

Accounts of Materials & Surface Research

Thermal Structure Control of Polymer-Modified Fine Particles and Nanoparticles

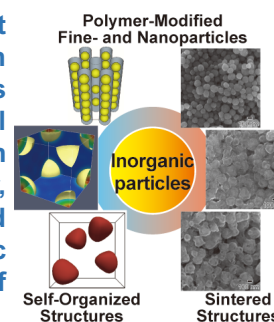
Masaki Matsubara,^{1,*} Kiyoshi Kanie,² Tetsu Yonezawa³

¹ National Institute of Technology, Sendai College, 48 Nodayama, Medeshima-Shiote, Natori 981-1239, Japan

² Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

³ Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan
matubara@sendai-nct.ac.jp

Polymer-modified inorganic fine particles and nanoparticles have a great possibility of developing synergistic functions that cannot be achieved with inorganic materials and organic materials themselves, because polymers exhibit thermally unique behavior. We have focused on these unique thermal behaviors of polymers and designed chemical structures of polymers in terms of the functions required for hybrid materials. In this account paper, low-temperature sintering and sintered structure of Cu fine particles and temperature-dependent self-organized structure of organic-inorganic dendrimers are briefly reviewed. A new preparation method of polymer-modified fine particles by SI-ATRP will also be discussed.



Keyword: Gelatins, Cu Fine Particles, Dendrimers, Self-Organized Structure, SI-ATRP

Masaki Matsubara (born in 1985) received his Ph.D. degree in 2013 from Tohoku Univ. (Prof. Atsushi Muramatsu). Then, he joined Prof. Tetsu Yonezawa's group at Hokkaido Univ. He is currently working for National Institute of Technology, Sendai College as an assistant professor since 2015, focusing on material development by controlling the surface and interface of nanoparticles.



Kiyoshi Kanie, born in 1971, received his Bachelor's deg. from Nagoya Inst. of Tech. in 1994 and Master's deg. from Tokyo Inst. of Tech., in 1996. Then, he was appointed to be an Assistant Prof. at the Univ. of Tokyo, in 1998 (Prof. Takashi Kato). In 2000, he received his Ph.D. degree from Kyoto Univ. (Prof. Tamejiro Hiyama). In 2002, he moved to the present institute as an Assistant Prof. and promoted to an Associate Prof. in 2008 (Prof. Tadao Sugimoto and Prof. Atsushi Muramatsu). Then, he was appointed a full professor at the same institute in 2019. His current research interest includes the development of liquid-phase synthetic methods of functional inorganic nanoparticles. He also focusses on design and synthesis of functional organic materials.



Tetsu Yonezawa (born in 1965, Japan) received his B. Eng, M. Eng, and Dr. Eng. degrees in 1988, 1990, and 1994, respectively, from The University of Tokyo, Japan. After his visiting studies at Ecole Polytechnique de Federale de Lausanne (Switzerland) and Institut sur la Catalyse, Villeurbanne (France), he joined Prof. Toyoki Kunitake's group at Kyushu University as an assistant professor in 1996. He worked at Nagoya University (2001–2002) and The University of Tokyo (2002–2009) as an associate professor. Then, he was appointed a full professor at Hokkaido University in 2009. He received the Hitachi Chemical Award 2011 from the Society for Polymer Science, Japan, a Xingda Lectureship from Peking University in 2015, and other awards. He has been a fellow of the Royal Society of Chemistry since 2016. His current major research interest is to develop functional metal nanoclusters and fine particles for various applications.



高分子修飾微粒子・ナノ粒子の熱的構造制御

松原正樹¹・蟹江澄志²・米澤徹³

¹ 仙台高等専門学校・² 東北大学多元物質科学研究所・

³ 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

1. はじめに

無機微粒子およびナノ粒子の様々な特性はそのサイズや形態に強く影響を受ける。そのため、サイズや形態が非常に良く制御された単分散なナノ粒子を合成することは様々な分野でのナノ粒子の応用を促進する¹⁻⁴。近年の微粒子・ナノ粒子に関する研究の目まぐるしい進歩により様々な合成法が開発され、そのような粒径および形態の揃った無機微粒子・ナノ粒子を簡易に得ることができるようになってきた^{5,6}。一方で、ナノ粒子の特性はサイズ・形態のみならず、ナノ粒子の表面と外界の接点である界面にも影響を受けるため、適切な材料設計による粒子表面の制御が極めて重要となる。

