

[招待講演] 5 G / 6 G 無線通信に向けたポリイミドの分極分析と 誘電物性の湿度依存性

澤田 梨々花 劉 浩男 安藤 慎治*

東京科学大学 物質理工学院 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S8-36

E-mail: ando@mct.isct.ac.jp

あらまし 全芳香族, 半芳香族, 部分フッ素化, および全フッ素化を含む 15 種のポリイミド群 (PI) について, 周波数 10 GHz での誘電率 (D_k) および誘電正接 (D_f) を測定し, それらの化学構造, 単位体積あたりの誘電分極 (P_{total}), 双極子分極 (P_d), および電子分極 (P_e) との相関関係を定量的に解析した. TE_{011} モードで測定された PI の D_k, D_f は異方性を有し, それぞれ面内の P_e, P_d と線形関係を示すことが明らかとなった. P_d は D_k と面内屈折率 (n_{TE}) から推算されるため, この結果は, 複素誘電率の実部 (D_k) と虚部 (D_f) が相互に関係することを示している. さらに, D_k, D_f は測定環境の相対湿度 (RH) に対して線形的に増加し, それらの RH 感受性に相当する傾き (h_{Dk}, h_{Df}) は相互に比例関係を示した. 極性基 (イミド基とエステル基) の重量分率 ($\text{Polar}\%$) やフッ素重量分率 ($F\%$) は, D_k, D_f のみならず h_{Dk}, h_{Df} の値を決定づける重要な因子である. これらの関係性は, 低い D_k と D_f , および低い湿度感受性を示す新規低誘電 PI の設計に有用である.

キーワード ポリイミド, 5 G / 6 G 無線通信, 誘電物性, 分極分析, 湿度依存性

Polarization Analysis and Humidity Dependence of the Dielectric Properties of Polyimides for 5G/6G Wireless Communications

Ririka SAWADA, Haonan LIU, and Shinji ANDO*

School of Chemical Sciences and Technology, Institute of Science Tokyo,

Ookayama 2-12-1-S8-36, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan

E-mail: ando@mct.isct.ac.jp

Abstract: We measured the dielectric constant (D_k) and dielectric loss tangent (D_f) at 10 GHz for 15 types of polyimide (PI) groups, including fully aromatic, semi-aromatic, partially fluorinated, and perfluorinated varieties, and quantitatively analyzed their correlations with chemical structure, dielectric polarization (P_{total}) per unit volume, dipole polarization (P_d), and electronic polarization (P_e). It was newly revealed that the D_k and D_f of PIs measured in the TE_{011} mode exhibit anisotropy and show linear relationships with in-plane P_e and P_d , respectively. Since P_d can be estimated from D_k and in-plane refractive index (n_{TE}), this result indicates that the real part (D_k) and the imaginary part (D_f) of the complex permittivity are interrelated. Furthermore, D_k and D_f increased linearly with the relative humidity (RH) of the measurement environment, and their slopes (h_{Dk} and h_{Df}), corresponding to their RH sensitivity, were found to be proportional to each other. The weight fraction of polar groups (imide and ester groups) ($\text{Polar}\%$) and the weight fraction of hydrophobic fluorine ($F\%$) are important factors that determine the values of h_{Dk} and h_{Df} , in addition to D_k and D_f . These relationships are highly useful for the design of novel low-dielectric PI materials exhibiting low D_k and D_f , as well as low humidity sensitivity.

Keywords: Polyimide, 5G/6G wireless communication, dielectric properties, polarization analysis, humidity dependence

1. 緒言

高速・大容量の移動通信を実現する第 5・6 世代 (5G, 6G) 通信網技術では, 25–40 GHz および数百 GHz のミリ波帯の利用が想定されている. 一方, 代表的なエンブレであるポリイミド (PI) は, 優れた耐熱性, 化学的安定性, 電気絶縁性, 機械的強度, 薄膜成形性を有することから, 将来的に高速伝送用フレキシブル電子基

板や層間絶縁層などの低誘電材料としての応用が期待されている [1,2]. しかし, ピロメリト酸二無水物 (PMDA) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (4,4'-ODA) からなる Kapton-H に代表されるように, 分子鎖の密な凝集構造や高極性のイミド基による大きな分極率および高い吸湿性に起因して, 比較的高い D_k, D_f を示すため, 低誘電材料としての利用には課題がある.

