

反応・溶媒除去を伴うポリイミドフィルムの テントー内加熱時のボーイング現象の予測

伊藤 利尚*・山田 敏郎*・杉原 元樹*・森 計吾*

Prediction of Bowing Phenomenon for Polyimide Film Accompanying Reactions and Removal of Solvents During Film Heating with Tenter

Itoh, Toshihisa*/Yamada, Toshiro*/Sugihara, Genki*/Mori, Keigo*

In this report, the bowing behavior and the state of stress in PI film during tenter heating process were predicted by a finite element method (FEM). In the FEM analysis, the authors focused especially on the first zone of tenter heating where the shrinking stress and changes in film hardness arise resulting from removal of residual solvents and chemical reaction (imidation). The analysis was carried out under the assumption that the PI film in the tenter heating was linear-elastic. From the orientation measurements of PI film, which underwent the heating at the tenter 1st zone, the angle of orientation axis at the film edges tilted approximately 45 degrees from the machine direction (MD) and became level with the transverse direction (TD) at film center. These results comparatively agreed with the direction of the maximum principal stress calculated by FEM. Moreover the FEM results revealed reverse bowing around the entrance of tenter.

Key words : Polyimide film/Molecular orientation/Aanisotropy/FEM/Bowing phenomenon

1. 緒 言

ポリイミド (PI) フィルムは耐熱性、電気絶縁性、化学的安定性に優れ、屈曲性を有することから、携帯電話、ハードディスクドライブ用サスペンション、大型液晶周辺部といった情報関連機器用のフレキシブルプリント回路基板のベースフィルムとして幅広く用いられる。中でも高精細なフレキシブルプリント回路基板にはPIフィルムにも当然高い寸法安定性が求められ、低熱膨張・低吸湿膨張・高弾性率といった特性を有する高寸法安定性PIフィルムが開発・上市されており、市場で認知されつつある¹⁾。

PIフィルムは一般に図1に示す方法、すなわち溶液キャスト工程、乾燥工程、およびテントー加熱工程で構成されるプロセスで製膜される。

製膜工程に先立つ重合工程では、無水ピロメリット酸

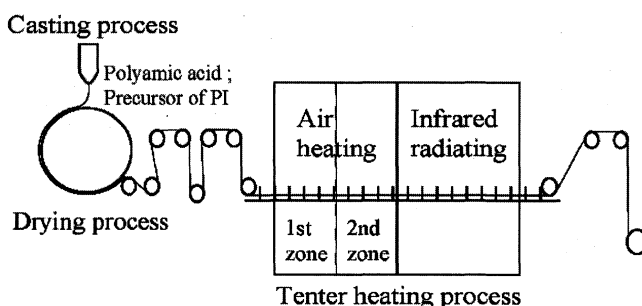


Fig.1 Schematic diagram of polyimide film manufacturing process

(PMDA) や 4,4'-オキシジアニリン (ODA) に代表される酸二無水物成分とジアミン成分とを有機溶媒中で実質等モル量反応させて、PI 前駆体であるポリアミド酸 (poly (amic acid) ; PAA) 溶液を得る。

溶液キャスト工程では PAA 溶液を支持体上へ流延塗布し、乾燥工程にて加熱・乾燥を行うことにより部分的に溶媒を含み、かつ PAA から PI への転化過程にあるゲルフィルムを得る。続くテントー加熱工程ではゲルフィルムの幅方向両端を把持した後、加熱炉内を搬送させて焼成し、完

* 金沢大学大学院自然科学研究科
金沢市角間町 (〒920-1192)
Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University
Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan
2005. 5. 16 受理

