

第5章 新規樹脂材料の合成と光学用途への応用

(LED 封止材料開発を中心として)

辻村 豊

ナガセケムテックス(株) 研究開発部 研究員

シーエムシー出版『シルセスキオキサン材料の合成と応用展開』(2007年刊)

第5章 新規樹脂材料の合成と光学用途への応用 (LED 封止材料開発を中心として)

辻村 豊*

1 はじめに

現在広く用いられている DVD-ROMの容量は 4.7 GB (片面) であるが、次世代の光ディスクである HD DVD-ROM の容量は 15 GB であり、再生波長を 650 nm から 405 nm と短くすることで、ディスクの大容量化、高機能化が進んでいる¹⁾。このように光の短波長化が進む傾向にあるが、その一方で波長が短くなることにより、光のエネルギーが増大し、光源および周辺部材が光による劣化を受けやすくなるため、耐久性の優れた材料が必要となる。

光源が短波長化する流れの中で、発光ダイオード (LED)、各種レーザー、受光素子、複合光素子、光回路部品、光集積回路等の開発が精力的に行われている。特に高輝度な青・緑色および白色LEDの登場はLEDの応用分野を大きく広げ、従来の表示用途のみならず、液晶画面のバックライトやエクステリアライトなどの照明にも使われ始めている。今後更なる輝度の向上により、消費電力が少なく長寿命の照明として蛍光灯の代替となることが期待される。

LED パッケージの構造には、砲弾型や表面実装型 (SMD) などがあり、模式図を図1に示す。

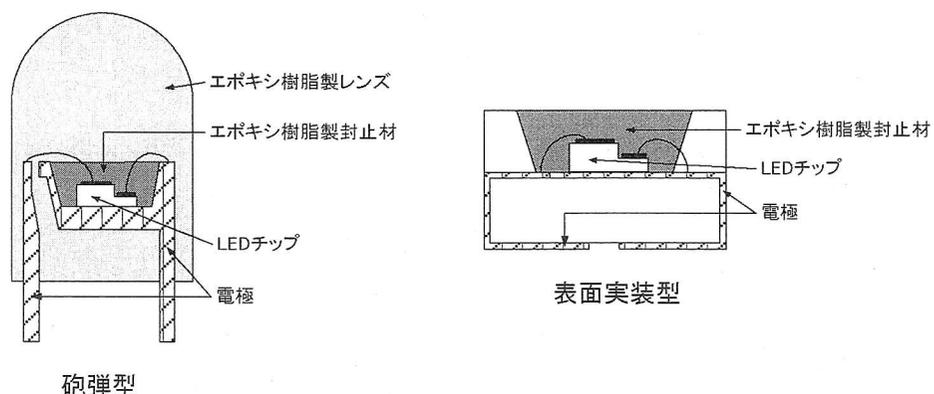


図1 LEDの模式図

* Yutaka Tsujimura ナガセケムテックス(株) 研究開発部 研究員

電極上に LED チップが実装され、その周りがエポキシ樹脂で封止される。特に砲弾型の場合、封止材の外側に別のエポキシ樹脂でレンズ状にモールドされている²⁾。

エポキシ樹脂は加工性に優れ、成型・硬化後は優れた機械的強度を持つため、LED チップを外部から保護するのに適しているばかりでなく、比較的屈折率が高いため、チップからの光を効率良く取り出すことができる。

使用するエポキシ樹脂は透明タイプで高温でも熱変形しにくいビスフェノール A グリシジルエーテルが好んで用いられてきたが、変色を避ける場合は比較的耐候性に優れる脂環式エポキシを使う。

ところが、短波長光に曝したり、高熱をかけたりするとエポキシ樹脂は黄変しやすい。それゆえ紫外や青色で発光する LED、あるいは電流量増加で発熱量が大きくなった LED の封止用樹脂としてエポキシ樹脂を用いた場合、駆動時間の経過とともに劣化が進行し、LED ランプの光量が低下する³⁾。一方周辺部材においても、DVD 等で用いられているプラスチックレンズなどの光学系部品やディスク基板では、400 nm より短い波長の光を吸収するため、短波長レーザー光等が透過できないばかりか部材の劣化を招く⁴⁾。それゆえ実用的な記録媒体用発光素子は青紫色半導体レーザー（発振波長 405 nm）⁵⁾が限界とされている。もし紫外光レーザーのような、より短波長化された光源を用いることができれば、記録媒体の更なる大容量化が達成できる。

以上より、短波長光及び熱の暴露を長期に渡って受けても光透過率の低下が起こらない透明樹脂材料の開発は、光の短波長化をより促進し多岐にわたる分野の技術開発の発展に大きく貢献できるものと確信する。以下、光や熱に耐久性がある LED 封子用透明樹脂材料の開発を中心に述べる。

2 樹脂の劣化と安定剤

前節で述べたように、エポキシ樹脂は光や熱により劣化を受けるが、その原因の多くは酸化を伴う連鎖機構とされている⁶⁾。特に透明材料の場合、わずかでも酸化が起これば着色するので問題となる。エポキシ樹脂のような高分子が酸化によって劣化を受けることは以前から知られており、各種安定剤が考案されている。それらを表 1 にまとめた。まず 1 次酸化防止剤は熱に対してフェノール系、光に対してはヒンダードアミン系に代表される。それぞれ独立に使用した場合は各々優れた安定化効果を示す。LED の場合、光と熱を同時に発生するので、双方に対する耐久性が必要となる。そこで 2 種類の安定剤を併用する検討を数多く詳細に行ってみたが、有効な組み合わせが見出せず、お互いの効果を相殺するだけであった。その理由は未だ不明であるので、今後良好な組み合わせを発見して問題が解決される可能性も残されているが、一般に出回って