高周波数帯における PI のさらなる誘電率と誘電損失の低減のため、外部交流電場により誘起される誘電分極効果（双極子分極 (P_d)、原子分極 (P_a)、電子分極 (P_e)) に基づく定量的かつ系統的な解析が求められている[3]。さらに我々は、PI の 10, 20 GHz における D_k , D_f が、測定環境の相対湿度 (RH) に強く依存することを見出した。水分子は 20°C において 16.2 GHz に共振周波数をもち、近傍の周波数帯で大きな D_k , D_f を示すことから[4]、収着水が PI の誘電特性に与える影響の定量評価は極めて重要である。本研究では、全芳香族、半芳香族、含フッ素、全フッ素化 PI を含む 15 種の PI 群について 10 GHz における D_k , D_f を測定し、分極効果や化学構造との相関関係を系統的に考察した。さらに、 D_k , D_f の RH 依存性を調査し、PI の疎水性・吸湿性と湿度感受性との相関関係から収着水の影響を議論することを目的とした。

2. 実験

本研究で用いた PI 群 (1–15) の化学構造を Fig. 1 に示す。市販 PI として Kapton-H, Upilex-S, Upilex-RN, Neopulim (L-1000) を使用した。その他の PI は、前駆体のポリアミド酸溶液を Si 基板上にスピンコート法にて展開し、70 °C, 50 min 乾燥後、280 °C または 320 °C で 1.5 h 熱イミド化を行い、基板から剥離した膜 (~23 μ m 厚, 50 $\times$ 50 mm) を測定に使用した。 D_k , D_f はアンリツ社製ベクトルネットワークアナライザ MS46122B に AET 社製 空洞共振器 (TE₀₁₁ モード) を接続し、10 GHz にて測定した。 D_k , D_f の RH 依存性測定には、共振器と自動試料移動台を導入した自作の調湿簡易チャンバーを用い、空調と乾燥窒素により内部の雰囲気気を 23 $\pm$ 1°C, 60–10 %RH で調整した。面内 (n_{TE})、面外 (n_{TM})、および平均屈折率 (n_{av}) はメトリコン製 PC-2010 プリズムカプラを用いて、波長 1310 nm にて測定した。

3. 結果と考察

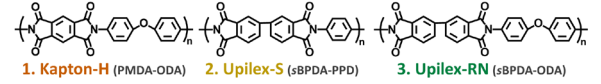
3-1 誘電分散における理論的背景

電気的領域に相当する 10 GHz における高分子誘電体の単位体積あたりの全誘電分極 P_{total} は、修正 Clausius-Mossotti 式に基づき D_k を用いて(1)式により表される[5,6]。

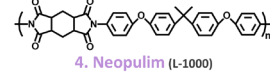
$$P_{total} = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_t = \frac{N}{3\epsilon_0} (\alpha_d + \alpha_a + \alpha_e) \quad (1)$$

ここで、 α_d , α_a , α_e はそれぞれ双極子(配向)分極率、原子(イオン)分極率、電子分極率、 N は繰り返し単位数、 ϵ_0 は真空の誘電率である。一方、光学的領域における電子分極 P_e は、Lorentz-Lorenz 式および屈折率の異方性を考慮した Vuks 式より(2), (3) 式で表される。

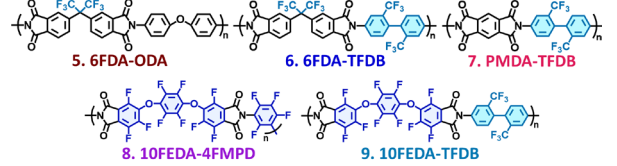
◆ Wholly aromatic PIs



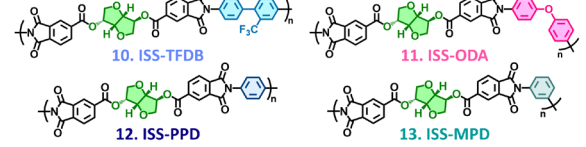
◆ Semi-alicyclic PIs



◆ Fluorine-containing PIs



◆ ISS-PIs



◆ CoPIs (ISS & ISM)

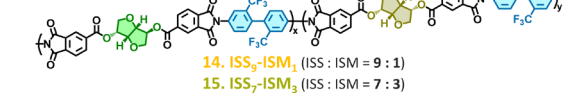


Fig. 1 Chemical structures of PIs used in this study.