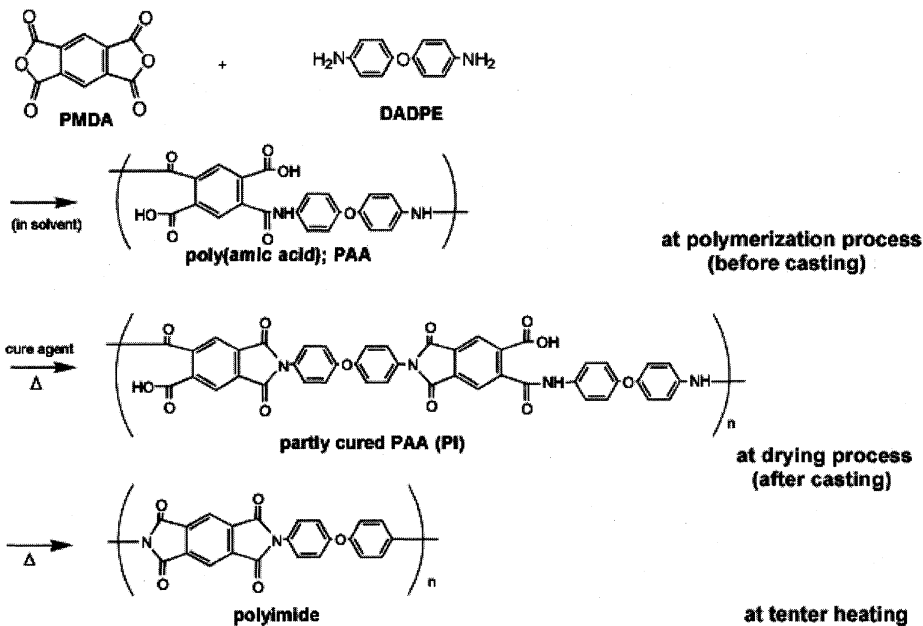


Fig. 2 Reactions from raw materials to polyimide via poly (amic acid) (PAA)

全にPIへ転化する。重合工程および製膜工程での化学反応（イミド化反応）を、PMDA-ODAタイプ（最も代表的な芳香族PIの一つ）を例として図2に示す。

PIフィルム製膜プロセスは他のプラスチックフィルムの製造プロセスと比較すると、テント加熱炉内でも上述の化学反応および溶剤の揮発を伴う点が特徴である。

このPIフィルム製膜時、幅方向の端部で分子が斜め方向へ強く配向し、フィルムの寸法安定性に関わる特性に異方性が生じることが問題となる²⁾。配向異方性が大きい場合は、特に高精細なフレキシブルプリント回路基板の用途として供するに適さないことは言うまでもない。

斜め方向の強い配向異方性は、一般にテント法で製膜される際に問題とされるボーイング現象と密接に関わるものと考えられる。プラスチックフィルムの製膜プロセスに基づいた研究報告が少ない中^{3),4)}、我々はこれまで種々のプラスチックフィルムの逐次二軸延伸法を中心に、現実的な製造条件下での現象だけでなく実験困難な領域における現象までを予測するため、実際のプロセスをモデル化し理論解析を進めてきた⁵⁾⁻¹¹⁾。

溶媒の揮発や反応の進行によるイミド化などの複雑な現象を伴うPIフィルムの場合、実質的には無延伸でテントを通過する工程中、高温下で溶媒が揮発するとともに、溶媒揮発に相応する収縮応力と分子鎖の膜厚方向への配列（パッキング）が起こるため、逐次二軸延伸法の横延伸工程で起こるボーイング現象に近い変形を起こすという仮定の下、PIフィルム製膜工程で起こる分子配向現象（ミクロ的な現象）を、既報^{8),9)}の横延伸工程で起きている現象と等価なものとして捉えることとした。

本研究では、溶媒揮発に伴う収縮およびフィルム剛性変化による影響を有限要素解析により予測し、その分子配向の異方性発現メカニズムを解明することを試みた。

2. ボーイングひずみの定義

ボーイング現象はテント内で発生する特有の問題であ

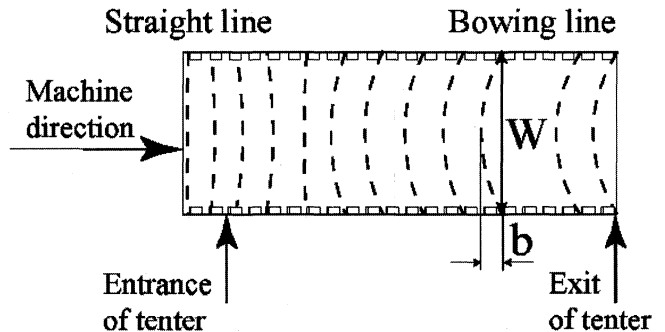


Fig. 3 Schematic diagram of bowing phenomenon

る。また、その発生メカニズムも製膜方法によって全く異なった挙動を示す。

ボーイング現象は、幾何学的ボーイングと物性値のボーイングとに分けることができ、前者はテントに入る前のフィルムに描いた標線がテントから出た後に弓なりの曲線に変化するマクロ的な現象である。一方後者は、配向軸がTD (transverse direction; 幅方向)の端部において斜め方向に傾き、配向軸方向とそれに直交する方向とで物性値が異なる現象をいう。