単分散な無機ナノ粒子を得る手法としては、保護配位子となるアルカンチオール⁷やアルキルアミン⁸などの有機分子の存在下、液相中で金属イオンを還元することで、活性の高いナノ粒子の表面が有機分子で保護された有機分子保護微粒子として得る方法が一般的である。低分子量の有機分子と比較して高分子は大きな分子量とモノマー由来の様々な官能基部位(ときには親水性と疎水性の官能基を持ち、両親媒性となることも多い)を複数持つことから、溶液中の金属イオンや核生成期の核を安定化できるため、サイズ制御した単分散な金属微粒子を得やすい⁹。さらに、高分子は通常、その大きな分子量や官能基、立体対称性により特異な熱応答性を示し、室温付近ではアモルファス状または粘性固体であるが、温度上昇に応じてゴム状態あるいは熔融状態をとり、200～300℃以上で気化せず直接熱分解される。また、高分子の中には熔融状態で自発的に液晶構造を形成するもの

もある。例えば、有機デンドロンは Figure 1 に示すような繰り返し構造を有する樹状高分子で、単一の分子量を有する特徴的な高分子である^{10,11,20}。有機デンドロンの中には、複数の分子がカラム状あるいは球状に自己集合し、ヘキサゴナルカラムナール相(Col_h)やキュービック相(Cub)などの液晶相を形成するものがある。そのような高分子が示す熱応答性や液晶性などの特性を無機ナノ粒子・微粒子に付与することで、これまでにない相乗的・協奏的な機能発現に繋がる。

我々の研究グループではこれまでに、粒子の表面保護に用いる高分子の材料設計により低温焼結可能な粒径 100 nm 程度の銅微粒子の合成¹²⁻¹⁶や 10 nm 以下の無機ナノ粒子をコアとした液晶性デンドリマーの自己組織構造形成^{10,17-19}について報告してきた。本稿では、筆者らが合成した表面を高分子で保護した粒子の、特に 200℃以下の熱挙動と焼結構造あるいは組織構造形成について、高分子層のデザインとともに解説する。

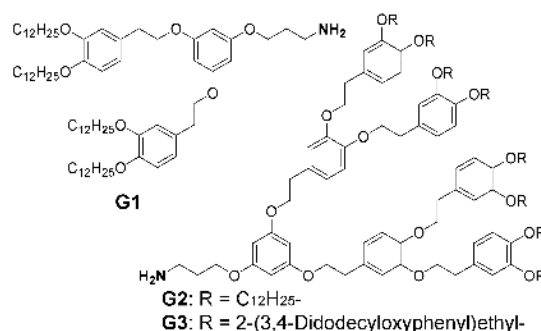


Figure 1. A schematic illustration of typical molecular structure of organic dendrons. Reprinted with permission from ref 10 (*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 2, 808–811). Copyright 2012 American Chemical Society.

2. ゼラチン保護銅微粒子の低温焼結

現在、半導体素子形成技術としてはフォトリソグラフィが主流であるが、金属微粒子をインク状あるいはペースト状に濃厚分散させた導電性インクを利用するプリンティング技術は、省エネルギーかつ省マテリアルな電子回路製造プロセスを実現する。導電性インクに用いられる金属微粒子としては、金や銀などの貴金属の研究がなされているが、コストが高く、銀は基板上でマイグレーションを起こすため、微細配線には向かない。そこで銀と比較してコストが約 90 分の 1 で耐マイグレーション性の高い銅が注目を集めている。銅は空気中で比較的容易に酸化されてしまうため、導電性インクとして銅微粒子を活用するためには分散液中での酸化や凝集を抑制する必要がある。異種金属あるいは金属酸化物コーティングによるコアシェル構造の形成、有機分子、ポリマーなどによる表面保護がなされている。銅微粒子分散液から基板上に電子回路を形成する際、良好な導電性を発現するには熱処理によりそれらの保護層を除去し、銅微粒子同士の表面を接合させる必要があることから、酸化抑制のために表面保護を強固にすると、それだけ高い焼成温度が必要になる。銅微粒子の酸化を抑制しつつ、低温焼結の可能性を与える高分子保護層のデザインは“室温付近では rigid で酸素の侵入を防ぐが、温度変化により軟化し粒子同士の接合を妨げない”である。

