–1785.
- 21 K. Kanosue, R. Augulis, D. Peckus, R. Karpicz, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius, V. Gulbinas and S. Ando, *Macromolecules*, 2016, **49**, 1848–1857.
- 22 E. Fujiwara, R. Orita, A. Vyšniauskas, M. Franckevičius, R. Ishige, V. Gulbinas and S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, 2021, **125**, 2425–2434.
- 23 K. Kanosue and S. Ando, *ACS Macro Lett.*, 2016, **5**, 1301–1305.
- 24 K. Kanosue, S. Hirata, M. Vacha, R. Augulis, V. Gulbinas, R. Ishige and S. Ando, *Mater. Chem. Front.*, 2019, **3**, 39–49.
- 25 M. Nara, E. Fujiwara, A. Vyšniauskas, V. Gulbinas and S. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, , DOI:10.1039/D4CP00538D.
- 26 N. H. You, T. Higashihara, S. Ando and M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2010, **48**, 2604–2609.
- 27 S. Ando, *Polym. J.*, 2023, **55**, 645–652.
- 28 E. Fujiwara, H. Fukudome, K. Takizawa, R. Ishige and S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, 2018, **122**, 8985–8997.
- 29 K. Muto, E. Fujiwara, R. Ishige and S. Ando, *Photopolym. Sci. Technol.*, 2020, **33**, 583–590.
- 30 M. J. T. Eisuke Fujiwara, Ryohei Ishige, D. Alonso Cerrón-Infantes, M. M. U. and S. Ando, E. Fujiwara, R. Ishige, D. A. Cerrón-Infantes, M. J. Taublaender, M. M. Unterlass and S. Ando, *Macromolecules*, 2021, **54**, 8714–8725.
- 31 J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Suzuki, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, *Macromolecules*, 2007, **40**, 7902–7909.
- 32 Y. Suzuki, J. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki and S. Ando, *Polym. J.*, 2008, 1–25.
- 33 J. Liu and M. Ueda, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 8907.
- 34 T. Higashihara and M. Ueda, *Macromolecules*, 2015, **48**, 1915–1929.
- 35 J. G. Liu, Y. Nakamura, T. Ogura, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 273–281.
- 36 G.-S. Liou, P.-H. Lin, H.-J. Yen, Y.-Y. Yu, T.-W. Tsai and W.-C. Chen, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 531–536.
- 37 Y. Oishi, N. Kikuchi, K. Mori, S. Ando and K. Maeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2002, **15**, 213–214.

- 38 A. Suzuki and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2010, **23**, 521–528.
- 39 Y. Terui and S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2004, **42**, 2354–2366.
- 40 Y. I. Ando, Shin, Tsuyoshi Sawada, *Electron. Lett.*, 1993, **29**, 2143.
- 41 S. Ando, T. Sawada and Y. Inoue, in *Polymeric Materials For Microelectronic Applications*, 1995, pp. 283–297.
- 42 Y. Inoue, H. Takahashi, S. Ando, T. Sawada, A. Himeno and M. Kawachi, *J. Light. Technol.*, 1997, **15**, 1947–1957.
- 43 T. Sawada, S. Ando, H. Miyazawa, H. Takenaka and S. Sasaki, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, 1998, **37**, 6408–6413.
- 44 S. Ando, T. Sawada and S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, 1999, **10**, 169–178.
- 45 S. Ando, T. Sawada and S. Sasaki, *Polym. Adv. Technol.*, 2001, **12**, 319–331.
- 46 K. Tanaka, S. Ando and R. Ishige, *Macromolecules*, 2019, **52**, 5054–5066.
- 47 A. Matsumura, Y. Terui, S. Ando, A. Abe and T. Takeichi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2007, **20**, 167–174.
- 48 D. Yorifuji, A. Matsumura, T. Aoki, Y. Tashiro, S. Kuroki and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2009, **22**, 447–454.
- 49 Y. Terui and S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 4755–4757.
- 50 T. Terui and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2005, **18**, 337–340.
- 51 Y. Terui and S. Ando, *J. Appl. Phys.*, 2014, **116**, 053524.
- 52 Y. Terui and S. Ando, *High Perform. Polym.*, 2006, **18**, 825–836.
- 53 S. I. Matsuda and S. Ando, *Kobunshi Ronbunshu*, 2004, **61**, 29–38.
- 54 S. I. Matsuda and S. Ando, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, 2005, **44**, 187–192.
- 55 S. I. Matsuda, Y. Yasuda and S. Ando, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2221–2224.
- 56 K. Sekiguchi, K. Takizawa and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2013, **26**, 327–332.
- 57 S. Ando, K. Sekiguchi, M. Mizoroki, T. Okada and R. Ishige, *Macromol. Chem. Phys.*, 2018, **219**, 1700354.
- 58 S. Ando, M. Harada, T. Okada and R. Ishige, *Polymers (Basel)*, 2018, **10**, 761.
- 59 T. Okada, R. Ishige and S. Ando, *Polym. (United Kingdom)*, 2018, **146**, 386–395.
- 60 R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada and S. Ando, *Macromolecules*, 2017, **50**, 2112–2123.
- 61 D. Yorifuji and S. Ando, *Macromolecules*, 2010, **43**, 7583–7593.
- 62 D. Yorifuji and S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, 2010, **211**, 2118–2124.
- 63 D. Yorifuji and S. Ando, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 4402–4407.
- 64 K. Murakami, K. Yamada, K. Deguchi, T. Shimizu and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2010, **23**, 501–506.
- 65 M. Tanimoto, T. Yamagata, K. Miyata and S. Ando, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 4374–4382.
- 66 M. Tanimoto and S. Ando, *Compos. Sci. Technol.*, 2014, **99**, 103–108.
- 67 M. Tanimoto and S. Ando, *Compos. Sci. Technol.*, 2016, **123**, 268–275.
- 68 K. Takizawa, S. Fukuchi, C. Takemasa, R. Ishige, S. Asai and S. Ando, *Polymer (Guildf)*, 2018, **157**, 122–130.
- 69 C. Takemasa, T. Chino, R. Ishige and S. Ando, *Polymer (Guildf)*, 2019, **180**, 121713.
- 70 K.-M. K. M. Jeong, P. K. P. K. Tapaswi, T. Kambara, R. Ishige, S. Ando and C. S. C.-S. Ha, *High Perform. Polym.*, , DOI:10.1177/0954008319892307.
- 71 C.-C. Kuo, Y.-C. Lin, Y.-C. Chen, P.-H. Wu, S. Ando, M. Ueda and W.-C. Chen, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, **3**, 362–371.
- 72 J. Lu, Y. Zhang, J. Li, M. Fu, G. Zou, S. Ando and Y. Zhuang, *Macromolecules*, 2023, **56**, 2164–2174.
- 73 R. Sawada and S. Ando, *Macromolecules*, 2022, **55**, 6787–6800.
- 74 R. Sawada and S. Ando, *J. Mater. Chem. C*, 2023, **11**, 15053–15064.
- 75 R. Sawada and S. Ando, *J. Phys. Chem. C*, 2024, **128**, 6979–6990.
- 76 H. Liu, R. Sawada, S. Yanagimoto, Y. Yanagimoto and S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, , DOI:10.1063/5.0205692.