なお、本研究では面内方向の D_k を測定しているため、平均および面内屈折率 (n_{av} , n_{TE}) を考慮する。

$$P_{e(av)} = \frac{n_{av}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_{e(av)} \quad (2)$$

$$P_{e(TE)} = \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_{e(TE)} \quad (3)$$

ここで、 $P_{e(av)}$, $P_{e(TE)}$ は等方平均および面内の電子分極の寄与である。従って、全誘電分極から電子分極の寄与を差し引くことにより、実測の D_k , n_{av} および n_{TE} から平均および面内の双極子分極の寄与 $P_{d(av)}$, $P_{d(TE)}$ を見積もることができる。なお、式 (4), (5) には P_a の寄与も含まれるが、非イオン性物質では無視できるほど小さいと考えられるので、ここでは考慮しない。

$$P_{d(av)} \equiv P_{total} - P_{e(av)} = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} - \frac{n_{av}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} \quad (4)$$

$$P_{d(TE)} \equiv P_{total} - P_{e(TE)} = \frac{D_k - 1}{D_k + 2} - \frac{n_{TE}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} \quad (5)$$

3-2 PI の誘電物性と構造との相関 (10 GHz)

10 GHz, 30 %RH の環境下で測定した各 PI の D_k と D_f の関係を Fig. 2 に示す。 $D_k - D_f$ 間に全体の相関は見られないものの、全芳香族 PI (1–3, 7) を除く PI は D_k と D_f が線形関係を示しており、両者が Kramers-

Kronig 式により相関することが見てとれる．一方，剛直な主鎖構造を有する全芳香族 PI (1–3, 7)はこの関係には従わず， D_k からの予想値よりも顕著に低い D_f を示した．以下ではさらなる解析のため， D_k と屈折率 (n) の測定値から P_{total} , P_e および P_d を見積もり， D_k , D_f に対するそれらの寄与を評価する．

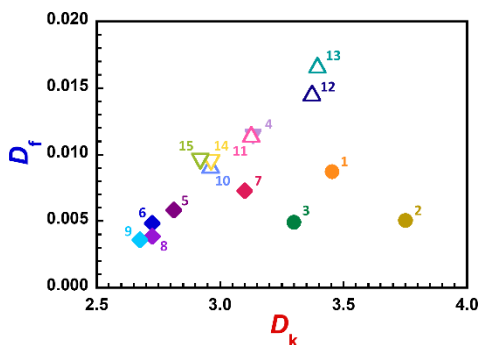


Fig. 2 Relationship between D_k and D_f of the PIs measured at 10 GHz (23 ± 1 °C, 30%RH).

Fig. 3 において， $P_{total} (\propto D_k)$ と $P_e (\propto n)$ は正の相関を示し， P_{total} は主として P_e に支配されること，および P_d の寄与分率がほぼ一定であることが明らかとなった．これは P_{total} に対する P_e の寄与分率が約 80 %であることから支持され，Maxwell の式に基づく従来の解析 ($D_k \approx 1.2 \cdot n^2$) による結果とも概ね一致する．これらの結果は， D_k (10 GHz) の低下に n および P_e の低減が効果的であることを意味し，特に自由体積分率が高く分極率が低い含フッ素・脂環式 PI は，主鎖の凝集度合いの指標であるパッキング係数 (K_p) や単位体積あたりの電子分極率 (α_e/V) が小さく，密な凝集体を形成する全芳香族 PI と比較して小さい n , D_k を示す[7]．また，異方性に着目すると，特に面内配向性の強い (複屈折 $\Delta n \sim 0.11$) の全芳香族 PI において， P_{total} と $P_{e(TE)}$ 間に直線的な相関がみられ， D_k やその値から推算される P_d には明らかな異方性があることが推測される．