そこで、筆者らは生体高分子であるゼラチンを保護剤に用いて、酸化銅を原料としてヒドラジーン水和物による還元反応によりゼラチン保護銅微粒子を作製した¹²⁻¹⁴。ゼラチンはたんぱく質を主成分とする高分子で、構成アミノ酸中のアミノ基やカルボキシル基を多数含有することから、微粒子表面に多座（または面）で配位し、微粒子表面へ高い耐酸化性とアルコール系溶媒への高い親和性を与える。さらに、本研究で用いたゼラチンは銅微粒子表面上で 120 °C 付近にガラス転移点 (T_g) を持ち、 T_g 以上でガラス状態からゴム状態となり軟化する¹⁴。このような

ゼラチンの特性により銅微粒子へ大気中またはインク中での耐酸化性と熱処理時の低温焼結性を同時に付与することが可能となる。具体的なゼラチン保護銅微粒子の合成手順は、まず、ゼラチンを溶解した純粋中に酸化銅粉末を懸濁させ、28%アンモニア水により pH を約 11 に調整し、ヒドラジーン水和物による還元反応により粒径 130 nm 程度の銅微粒子を作製した (Figure 2a)。得られた銅微粒子は薄いゼラチン保護膜により大気中でも数か月以上酸化せず非常に安定であった。この銅微粒子は表面のゼラチン層により α -テルピネオール中に銅微粒子の含有量が約 50 wt%と高濃度で安定分散可能で、ガラスまたはアルミナ基板上にきれいに塗布することができた。焼成は、空気下で 200 °C で熱処理（酸化的焼成）した後に、連続的に 3%水素混合窒素中で 200 °C で焼成（還元的焼成）する酸化還元二段階焼成により行った。200 °C 以下の低温熱処理では、ゼラチン保護層はほとんど熱分解せず微粒子表面を覆ったままの状態であるが、 T_g 以上での軟化効

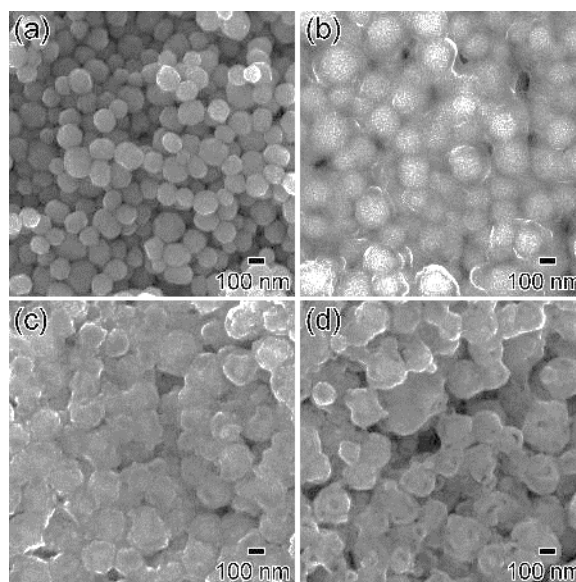


Figure 2. SEM images of (a) as-prepared Cu fine particles, (b) as-printed Cu layer, (c) oxidative annealing at 150 °C, (d) reductive sintering at 150 °C for 8 h. Reproduced with permission from ref 14 with a modification.

果により粒子同士の接合を妨げず、焼成温度を200 °Cから150 °Cまで低下させても銅微粒子の焼結が起り、150 °Cという低温ながらも還元焼成後は緻密な焼結構造を形成し、 $2 \times 10^{-7} \Omega \text{m}$ (バルク銅の約10倍程度) という低抵抗率を示した (Figure 2b-2d). この場合、残存したゼラチン層は導電膜自身にも耐酸化性を付与することが期待できる。