本報告では、幾何学的ボーイングと物性値のボーイングとが対応しているという仮定のもとに、力学的な問題として取り扱うことができる幾何学的ボーイングを研究対象とした。ボーイングひずみBは既報と同様に^{5),6)}式(1)、つまり弓形の高さ（ボーイング量b）と幅Wの比、

$$B = 100 \times b/W (\%) \quad (1)$$

で定義されている。ここで、フィルム中央部が端部に対して遅れるときbには正を、その逆の場合負の符号を与えるものとする。図3にはbとWの関係およびテント加熱炉内でのボーイングの挙動を図示してあるが、テント加熱炉前半部に負のボーイングが、後半部に正のボーイングが現れている。

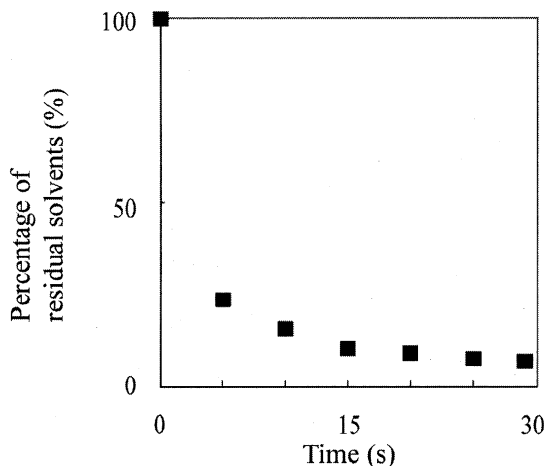


Fig. 4 Changes in residual solvents during heating in tenter 1st zone

3. 実 験

3.1 テンター加熱炉内でのフィルム特性の評価

PIフィルム製膜プロセスはイミド化反応と溶媒の揮発を伴うことが特徴であるが、これらの影響はゲルフィルムがテンター炉で加熱される第一の段階、つまり第一炉にあると考えられる。実際の製膜プロセスでは、ゲルフィルムは第一炉へ搬送され、炉内を通過するに従い残溶媒率の減少、それに伴う収縮応力およびフィルム剛性の変化が生じていると考えられる。

第一炉内で時々刻々と変化する上記諸物性を予想するため、本研究ではまず実際のPIフィルム製膜プロセスを模した方法で、実プロセスと同等の初期残溶媒率 r_0 を有するゲルフィルムを作製した。このゲルフィルムを用い、残溶媒率、収縮量およびヤング率の変化をテンター第一炉と同等の加熱条件下で所定時間毎に測定した。以下にその詳細を示す。

3.1.1 ゲルフィルムの作製

実際の重合工程で得られたワニス状のPAA溶液をコンマコーターでアルミ箔上へ平滑に塗布し、自己支持性を有するまで所定の温度および時間で加熱・乾燥した後、アルミ箔からはく離して得た。このときのゲルフィルムの厚みは $27\ \mu\text{m}$ とした。これは実機のゲルフィルムと同等の厚みである。

3.1.2 残溶媒率の測定

得られたゲルフィルムを 450°C にて10 min加熱乾燥し、式(2)に従ってゲルフィルムに残留する初期残溶媒率 r_0 を算出した。

$$r_0 = \frac{W_r - W_d}{W_d} \times 100(\%) \quad (2)$$

ここで W_r , W_d は、それぞれゲルフィルムの初期重量および乾燥フィルムの重量を表す。

またテンター第一炉(熱風温度 $T_1(^{\circ}\text{C})$)へ入って $t(\text{s})$ 後の残溶媒率の推移を予想するため、初期残溶媒率 r_0 のゲルフィルムを $T_1(^{\circ}\text{C})$ で所定時間毎に加熱後、上記(2)式に準じて $t(\text{s})$ 後の残溶媒率 $r(t)$ を求め、初期残溶媒率 r_0