表1 各種安定剤と問題点

| 種類 | 主な安定剤 | 問題点 |
|---------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1次酸化防止剤 | 熱に対して→フェノール系など 光に対して→ヒンダードアミン系など | フェノール系とヒンダードアミン系を併用すると効果が相殺 |
| 2次酸化防止剤 | チオエーテル系, リン系など | 1次酸化防止剤との併用が必要 |
| UV吸収剤 | ベンゾフェノン系など | LEDの発光を妨げる |
| クエンチャー | Niキレート系など | クエンチャー自身が発色団 |

る酸化防止剤については、ほとんど網羅したので、非常に困難と思われる。また2次酸化防止剤は1次酸化防止剤との併用が条件であるため1次酸化防止剤が有効でない場合は導入する意味がない。またUV吸収剤はLEDから発せられた光そのものを吸収してしまうので、輝度を低下させるだけである。さらに、クエンチャーはそれ自身が発色団であり、透明材料を自ら着色させてしまう。

以上より、安定剤の添加はLED封止材料の透明性を維持させることには適さないと見られる。即ち、透明材料の劣化防止を安定剤に頼ることなく、化学構造そのものが光や熱に対して耐久力を有する材料を探索することが有効である。そこで、アクリル系、シクロオレフィン系、エポキシ系、シリコン系など市販の透明材料をUV暴露（高圧水銀灯照射）および150℃で熱エージングさせて光透過率を測定し、初期状態との違いを調査した。その結果、シリコンゴムが光および熱に対して最も耐久力があることが判明した。シリコンゴムは無機的要素であるシロキサン骨格を有しているところが大きな特徴であり、この構造が光・熱双方の耐久性に大きく寄与するものと考えられる。

3 シルセスキオキサンの導入

シロキサン骨格がUV暴露、熱エージング双方に耐久性を示すことが判明したので、ケイ素酸化物を構造単位で分類し、封止用樹脂材料として、どの構造単位（表2）が適しているかを考えてみる。

表2に示すように、

M単位：基本単位は1官能であり、反応後は $R_3SiOSiR_3$ のような2量体が形成されるだけで通常は液状である

D単位：基本単位は2官能で、鎖状ポリマーが形成される。鎖状ポリマー同士を架橋させることで成型体は得られるが、硬さがなく、機械的強度は乏しい。シリコンゴムに代表

表2 ケイ素酸化物の構造単位

| 単位の名称 | M単位 (1官能性) | D単位 (2官能性) | T単位 (3官能性) | Q単位 (4官能性) |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 基本単位 | | | | |
| 形成される構造 | | | 図2参照 | |

される

T単位：シリコン（D単位）とシリカ（Q単位）の中間で、詳細は後述する

Q単位：シリカ構造でガラスやゾルゲルガラスが属する。この構造は加工性が乏しい上に、硬化時に脱離する物質により気泡やクラックが入りやすい

以上より、封止材のような成型体を構築するにはT単位が適しており、この単位から構成されるケイ素酸化物はシルセスキオキサンと呼ばれる（Silsesquioxane. それぞれ Sil=ケイ素, sesqui=1.5, oxane=酸素の意。組成式としては $(R-SiO_{3/2})_n$ と表される）。化学構造は図2に示す3種類に大別されるが、(a)のランダム構造は特に規則性がないものを言う。これに対して(b)のはしご状の構造や(c)のかご状構造は有限な分子サイズを有するモノマーないしはオリゴマーとして存在する場合が多く、ポリマーのビルディングブロックとしての活用⁷⁾が容易である。しかも(b)あるいは(c)はその堅牢な構造から耐熱性に優れており、熱エージングやUV暴露にも耐え得る成型体の原料として期待できる。

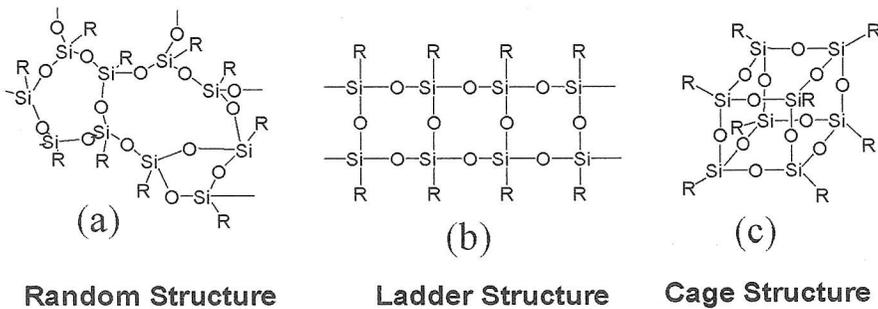


図2 シルセスキオキサンの取り得る構造

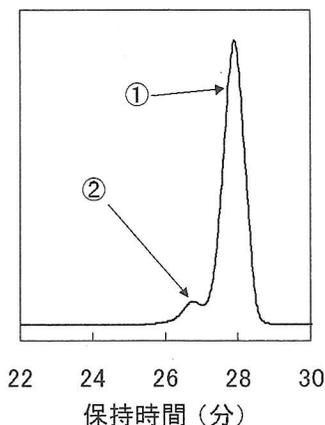


図4 分別後のシルセスキオキサン骨格エポキシ樹脂のGPCクロマトグラム

が多い。それゆえ、構造が明確で、単一の分子量を有するカゴ型構造のシルセスキオキサンは三次元的な構造を有する成型体の原料として適している⁸⁾。よって本検討でもカゴ型構造のみを選別することにした。そこで、分別法⁹⁾を用いて、粗生成物（成分①と②の混合物）から、カゴ型構造体のみを取り出すことを試みた¹⁰⁾。その結果、分別前は全体の60%であった成分①が95%以上の純度にまで上がった（図4）。