3. 酸分解性ポリマー保護による銅微粒子のプロトン補助低温焼結

上述の通り、銅微粒子は大気中で酸化しやすく、表面保護剤としてゼラチンなどの高分子は長期的な耐酸化性を付与できる点で非常に有用である。一方で、高分子鎖中でモノマー分子間を繋ぐ結合がエーテル結合やエステル結合である場合、有機化学的に酸触媒や強い還元剤で切断することで低分子モノマーに変換することが可能である。そこで、筆者らは高分子の耐酸化性と溶媒親和性を維持したまま、低温で効率的に銅微粒子上の高分子膜を除去することを目的として、Figure 3に示すようなモノマー間がエーテル結合により重合し、プロトンの存在下で加水分解可能な poly-1,4-butanediol divinyl ether (BDVE) を保護剤として銅微粒子を合成した¹⁵。得られた BDVE 保護銅微粒子は、粒径が $110 \pm 45 \text{ nm}$ と比較的粒度分布が広がったが、エタノールに分散させた後、 α -テルピネオール中に移しエタノールを減圧除去することで溶媒中に銅微粒子の質量分率が約 50 wt% で安定に分散し、インク化した。プロトン供給源として 10 wt% のぎ酸を添加し、ぎ酸存在下、窒素雰囲気、150 °C で焼成した。BDVE 中のエーテル結合がぎ酸由来のプロトンにより対応するアルコールに分解され、低温で蒸発可能な低分子フラグメント化することで、150 °C という低温でも効率的に高分子膜を除去し、銅微粒子の焼結構造を形成することで抵抗率が $9 \times 10^{-7} \Omega \text{m}$ である導電薄膜を形成した。さらに、同様の高分子設計により、アミン存在下で低温分解する高分子で保護した銅微粒子を作製し、アミン補助でも低温焼結できることを示した¹⁶。

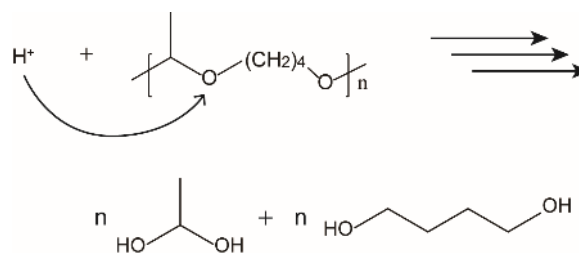


Figure 3. Scheme of the hydrolysis of BDVE in the presence of proton. BDVE is supposed to be 1,4-butanediol and 1,1-ethanediol as monomers by hydrolysis. Reproduced from ref 15 with a modification (Published by The Royal Society of Chemistry).

4. 無機ナノ粒子をコアとした有機無機ハイブリッド dendroimer の液晶性自己組織構造

無機ナノ粒子の三次元周期構造制御は、個々の無機ナノ粒子に由来した特性のみならず、集合構造に由来した相乗的な機能の発現に繋がることから広く研究がなされている。無機ナノ粒子の粒径・表面電位の制御や表面有機分子修飾は、粒子に自己組織性を付与し、三次元周期構造を形成するための代表的な手法である。一方で、有機材料でそのような組織構造を形成するものを考えると、前述の有機 dendron が挙げられる。Dendron は自己集合的に Cub 相や Col_h 相を形成し、熱的な変化により、例えば Col_h 相から Cub 相へと相転移するなど動的に構造変化をする性質を有している²⁰。このような dendron の有する“熱的な自己組織性および構造可逆性”を無機ナノ粒子へ導入することができれば、構造や特性の変換・制御が可能なダイナミックな自己組織構造が形成できると期待できる。そこで当該研究では、表面を CO₂H 基で修飾した球状無機ナノ粒子と末端に NH₂ 基を有するサーモトロピック液晶性 dendron との有機無機ハイブリッド化により、Figure 4 に示すような無機ナノ粒子をコアとした“有機無機ハイブリッド dendroimer”を開発し、無機ナノ粒子へ dendron 由来の自己組織性および動的な性質を付与することで熱的可逆的な自己組織構造形成を行った^{10,17-19}。本研究では Figure 1 に示す第一世代から第三世代の dendron

G1-G3を用いた¹⁰. それぞれ末端にNH₂基を有し, G1は30から60℃でCol_h相を形成した. G2は30から50℃の間でCol_h相を形成し, 60℃以上で直径9.8 nmの球状組織からなる液晶性準結晶構造に相転移した. G3も同様にCol_h相から液晶性準結晶に相転移した. 特に, G2が形成する9.8 nmの球状組織はシングルナノメートルサイズの無機ナノ粒子を内包するのに最適なサイズであり, 無機ナノ粒子をコアとした dendrimer を形成した際に良好な自己組織構造形成能を示した.