Fig. 4 は **Fig. 3** における $P_{total} = P_e$ 直線からの乖離に相当する P_d と D_f の相関を示しており， D_f と $P_{d(av)}$ および $P_{d(TE)}$ 間にはいずれも線形関係が認められたことから，誘電損失が誘電率と部分的に相関する (P_{total} から P_d を分離することでより強い相関を示す)ことが明らかとなった．これは双極子の再配向に起因する双極子分極が誘電損失と明確に相関することを示しており，この点については双極子分極と双極子の再配向による熱運動との関係を十分に考慮する必要がある[8,9]．

永久双極子 μ を有する物質に静電場を印加した場合，双極子は電場方向に沿って再配向しようとする一方，熱力学的に安定な状態を保とうとするため，両者がつりあう状態へ漸近していく．この時の双極子分極 P_d は，印加電場の大きさ E ，双極子分極率 α_d および式 (1) を

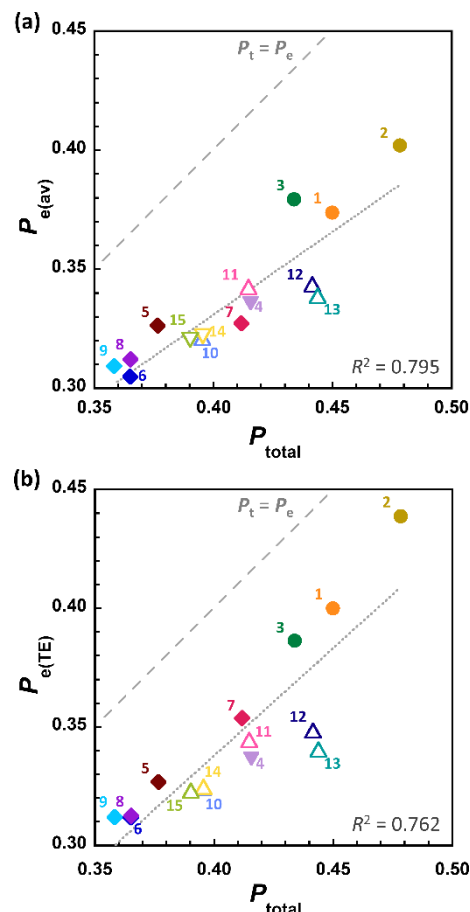


Fig. 3 Relationship between P_{total} and (a) $P_{e(av)}$, (b) $P_{e(TE)}$ at 10 GHz.

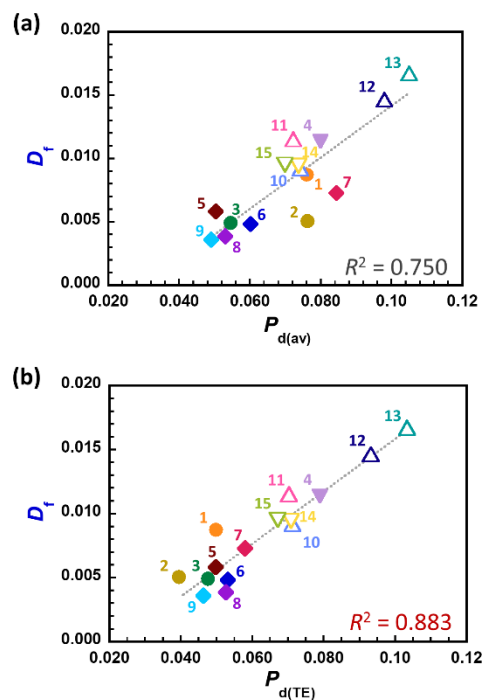


Fig. 4 Relationship between D_f and (a) $P_{d(av)}$, (b) $P_{d(TE)}$ at 10 GHz.