5 シルセスキオキサン骨格エポキシ樹脂の硬化物

前節で述べたように、カゴ型シルセスキオキサン骨格を有するエポキシ樹脂（以下SQ-EPと称する）に硬化剤として酸無水物である無水メチルーヘキサヒドロフタル酸を、硬化促進剤として4級ホスホニウム塩を混合し、加熱して厚さ1mmの分光器測定用試験片を作製した。比較のために、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂も適宜用いた（図5）。

得られた試験片の透過率を初期、UV暴露/100時間（高圧水銀灯、照射強度1.24kW、83℃、相対湿度20%）後、150℃熱エージング/100時間後で評価した。UV暴露前後の透過率を図6に示す。既に従来のエポキシ樹脂の中では脂環式エポキシの透過率維持力が最も優れていたことがわかっていたので、脂環式エポキシと比較することにした。検討の結果、SQ-EPは脂環式エポキシより、UV照射後の透過率が飛躍的に向上した。これはシルセスキオキサンに含まれるシロキサン骨格がUVに対して狙い通りの耐久性を示したためであると考えられる。一方、熱エージングをかけた場合は、脂環式エポキシと同等の結果であった。

さて、LEDは消費電流が低いため、発熱も少ないとのイメージを持たれがちであるが、実際

第5章 新規樹脂材料の合成と光学用途への応用 (LED 封止材料開発を中心として)

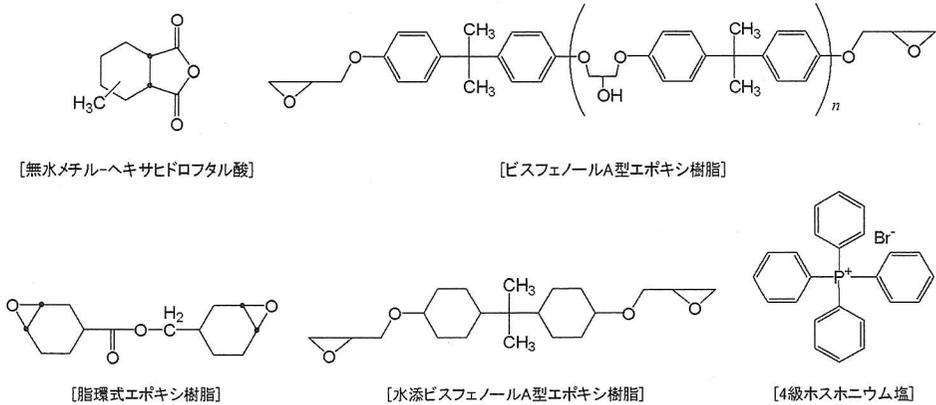


図5 用いた化合物の構造

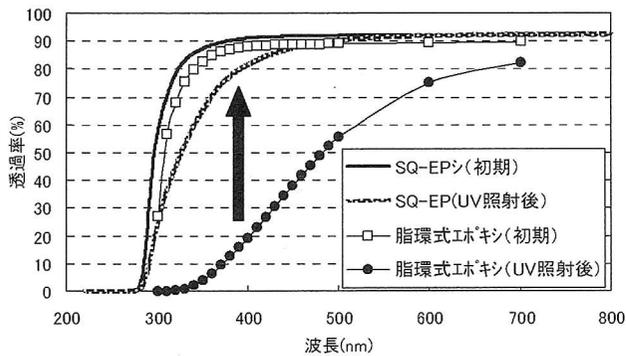


図6 UV 暴露前後の透過率

には発光体の近傍は高温である。特に印加電流値を増大させて輝度を高めるとLEDチップの周囲温度は150～200℃となり¹¹⁾、かなりの熱がかかる。しかも電流値と輝度は比例せず、電流値を2倍にしても輝度は2倍にはならないため¹²⁾、どうしても電流値を上げる傾向にある。こうしたLEDの自己発熱による素子や基板の破壊を防ぐために、最近では基板の放熱方法の研究も行われている¹³⁾。また、LED発光-消光を繰り返せば、加熱-冷却も繰り返すことになる。それに伴い封止材も膨張-収縮を繰り返し、封止材中にクラックが発生する原因となり得る。クラックの発生はLEDチップの保護を目的とする封止材としての役割を無くすだけでなく、輝度をも低下させるので避けなければならない。そこで硬化物の強度を調べるために、3点曲げ試験¹⁴⁾を実施した(表3)。SQ-EPとビスフェノールA型エポキシを比較すると、破断までの距離(クロスヘッドの最大変位)、曲げ強度、ヤング率のいずれもの項目において、SQ-EPの方が小さい値となった。これはSQ-EPの方が低強度で変形しやすく、脆い状態であることを示す。