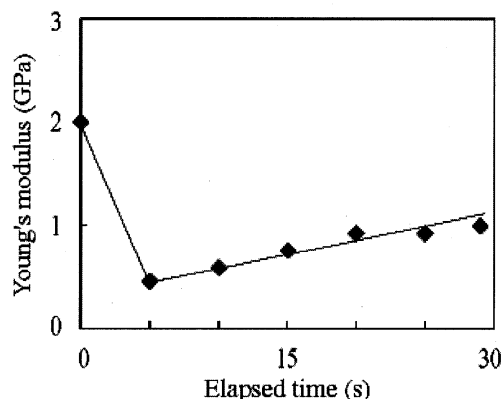


Fig. 5 Changes in Young's modulus during heating in tenter 1st zone

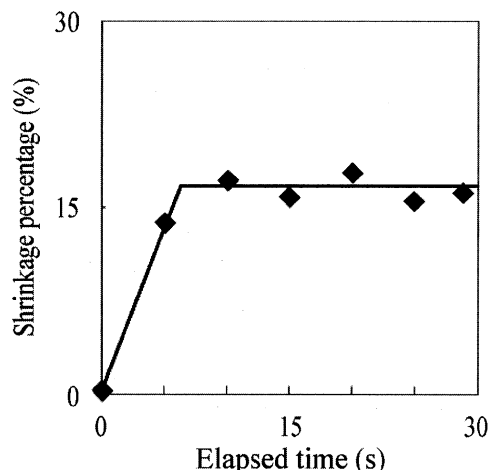


Fig. 6 Shrinkage percentage of PI film during heating in tenter 1st zone

で規格化した無次元数 $r(t)/r_0 \times 100$ を算出した。テンター第一炉通過時間 $t(\text{s})$ に対する $r(t)/r_0 \times 100$ の推移を図4に示す。

3.1.3 ヤング率

初期残溶媒率 r_0 を有するゲルフィルムを15 mm幅の短冊状に切り出したものを試料片とし、加熱炉を付設した引張試験機(島津製作所製オートグラフAG-500B)を用い、JIS C-2318法に準拠してヤング率を求めた。またテンター第一炉内で推移するヤング率を求めるため、 $T_1(^{\circ}\text{C})$ に設定した加熱炉中で所定時間加熱毎に同じく引張試験を実施した。得られた第一炉通過中のヤング率の推移を図5に示す。

3.1.4 収縮率

前述のようにポリイミドの製膜法ではテンター内で化学反応を伴う上、残溶媒が揮発することにより収縮する力が働く。そこでテンター内でのフィルムの変形挙動を明らかにするためにテンター内で起こっていると想定される収縮を以下の手順で測定した。

初期残溶媒率 r_0 を有するゲルフィルムを $285\ \text{mm} \times 285\ \text{mm}$ 四方の金属枠に固定した。ただし、固定はTD方向の2辺とし、縦方向の2辺は自由端とした。これを $T_1(^{\circ}\text{C})$ に設定したオープンに投入し、自由端の収縮量を所定時間毎に測定した。測定した収縮率を図6に示す。第二炉以降は

Table 1 MOR-c and angle of molecular orientation

	L ← Center → R											
MOR-c	1.63	1.37	1.05	1.04	1.09	1.18	1.17	1.13	1.11	1.02	1.31	1.77
Angle of orientation (deg.)	38	38	14	16	63	0	32	7	11	31	47	46

変化がほとんど見られないため、一定としている。

3.2 テンター熱処理後の分子配向の評価

溶媒の揮発、それに伴う収縮およびフィルム剛性の変化が分子配向状態に与える影響を調べるために、実際の製膜ラインでの第一炉での分子配向状態を測定する必要がある。本研究では製膜ラインにおいてテンター第一炉のみ T_1 (°C) に設定しておき、炉出口の巻取り部でサンプリングを行った。得たサンプルを TD 方向に均等に 12 点、35 mm × 35 mm の試験片を切り出し、分子配向評価を行った。測定には 12 GHz のマイクロ波をプローブとする分子配向計¹²⁾ (王子計測機器製: MOA-2012 A) を用いた。MOR-c は分子配向の強さを示す指標であり、値が大きいくほど分子配向が強くなり、1.0 が等方的であることを示す。また配向角は TD 方向に対する絶対値で示した。