用いて Debye 式 (6) で表される (双極子が単一の場合を想定)．

$$P_d = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_d = N \langle \mu^2 \rangle = N \alpha_d E = \frac{N \mu^2}{3k_B T} E \quad (6)$$

一方、交流電場 ($E(\omega) = E_0 e^{j\omega t}$) 印加時には P_d に応答の遅れが伴うため、 P_d は複素数として記述される。

$$P_d(\omega) = N \alpha_d E(\omega) = \frac{N}{3\epsilon_0} \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad (7)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ω は角周波数、 τ は緩和時間である。つまり、双極子分極 P_d は角周波数 ω の電場に応答する μ の大きさとその熱運動に関連し、**Fig. 4** の結果から、主として双極子の面内成分に由来する局所運動の遅延（摩擦）によりエネルギー損失を生じることが示される。

さらに **Fig. 4(a), (b)** を比較すると、後者でより高い相関係数が得られ ($R^2 = 0.883$)、TE₀₁₁ モード（面内方向）で測定された D_f が、面内の双極子再配向に起因する $P_{d(TE)}$ と直接的に相関することが明らかとなった。ここで、PI 鎖の面内配向の指標である Δn が大きい PI (**2, 7**) では、 $P_{d(TE)}$ (**Fig. 4(b)**) と D_f の線形性がより高いことから、これらは PI 鎖の面内配向性と密接に関連していることが示される。実際、PI 鎖中のイミド基は平面構造のため面内配向性が高く、その双極子モーメント μ や運動モードは面外成分 (μ_{TM}) に比べ面内成分 (μ_{TE}) が支配的と考えられる。このことから、 D_f の測定値は異方的であり、面内方向の外部交流電場により誘起される面内の双極子分極が、面内方向の局所運動に起因する誘電損失を生じさせると理解できる。このことは永久双極子を含む局所運動が抑制されている剛直な全芳香族 PI 群 (**1–3, 5–9**) において、 P_d と D_f がともに小さい値となる結果と符合している。

Fig. 5 にイミド基とエステル基を合わせた繰り返し単位当たりの極性基の重量分率 ($Polar\%$) と D_k , D_f との相関を示す。**Fig. 5(a)** より D_k は $Polar\%$ の増加とともに直線的に増加し ($R^2 = 0.942$)、極性基の増加による μ の増加と電子分極の大きな置換基による α_e/V の増加が D_k の増大に影響を与えることを示している。実際、 $Polar\%$ は P_d よりも P_e との相関が高いことから、主として P_e の増大に寄与すると考えられる。一方、**Fig. 5(b)** において D_f は $Polar\%$ と明確な相関を示していないが、これは D_f が PI の電子分極と直接には関係しないことと符合する。前述のように、 D_f は P_d と相関し、 $Polar\%$ は P_e と相関することを踏まえると、10 GHz で

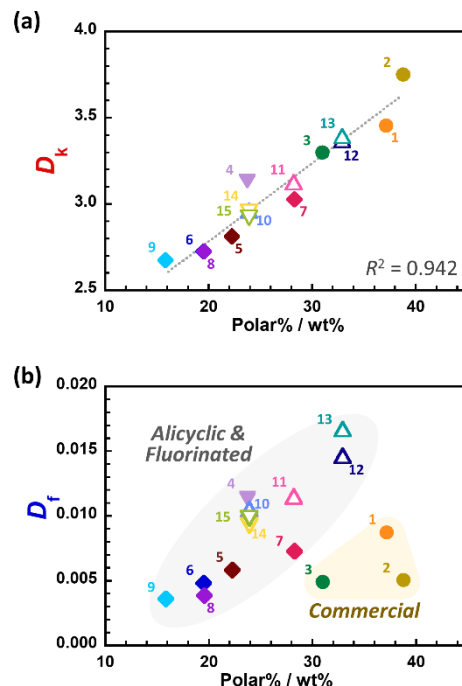


Fig. 5 Relationship between the polar group content ($Polar\%$) and (a) D_k , (b) D_f at 10 GHz.