表3 硬化物の3点曲げ試験結果

| サンプル | 最大変位(mm) | 曲げ強度(MPa) | ヤング率(MPa) |
|-------------------|----------|-----------|-----------|
| SQ-EP | 10 | 60 | 2026 |
| ビスフェノールA型 エポキシ | 15 | 92 | 2503 |

更に、SQ-EP/酸無水物から成る試験片のヒート・サイクル試験¹⁵⁾を実施したところ、クラックの発生も確認された。これら曲げ試験およびヒートサイクル試験の結果から、クラックの発生はSQ-EPの架橋密度が高いためではないかと考えた。架橋密度が高いと架橋点の拘束を受け、スムーズな膨張・収縮が妨げられ¹⁶⁾、樹脂に破損部分が生じている可能性がある。そこで架橋密度を調べるために、動的粘弾性を測定した。この測定で得られるゴム状平坦部の弾性率が高いほど架橋密度が高い^{17,18)}。もし、SQ-EP/酸無水物の硬化物のゴム状平坦部の弾性率が高ければ、架橋密度が高く、柔軟性がなくなり、成型物は脆化する。

測定の結果を図7に示す。予想通りゴム状平坦部の弾性率が上昇しており、クラックの発生は架橋密度が高いためであることが判明した。SQ-EPはUVに対する耐久性は優れているが、クラックの発生は避けなければならない。そこで、SQ-EPと従来の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂(BPA)とを重量比で1:1にブレンドして、クラックの発生を抑えながらも、光や熱に対する耐久性は維持しているかどうかを調べた。まず、ヒートサイクル試験の結果、クラックは発生していなかった。続いて実際に青色LEDチップを封止して、通電試験を実施した。従来のエポキシ樹脂のみ、市販のシリコン樹脂(2種)も比較のために用いた。図8(a)に見ら

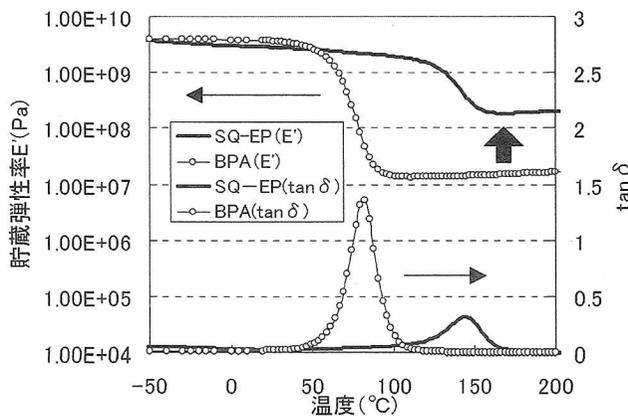


図7 硬化物の動的粘弾性挙動(1)

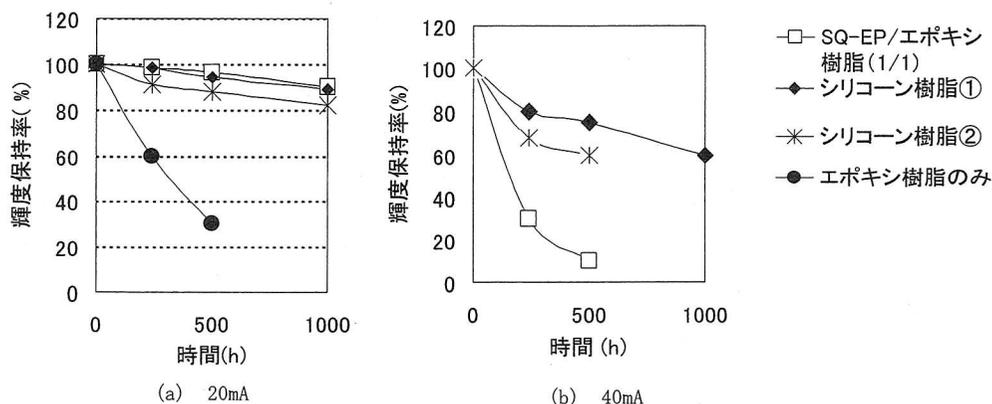


図8 LED 通电試験における輝度変化

れるように、SQ-EP と従来のエポキシ樹脂をブレンドした場合 (図 8 (a) □) は輝度保持率が良好であり、シリコン樹脂と同等であった。これに対してエポキシ樹脂のみ (図 8 (a) ●) の場合は、輝度保持率が下落し、耐久性がなかった。これは図 6 で見られたように、エポキシ樹脂の UV に対する耐久性が乏しいことが原因と考えられる。以上より、たとえ SQ-EP に従来のエポキシ樹脂をブレンドして SQ-EP の含有量を半減させたとしても、輝度保持には SQ-EP が十分寄与していることが判明した。

ところが、より強力な輝度を得るために、電流値を 20 mA から 40 mA に上げて試験したところ、市販のシリコン樹脂との間に差が生じ、SQ-EP は大きく劣化した (図 8 (b))。先の透過率試験で SQ-EP は、UV 暴露試験では透過率維持力が飛躍的に伸びたが、熱エージング試験では従来のレベルを維持するに止まっていた。おそらく、LED 通电試験での電流値増大は、内部温度を大きく上昇させたのではないかと考えられる。