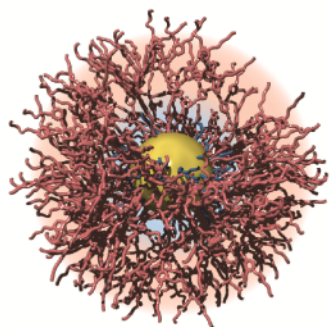


Figure 4. A model structure of the organic-inorganic hybrid dendrimer with an inorganic nanoparticle-core. Reproduced with permission from ref 18 with a modification.

dendrimer のコアにはまず金ナノ粒子^{10,17}を用いた. CO₂H基で修飾した金ナノ粒子の合成は, 有機溶媒中でC₁₂H₂₅SH (DT) およびHOCC₁₅H₃₀SH (MHA)の両存在下での金イオンの還元により行った. DTとMHAの比が10/3.8のとき, 得られた金ナノ粒子は粒径が6.8 ± 0.7 nmであった. dendron修飾は dendron末端のNH₂基と金ナノ粒子表面のCO₂H基の間のアミド結合形成により行った. 得られた金ナノ粒子をコアとした有機無機ハイブリッド dendrimer は金ナノ粒子への dendron修飾量が1粒子あたり280分子であり, TEMグリッド上で粒子間距離が約14 nmである六方晶構造を形成した (Figure 5a,5b). 温度可変 SAXS 測定により三次元構造を評価したところ, 130℃では Figure 5c に示すような中心のカラムの粒子数が半分である特殊なCol_h相, すなわち, 電子密度が高い格子と低い格子が組み合わさったヘキサゴナル超格子

子 (HS) を形成していることがわかった. この際, カラム間の距離は11.8 nmであり, 三次元でもTEM像で得られた六方晶構造に相当する構造を形成していることがわかった. さらに, 150℃に昇温し長時間アニールすると, HS構造から液晶性単純立方格子構造 (SC)へ相転移が起こった (Figure 5d). HS構造やSC構造は格子内の充填率が低く不安定な構造であるため, これまでにナノ粒子からなる組織構造でそのような充填率の低い構造が形成された例は無いが, 本研究ではHS構造やSC格子中の空隙を dendron層が占有することで構造を安定化することで初めて成しえたと考えられる. dendronの修飾量を変化させると, そのような構造形成および相転移挙動は見られず, 十分な dendron修飾により dendronの動的な性質をナノ粒子へ付与できることが明らかとなった.

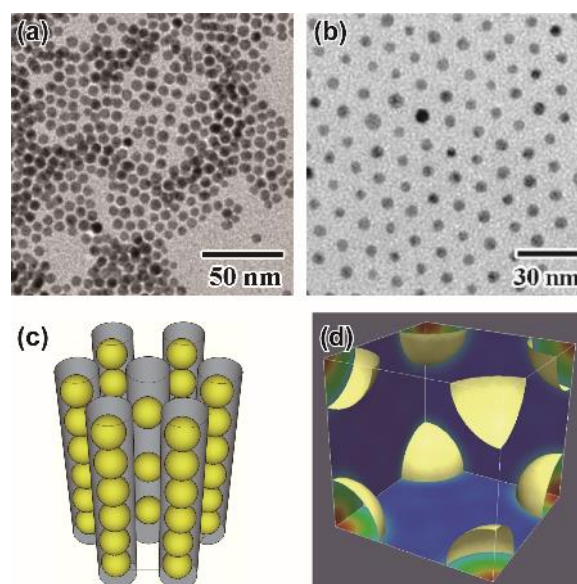


Figure 5. TEM images of (a) CO₂H-modified Au nanoparticles, (b) hexagonal packing of Au dendrimers on a TEM grid. (c) A schematic illustration of the hexagonal superlattice (HS) structure. (d) An electron density map of the liquid crystalline simple cubic structure (SC). Reprinted with permission from ref 10 (*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 2, 808–811) with a modification. Copyright 2012 American Chemical Society.