測定される D_f では、極性基を含む骨格全体の双極子モーメントの大きさと観測周波数における局所運動性の寄与が極めて大きいと考えられる。PI の化学構造に着目すると、 D_f と $Polar\%$ との相関は、含フッ素・脂環式 PI (**4–15**) と市販の全芳香族 PI (**1–3**) の二つの群に大きく分類される。前者は、主鎖が比較的柔軟で自由体積が大きいため、極性基による局所運動が起りやすく、 D_f が $Polar\%$ の増大とともに増加する。一方、後者の PI は、その剛直な主鎖構造および稠密な凝集状態のため、極性基の振動運動が効果的に抑制される結果、予想される値よりも小さな D_f を示す。また、全芳香族 PI は市販品であり、その他の PI と異なる成形条件（高温熱イミド化、延伸、表面処理等）で処理されているため、高度な秩序構造が形成されたために分子運動性が低減した可能性が考えられる。一方、含フッ素 PI (**5–10, 14, 15**) については、繰り返し単位当たりのフッ素基重量分率 ($F\%$) と D_k , D_f が負の相関を示し、フッ素基（原子）の小さな分子（原子）分極率に起因して、 P_e と相関する D_k , および P_d と相関する D_f のいずれもが $F\%$ に対して負の相関を示したと理解することができる。

3-3 PI の誘電物性の相対湿度依存性 (10 GHz)

10 GHz, $23 \pm 1^\circ\text{C}$ で測定した各 PI の D_k , D_f の RH 依存性を **Fig. 6** に示す。いずれの PI も、RH の増加に伴

い D_k , D_f が増加しただけでなく, RH に対してほぼ直線的に変化することが明らかとなった. この結果から, 10 GHz における PI の D_k , D_f は, 測定環境中に存在する水分の影響を強く受けることが定量的に示された. 水分子は高周波数域において大きな D_k , D_f を示すため [4], 高湿度条件下では, PI 膜における水蒸気の収着(吸着・吸収)により, PI 試料の D_k , D_f が顕著に増大したと考えられる [10,11].

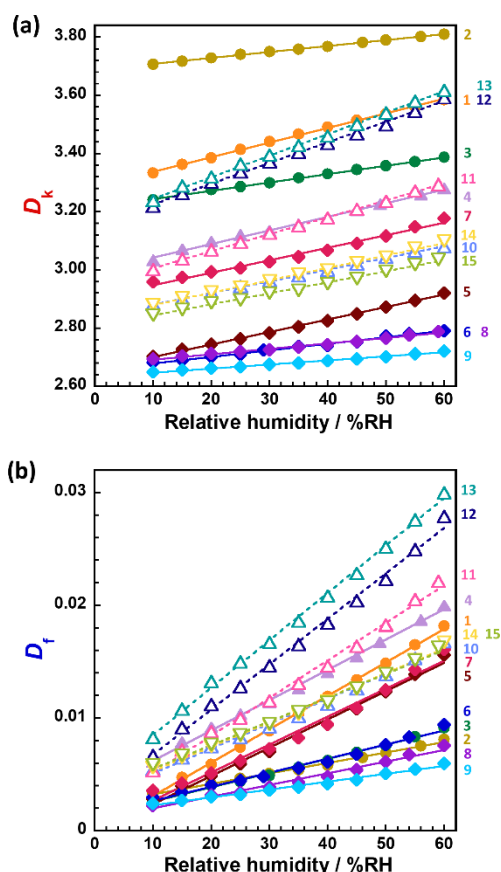


Fig. 6 RH dependence of (a) D_k and (b) D_f for the PIs at 10 GHz (23±1 °C).

Fig. 6 における近似直線の傾き ($h_{Dk} = dD_k/d(RH)$, $h_{Df} = dD_f/d(RH)$) は, D_k , D_f それぞれの湿度感受性を表している. Fig. 7 より, h_{Dk} と h_{Df} はきわめて高い線形関係 ($R^2 = 0.986$) を示し, D_k および D_f の湿度感受性が互いに相関することが判明した. この強い相関は, 各 PI が固有の湿度感受性を有し, かつ D_k , D_f が湿度に対して同程度の影響を受けることを意味している. これまで D_k [12]や D_f [13] における PI の湿度依存性について報告されているが, 本研究では D_k , D_f の湿度依存性の傾き h_{Dk} , h_{Df} の相互関係に着目し, それらの直線関係を示すことができた. 加えて, どの PI においても 0 %RH における D_f が極めて小さい値に収束することから, 10 GHz における D_f は PI 膜に含まれる水分量によってほぼ支配されていると言える.