以上の検討から、課題は下記のようになり、新たな分子設計をしなければならなくなった。

- ① クラックを防ぐために、より可撓性を持たせるか、架橋密度を下げた分子構造にする
- ② 透明性維持率をより高めるために、無機要素を更に増大させる

6 シルセスキオキサン骨格エポキシ樹脂の改良

前節で述べた課題を解決するために、新たな分子構造を導入した。新しいシルセスキオキサンエポキシ誘導体^{19,20)}の構造を図 9 に示す。SQ-EP には直接 γ -グリッドキシプロピル基が直接結合していたが、新しいシルセスキオキサン誘導体には間に -OSi- ユニットを設けた。以後、この新しいシルセスキオキサン誘導体を SQ-OSi-EP と呼ぶ。

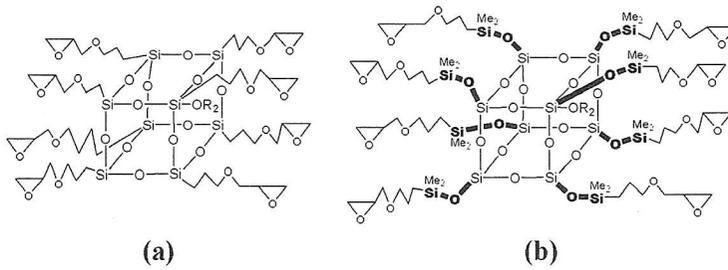
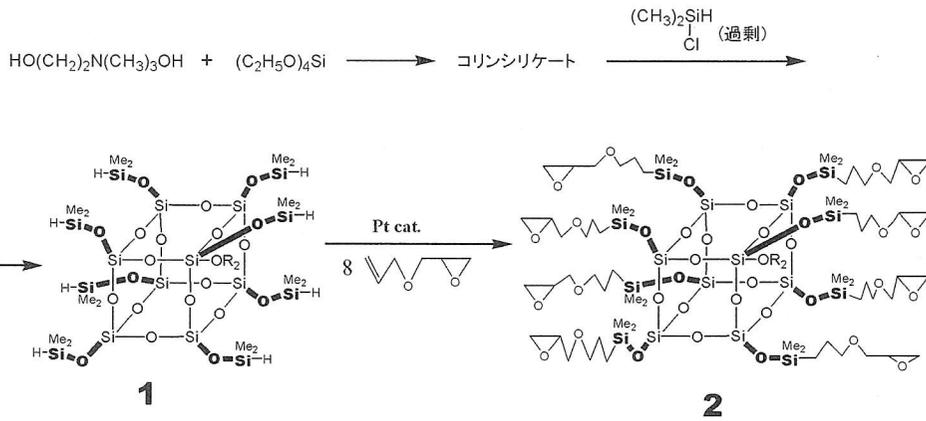


図9 (a) SQ-EPと (b) SQ-OSi-EP



スキーム2 SQ-OSi-EPの合成

-OSi-ユニットを導入したことで期待される効果は以下の通りとなる。

- ① 各頂点にフレキシブルな-OSi-ユニットが導入され、可撓性が付与される
- ② ケイ素含有率がSQ-EP (16.8%) からSQ-OSi-EP (23.3%) に上がり、無機要素が大きくなる
- ③ 中間体が末端に置換基導入可能構造であるため、導入物を選ぶことで、官能基濃度が調節できる

実際の合成経路はスキーム2に示す通りであり、水酸化コリンとテトラエトキシシランを出発点として、コリンシリケートおよび中間体SQ-OSiH(1)を経由し、アリルグリシジルエーテルとのヒドロシリル化反応によりSQ-OSi-EP(2)を合成した。

7 SQ-OSi-EPの硬化物

SQ-OSi-EP(2)についても、先のSQ-EPと同様に無水メチルヘキサヒドロフタル酸を硬化

剤として、硬化物を作製した。

まず、UV暴露/100時間後と150℃熱エージング/100時間後の透過率をSQ-EPと比較した。UV暴露試験ではSQ-EPとSQ-OSi-EP(2)の差はあまりなかったが、熱エージング後ではSQ-OSi-EP(2)の方が透過率維持に優れ、課題であった耐熱性が改善された(図10)。続いて硬化物の3点曲げ試験を実施したところ、SQ-OSi-EP(2)はSQ-EPに比べて最大変位と曲げ強度は増大し、ヤング率は減少したため、脆さが軽減されていた。更にヒートサイクル試験ではクラックの発生が大幅に減少したものの、発生をなくすことはできなかった。そこで、再度動的粘弾性を測定したところ、ゴム状平坦部の弾性率は下がり、従来のエポキシ樹脂に近づいた。これはフレキシブルな-OSi-ユニットの影響と考えられる(図11)。しかしながら、従来のエポキシ樹脂