デンドリマーのコアとして CdS 量子ドット^{18,19}を用いた場合、集合構造に由来した発光消光現象が観察された。CO₂H 修飾 CdS 量子ドットの合成は金ナノ粒子の CO₂H 修飾と同様に、DT と MHA の両存在下で行い、DT/MHA 比が 10/3.2 で粒径が 3.9 ± 0.4 nm の CdS 量子ドットが得られた。この CdS 量子ドットを用いて有機無機ハイブリッドデンドリマーの合成を行うと、デンドロン修飾量が 1 粒子あたり 69 分子であるデンドリマーが得られた。温度可変 SAXS 測定により、基板上に塗布した CdS 量子ドットをコアとしたデンドリマーは 150 °C で長時間アニール後に Figure 6a に示すような空間対称性の低い液晶性 $P2_13$ 構造を形成することが明らかとなった。この際、アニール温度を段階的に上昇させると Figure 6b に示すようにフォトルミネッセンスの発光強度が徐々に減少し、150 °C ではほとんど消光した。しかし、一旦 150 °C で消光した CdS デンドリマーをクロロホルムに再分散させ、基板上へ再塗布するとフォトルミネッセンスの発光強度はアニール処理前に戻った。このことから、CdS デンドリマーの特異な発光消光現象は 150 °C で液晶性 $P2_13$ 構造を形成したことによって生じており、CdS 量子ドットのデンドロン配位子が表面上で再配列することでデンドロン分子中のベンゼン環がスタッキングし、フォトルミネッセンスの励起エネルギーの伝導パスを形成し消光したと考えられる。このような新たな機能発現も高分子がナノ粒上で協奏的に作用したことによるものと結論付けられる。

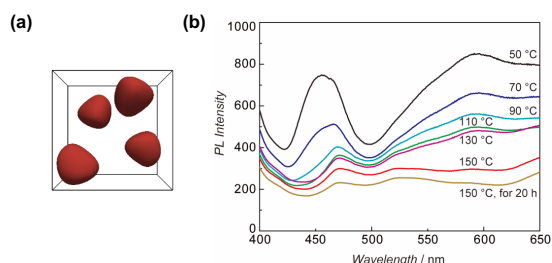


Figure 6. (a) A schematic illustration of low symmetry $P2_13$ cubic structure. (b) Anneal temperature-dependent photoluminescence intensity of CdS dendrimers. Reproduced with permission from ref 18 with a modification.

5. SI-ATRP によるポリマー修飾微粒子

以上の通り、ナノ粒子・微粒子表面の高分子保護は銅微粒子の低温焼結を促進し、ハイブリッドデンドリマーの組織構造化と協奏的機能発現を実現する。筆者らは微粒子表面への高分子保護の手法として、新たに粒子表面にラジカル重合の開始剤部位を導入することで、粒子表面からラジカル重合を行う表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) に着目した材料開発を行った^{21,22}。具体的には、サイズの異なるスピンドル型、立方体状、六角平盤状の α -Fe₂O₃ 微粒子およびスピンドル型の Fe₃O₄ 微粒子の表面に poly(methyl methacrylate) (PMMA) をグラフト化し、形態異方性のある単分散 PMMA 修飾酸化鉄微粒子を合成した (Figure 7)。得られた PMMA 修飾 Fe₃O₄ 微粒子は 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl) amide ([Bmim⁺][NTf₂⁻]) のイオン液体中に幅広い重量比で分散可能で、イオン液体中で形態異方性の PMMA 修飾 Fe₃O₄ 微粒子が外場の磁場の向きに応じて自発的に配列することでリオトロピック液晶性を示した。