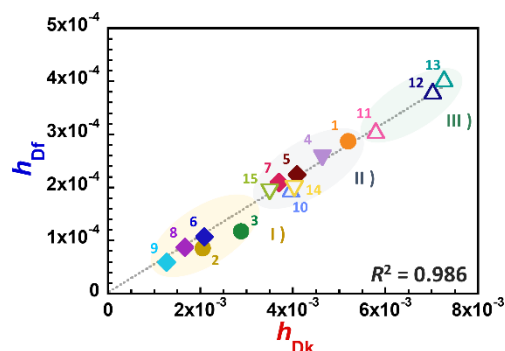


Fig. 7 RH dependence of (a) D_k and (b) D_f for the PIs at 10 GHz (23±1 °C).

今回調査した PI 群は, Fig. 7 の直線上の位置, つまり湿度感受性の程度から大きく 3 つに分類できる.

- 1) Fig. 7 において最も左下に位置する PI 群には sBPDA 系 PI (2, 3), および高フッ素化 PI (8, 9) が含まれ, これらは湿度感受性が最も小さい. 高フッ素化 PI である全フッ素化 (8), 高フッ素化 (9) PI は, 高い F%に起因する強い疎水性のため, D_k , D_f だけでなく h_{Dk} , h_{Df} も最小値を示した. このことから, 高い F%は, 稠密な秩序構造と並んで湿度感受性の低減に効果的であることが示唆される. また, sBPDA 系 PI (2, 3) はフッ素基を有さない全芳香族 PI であるにも関わらず, 極めて小さい h_{Dk} , h_{Df} を示した. これらは剛直かつ積層可能な主鎖構造を有し, PI でありながら高次構造の秩序性が高く, 高密度の凝集状態を形成することが知られている. 加えて, 市販品の 2, 3 は, フィルム成形過程における高温熱イミド化や延伸処理のため, 特に低い吸湿性を示したと考えられる.
- 2) Fig. 7 において中間に位置する PI 群には, 部分フッ素化 PI (5, 7), と脂環式 PI (4), その両方に属する含フッ素 ISS-PI (10, 14, 15) [14,15]が含まれ, 中程度の湿度感受性を示す. これらは中程度の疎水性 (高フッ素化 PI より低く, その他の PI より高い) のため, 湿度感受性も中間値を示したと考えられる. また, 最も一般的な Kapton (1) もこの分類に含まれるが, 秩序構造を形成するにも関わらず, その高い吸湿性から比較的高い h_{Dk} , h_{Df} 値を示したと考えられる.
- 3) 芳香族ジアミン骨格を有する ISS-PI (11-13) は, Fig. 7 において最も右上に位置する. これらは, イソソルビド (ISS) によるかさ高く屈曲した主鎖骨格のため非晶性であり, 高い自由体積分率を有することから [14,15], 極性基 (イミド基・エステル基) の周囲に複数の水分子が配位できる空隙が生じ, 水分子の収着が促進されたと考察される.

Fig. 8 に $Polar\%$ に対する h_{Dk} , h_{Df} の依存性を示す. Fig. 7 から推測されるように, Fig. 8(a), (b) はそれぞれ類似の相関関係を示している. 含フッ素・脂環式 PI 群 (4–15) では, h_{Dk} , h_{Df} と $Polar\%$ の間に正の相関が確認され, 極性のイミド基やエステル基は PI の湿度感受性に大きく影響することが示唆される. 一方, 市販品の全芳香族 PI 群 (1–3) はこの傾向から外れ, 大きな $Polar\%$ にもかかわらず小さな湿度感受性を示した. 上述のように, これらの市販 PI 群は特殊な製造工程 (高温熱イミド化, 延伸, 表面処理等) を経て, より稠密で高秩序な高次構造が形成されたと考えられる. また, h_{Dk} , h_{Df} は $F\%$ の増加に伴って減少し, PI の湿度感受性や水分吸着能がフッ素基により効果的に抑制されることが示された. つまり, $Polar\%$ の減少と $F\%$ の増加は, PI の湿度感受性の低減に大きく寄与することが明らかとなった[16].