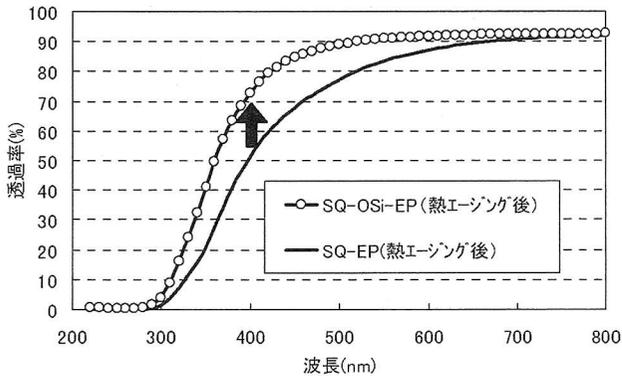


図10 熱エージング前後の透過率

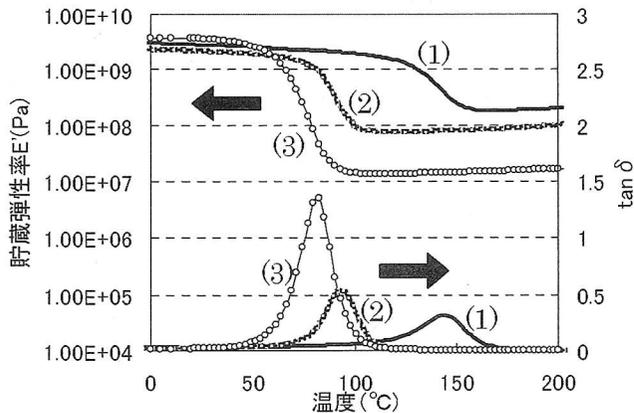


図11 硬化物の動的粘弾性挙動 (2)

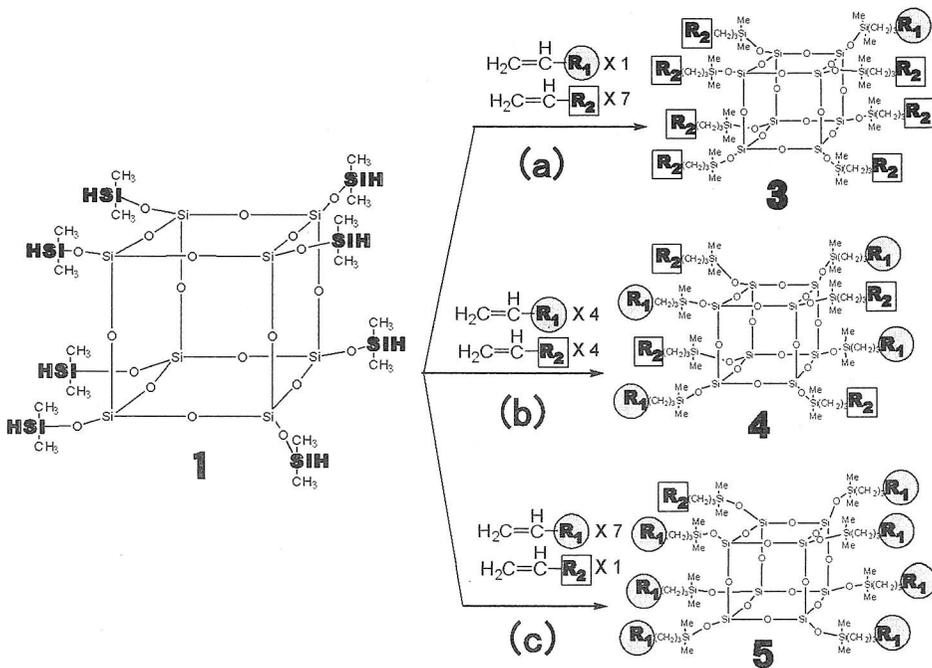
(1) SQ-EP, (2) SQ-OSi-EP, (3) 従来のエポキシ

と同じレベルまでには弾性率が下がらなかったため、脆化を完全になくすことができなかったことも理解できる。

8 異なる置換基の導入

前節で述べたように、依然としてクラックが発生するのは架橋密度がまだ高すぎるためと考え、官能基の導入をこれまでの γ -グリシドキシプロピル基のみではなく、一部反応性のない置換基に置き換えることで架橋密度を下げるのができないかと考えた。そこでスキーム 3 に示すような方法を検討した。

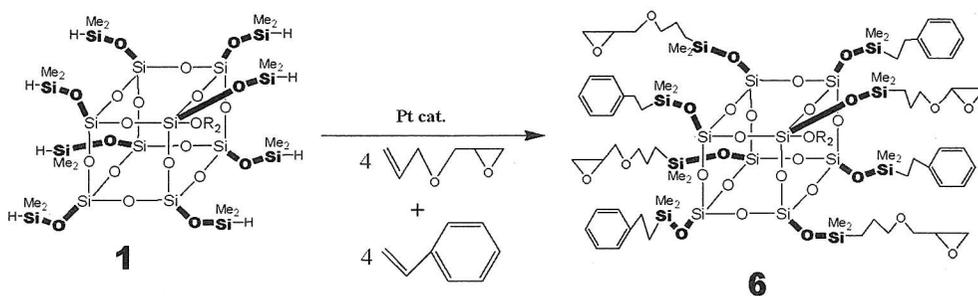
SQ-OSiH (1) に二重結合を持つ化合物をヒドロシリル化で導入する手法は従来と同じであるが、異種の二重結合化合物を同時に比率を調節して仕込む。例えばスキーム 3 において、(a) の経路では $R_1/R_2=1/7$ で仕込むので、出来上がった SQ-OSi-R 化合物は 8 箇所の頂点のうち 1 箇所のみ R_1 で他の 7 箇所は R_2 となる SQ 誘導体 (3) が得られる。同様に、(b) 経路ならば R_1 と R_2 は 4 対 4 で等しく SQ 誘導体 (4)、(c) 経路ならば R_1 と R_2 は 7 対 1 で SQ 誘導体 (5) ができ、(a) とは全く逆転することになる。実際、得られた化合物の置換基導入比率を NMR の測定より算出