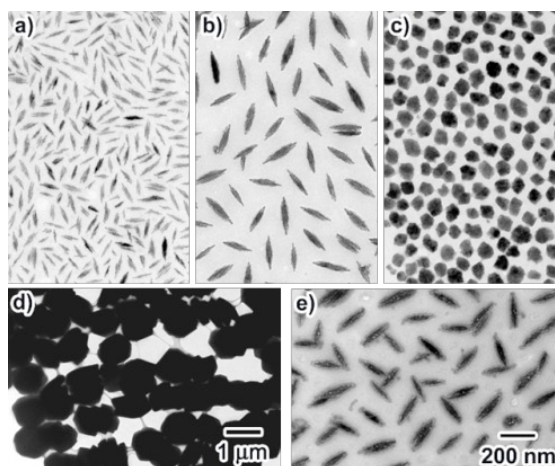


Figure 7. TEM images of PMMA-modified iron oxide fine particles, controlled in size and shapes. (a, b) α -Fe₂O₃ with a spindle shape in different sizes. (c) α -Fe₂O₃ with a cuboidal shape. (d) hexagonal platelet α -Fe₂O₃. (e) Fe₃O₄ with a spindle shape. The scale bar in (e) is common for (a)-(c). Reproduced with permission from ref 22.

6. まとめ

本稿では高分子の特徴的な熱応答性を活用した高分子保護無機微粒子およびナノ粒子の合成とそれらが形成する集合構造について概説した。高分子に期待する物性から材料設計することで、微粒子・ナノ粒子単独では成しえない協奏的な機能の発現や集合構造を形成することが可能となる。

7. 謝辞

本研究の一部は、「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の共同研究プログラムの助成を受けて実施された。ここに感謝の意を記す。

参考文献

- 1) A. Albanese, P. S. Tang, W. C. W. Chan, *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **2012**, 14, 1–16.
- 2) J.-F. Li, Y.-J. Zhang, S.-Y. Ding, R. Panneerselvam, Z.-Q. Tian, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 5002–5069.
- 3) Y. Nie, L. Li, Z. Wei, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 2168–2201.
- 4) E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. Huang, C. J. Murphy, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 2740–2779.
- 5) M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1783–1791.
- 6) Z. Wu, S. Yang, W. Wu, *Nanoscale*, **2016**, 8, 1237–1259.
- 7) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 0, 801–802.
- 8) Y. Yong, T. Yonezawa, M. Matsubara, H. Tsukamoto, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 23, 5890–5895.
- 9) N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 1179–1201.
- 10) K. Kanie, M. Matsubara, X. Zeng, F. Liu, G. Ungar, H. Nakamura, A. Muramatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 2, 808–811.
- 11) B. M. Rosen, D. A. Wilson, C. J. Wilson, M. Peterca, B. C. Won, C. Huang, L. R. Lipski, X. Zeng, G. Ungar, P. A. Heiney, V. Percec, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17500–17521.
- 12) M. Tomonari, K. Ida, H. Yamashita, T. Yonezawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2008**, 8, 5, 2468–2471.
- 13) T. Yonezawa, H. Tsukamoto, M. Matsubara, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 75, 61290–61297.
- 14) M. Matsubara, T. Yonezawa, H. Tsukamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, 88, 12, 1755–1759.
- 15) M. Matsubara, T. Yonezawa, T. Minoshima, H. Tsukamoto, Y. Yong, Y. Ishida, M. T. Nguyen, H. Tanaka, K. Okamoto, T. Osaka, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 124, 102904–102910.
- 16) Y. Yong, M. T. Nguyen, T. Yonezawa, T. Asano, M. Matsubara, H. Tsukamoto, Y.-C. Liao, T. Zhang, S. Isobe, Y. Nakagawa, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, 5, 1033–1041.
- 17) M. Matsubara, A. Miyazaki, X. Zeng, A. Muramatsu, G. Ungar, K. Kanie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2015**, 617, 1, 50–57.
- 18) M. Matsubara, W. Stevenson, J. Yabuki, X. Zeng, H. Dong, K. Kojima, S. F. Chichibu, K. Tamada, A. Muramatsu, G. Ungar, K. Kanie, *Chem*, **2017**, 2, 6, 860–876.
- 19) H. Nakajima, D. Matsuki, Y. Fukunaga, T. Toriyama, K. Shigematsu, M. Matsubara, K. Kanie, A. Muramatsu, Y. Murakami, *Microscopy*, **2019**, 1–6.
- 20) X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs, *Nature*, **2004**, 428, 157–160.
- 21) K. Kanie, J. Yabuki, K. Hayashida, O. Watanabe, M. Matsubara, M. Nakaya, A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **2016**, 45, 2, 119–121.
- 22) J. Yabuki, M. Matsubara, Y. Takanishi, A. Muramatsu, K. Kanie, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 3, 303–306.