4. 結論

本研究では, PI の 10 GHz における D_k , D_f を測定し, 誘電分極および化学構造との相関関係を定量的に考察した. D_k においては屈折率から見積もられる P_e の寄与が支配的であり, 特に剛直で面内配向性の PI 群は D_k と $P_{e(TE)}$ の相関が高いことが判明した. 一方, D_f は $P_{d(TE)}$ と線形関係を示すことが新たに明らかとなり, 面内に異方的な双極子の配向分極が面内 (TE モード) の誘電損失 D_f を引き起こすことが示された. さらに 10 GHz における D_k , D_f は, いずれも RH に対して直線的に変化し, その傾きに相当する PI の湿度感受性 (h_{Dk} , h_{Df}) の直線関係は, PI の化学構造に由来する疎水性や高次構造の秩序性によって説明された. D_k , D_f の RH 依存性の発現機構は, 温度・湿度可変の赤外分光法を用いた収着水の定量評価や吸湿性の精密測定により深く理解できることから, PFAS-Free の高フッ素化 PI 開発を含めて現在, その検討を鋭意進めている[17,18].

文 献

[1] G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26** (2001) 3–65.
 [2] Z. Zhou, W. Li, J. Qian, W. Liu, Y. Wang, X. Zhang, Q. Guo, Y. Yashchyshyn, Q. Wang, Y. Shi, Y. Zhang, *Molecules*, **27** (2022) 1336.
 [3] J.O. Simpson, A.K. St.Clair, *Thin Solid Films*, **308–309** (1997) 480–485.
 [4] W.J. Ellison, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **36** (2007) 1–18.
 [5] G. Hougham, G. Tesoro, A. Viehbeck, J.D. Chapple-Sokol, *Macromolecules*, **27** (1994) 5964–5971.
 [6] D.I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, Berlin, Heidelberg, 2002.

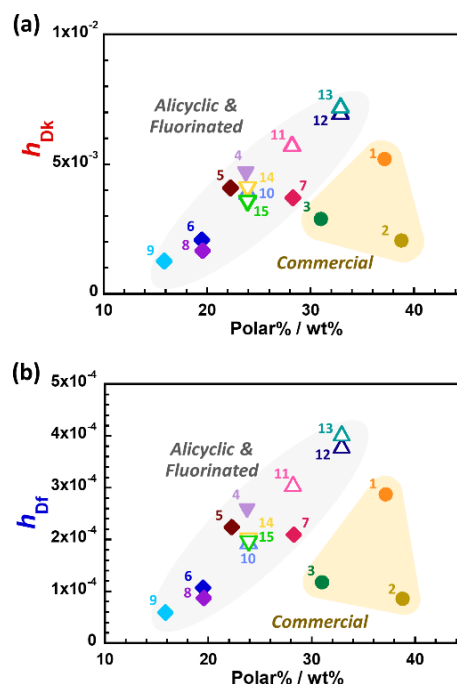


Fig. 8 Relationship between $Polar\%$ and (a) h_{Dk} , (b) h_{Df} .

[7] Y. Terui, S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **42** (2004) 2354–2366.
 [8] 高重正明, 物質構造と誘電体入門, 第5版, 裳華房, 2012.
 [9] 岩本光正, 電気電子物性工学, 数理工学社, 2012.
 [10] D.K. Yang, W.J. Koros, H.B. Hopfenberg, V.T. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30** (1985) 1035–1047.
 [11] O. Ken-ichi, T. Nozomu, W. Hitoshi, T. Kazuhiro, K. Hidetoshi, N. Asumaru, K. Yoshihiro, N. Kanji, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **30** (1992) 1223–1231.
 [12] F.W. Mercer, T.D. Goodman, *High Perform. Polym.*, **3** (1991) 297–310.
 [13] R. Bei, K. Chen, Y. He, C. Li, Z. Chi, S. Liu, J. Xu, Y. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, **11** (2023) 10274–10281.
 [14] R. Sawada, S. Ando, *Macromolecules*, **55** (2022) 6787–6800.
 [15] R. Sawada, S. Ando, *J. Mater. Chem. C*, **11** (2023) 15053–15064.
 [16] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C*, **128**, (2024) 6979–6990.
 [17] R. Sawada, H. Liu, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **129**, (2025) 10928–10943.
 [18] R. Sawada, H. Liu, Y&S Yanagimoto, S. Ando, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **7**, (2025) 14371–14381.