スキーム 3 異なる置換基の導入

したところ、ほぼ仕込み比と一致していた。これはあくまでも平均した状態でのこととはいえ、ほぼ狙い通りの化合物を得ることができた。このようにして、グリシジル基を4基、フェネチル基を4基有するSQ誘導体(6)(スキーム4)を用いてLEDデバイスを作製し、ヒートサイクル試験を実施したところ、クラックは発生しなかった。しかしながら、現段階では成型体を作る際の硬化時間が非常に長いことなど、ハンドリングに問題があり、今後の課題である。

さて、SQ-OSiH(1)に異なる置換基の導入は、その比率により屈折率が変わることも判明した。SQ-OSiH(1)にグリシジル基とフェネチル基を導入、あるいはグリシジル基とドデシル基を導入した場合を検討した。図12に、グリシジル基以外の置換基の導入率とSQ誘導体の屈折率を示す。SQ誘導体上8箇所の置換基の全てがグリシジル基の場合の置換基導入率を0%とすると、フェネチル基あるいはドデシル基が全ての置換基に導入された場合を100%とする。検討の結果、導入率の変化とともに屈折率はほぼ直線的に変わった。これは、導入率を定めることで、屈折率が調節できることを意味する。もっとも、導入率を変えれば、硬化物の架橋密度も変わってしま



スキーム4 架橋密度を下げたシルセスキオキサン

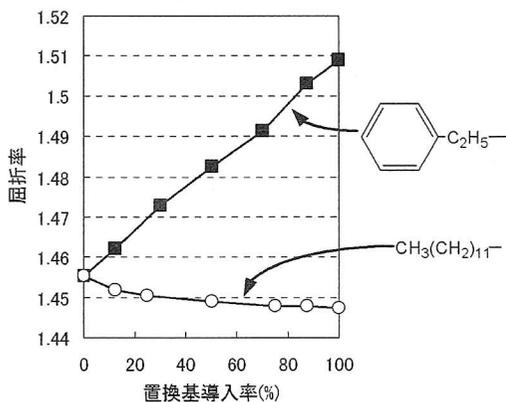
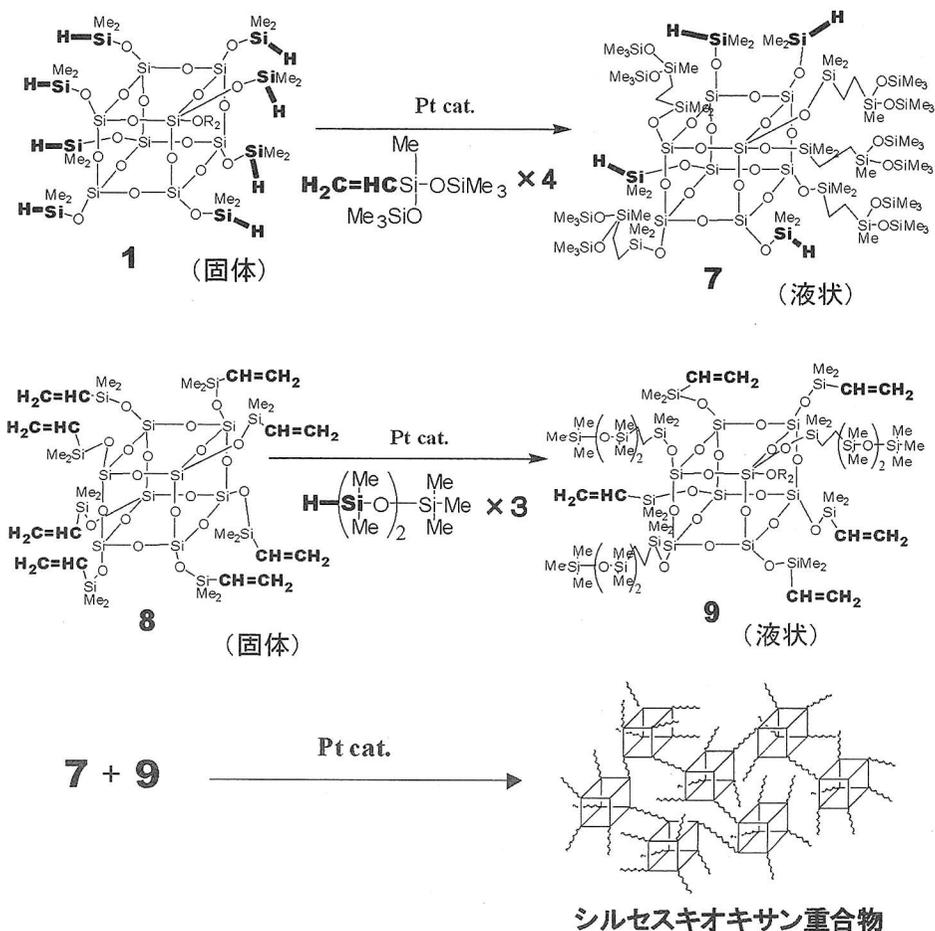


図12 置換基の導入率と屈折率

うので、この手法を応用するには注意が必要であるが、透明材料の開発において、屈折率が調節できる一つの手法が見出せた意義は大きい。

9 シルセスキオキサンのみで硬化させる構造体

これまで述べてきたシルセスキオキサン硬化物は硬化剤として酸無水物である無水メチルーヘキサヒドロフタル酸を使用してきた。その含有率は硬化物全体の約 40 wt. % を占める。ゆえに、酸無水物が物性に与える影響も無視できない。この無水メチルーヘキサヒドロフタル酸の着色状況を調べるために単独で 200 °C / 20 分間の条件で加熱したところ、着色しなかった。しかしな



スキーム 5 シルセスキオキサンのみで硬化させる重合体

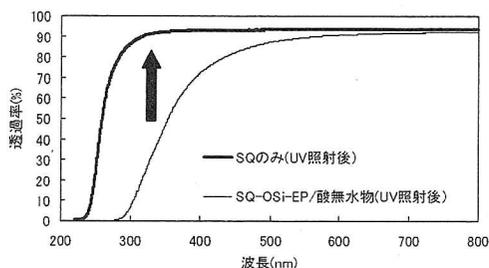


図13 UV照射後の透過率

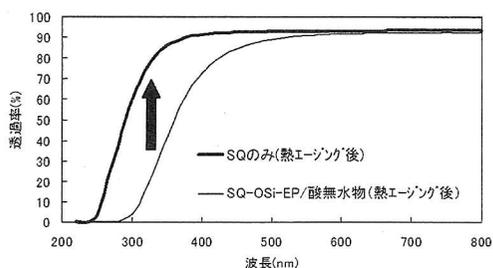


図14 熱エージング後の透過率

がら、硬化促進剤である4級ホスホニウム塩を無水メチルーヘキサヒドロフタル酸に対して0.5 wt. %添加したところ、10分間加熱しただけで着色した。酸無水物に硬化促進剤を添加すれば、着色の原因になり得る。

そこで、硬化剤である酸無水物を使わず、シルセスキオキサンのみで重合させるシステム²¹⁾を検討した。合成経路をスキーム5に示す。SQ-OSiH (1) および SQ-OSiC=C (8) はともに固体である。目的とする成型体は硬化後に気泡が発生していないことが重要なので、硬化反応は無溶剤とすることを旨とした。液状化させるために置換基を導入させ、SQ誘導体 (7) 及び SQ 誘導体 (9) を合成した²²⁾。なお、SQ-OSiC=C (8) は SQ-OSiH (1) と同じ手法で HMe_2SiCl の代わりに $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{SiCl}$ を使って合成した。液状化物7と9を混合し、ヒドロシリル化反応で硬化させて重合物を得た。硬化物をUV暴露/100時間(図13)および150°C熱エージング/100時間後(図14)で評価した。その結果、透過率の維持状態が改善され、期待通り耐久性は向上した。しかしながら、機械的強度の不足など、今後解決しなければならない問題が残されている。

10 おわりに

LED封止材の開発を中心に述べてきた。従来ハードコート材など薄膜としての応用が比較的多かったシルセスキオキサンをバルク状の透明成型体として利用することを試みた。クラックの発生など成型体であるがゆえの障害にも遭遇しているが、分子の改造が容易である柔軟さを活かせば、問題は克服できると考えている。

また、シルセスキオキサンと光学分野のつながりは今後も益々深くなりそうであり、最近でも有機LEDのホール輸送材の開発²³⁾や透明有機-無機ナノコンポジットフィルムの開発²⁴⁾などを一例として、多岐にわたって発展して行くことを期待している。

文 献

- 1) 大寺泰章, 高分子, **55** (6), 418 (2006)
- 2) LED照明推進協議会, 「LED照明ハンドブック」, オーム社, p.42 (2006)
- 3) 日立化成テクニカルレポート, 第47号 (2006.7), p.33
- 4) 橋 浩一, 布上真也, 小野村正明, 東芝レビュー, Vol.59, No.5, p.32 (2004)
- 5) 小野村正明, 東芝レビュー, Vol.60, No.1, p.9 (2005)
- 6) 大勝靖一ほか, 「高分子の劣化機構と安定化技術」, シーエムシー出版, p.3 (2005)
- 7) T. Cassagneau and F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8172 (2002)
- 8) 東芝シリコン, 特許公開, 平11-71462
- 9) 実験化学講座, 8巻, 高分子化学(上), p.21
- 10) 使用溶媒はヘキサン/酢酸エチル混合系が適していた。
- 11) LED照明推進協議会, 白色LEDの技術ロードマップ (JLEDS Technical Report Vol.1, p.5) (2005)
- 12) トランジスター技術, 2006年2月号, CQ出版, p.129
- 13) 広島県立東部工業技術センター研究報告, 第16号 (2003)
- 14) ASTM D-790
- 15) -30 ~ 125 °C / 1000回
- 16) 小椋一郎, DIC Technical Review No.7, p.8 (2001)
- 17) 大久保信明, エスアイアイ・ナノテクノロジー, アプリケーションブリーフ DMS, No.15 (1992.5)
- 18) 室井宗一, 石村秀一, 「エポキシ樹脂」, 高分子刊行会, p.169 (2002)
- 19) I. Hasegawa, K. Ino and H. Ohnishi, *Applied Organometallic Chemistry*, **17**, 287 (2003)
- 20) J. Choi, J. Harcup, A. F. Yee, Q. Zhu, and R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11420 (2001)
- 21) C. Zhang, F. Babonneau, C. Bonhomme, R. M. Laine, Christopher L. Soles, Hristo A. Hristov, and Albert F. Yee, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8380 (1998)
- 22) 置換基を3箇所ないしは4箇所以上導入すると液状化するが, その理由は定かでない
- 23) M. Y. Lo, C. Zhen, M. Lauters, G. E. Jabbour, and A. Sellinger, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5808 (2007)
- 24) K. Hamilton, L. Wahl, R. Misra, and S. E. Morgan, *Polymer Preprints*, **48** (1), 992 (2007)