3.3 実験結果

表 1 は実製膜ラインで得たポリイミドフィルムの MOR-c と配向角を示す。テンター幅の若干の左右差や、幅方向の加熱の不均等に起因し、配向状態が左右非対称ではあるが、端部において斜め方向に強く配向していることがわかる。

図 4 はテンター第一炉通過中 t (s) におけるフィルム中の残溶媒量の推移を示すものであるが、第一炉の前半で残溶媒の揮発がほぼ完結していることを示す。

図 5 はテンター第一炉前後でのヤング率の推移を示すものであるが、第一炉に搬送される前、すなわち室温でのゲルフィルムの状態で 2.0 GPa であったものが、 T_1 (°C) で加熱された直後で一度 0.5 GPa に低下し、その後約 1.0 GPa まで増加していることがわかる。これは T_1 °C の雰囲気下に曝されることによる剛性の急激な低下に引き続き、残溶媒の揮発による分子鎖の面方向への配列およびポリイミドへの転化による剛性の増加を示しているものと考えられる。

一方、フィルムが第一炉で収縮しようとする量は図 6 で示されるが、残溶媒の推移と同じく第一炉の滞留時間のおよそ 1/5 の区間で収縮はほぼ完結していることがわかる。

以上ヤング率および収縮率は、テンター第一炉通過時間 t (s) ごとに時々刻々と変化するものであるため、図 5 および図 6 から下式(3)および(4)の通りヤング率 E (GPa) と収縮率 S (%) を直線近似し、新しい状態変数として解析に組み入れた。テンター入り口を基準点 0 s とし、固定端通過時間を -15 s、テンター第一炉通過時間を 30 s とする。また、-15 s から 0 s に関しては室温で温度が一定であることから弾性率、収縮率は一定であると仮定する。

$$\left. \begin{aligned} E &= 2.0 & (-15 \leq t < 0) \\ E &= -0.31t + 2.0 & (0 \leq t < 5.0) \\ E &= 2.6 \times 10^{-2}t + 0.3 & (5.0 \leq t < 30) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

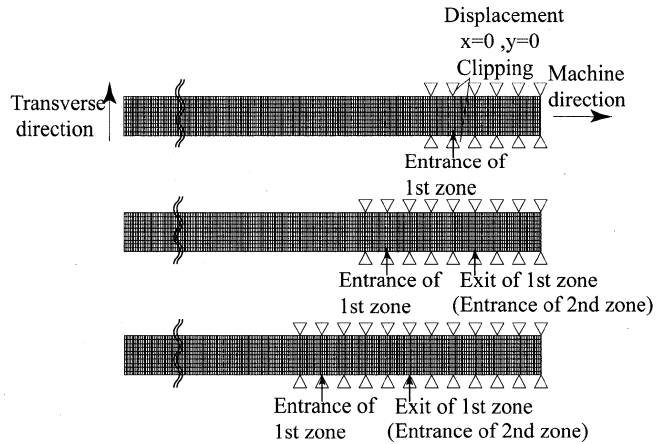


Fig. 7 Deformation shape as time change

$$\left. \begin{aligned} S &= 0 & (-15 \leq t < 0) \\ S &= 2.8t & (0 \leq t < 5.6) \\ S &= -5.7 \times 10^{-2}t + 15.3 & (5.6 \leq t < 30) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

4. 解析

4.1 解析モデル

テンター炉は、主に溶媒を除去する熱風加熱炉と焼成を行う遠赤加熱炉から構成されている。本研究はこのうち、ボーイングに与える残溶媒揮発の影響を考察するために、熱風加熱を行う第一炉を解析対象とした。有限要素法では溶媒の揮発という物質が消失する現象を表現することは極めて困難であり、フィルム製膜工程に関する研究ではこのような報告はない。特に溶媒が揮発し、体積が減少するといった状態を有限要素法で考慮できるモデルの構築が必要不可欠である。そのために今回は要素に収縮率を与えることによって、平面問題では評価の対象でない厚みを増加させる代わりに、面方向の面積減少を表現することを試みた。テンター炉内ではチェーンにクリップ又はピンが取り付けられ、フィルム両端部を把持して搬送する。解析では、生産機のテンターと同等の寸法、ライン速度を与え、実際の連続的なフィルムの流れを再現した。解析に用いた初期メッシュ形状、境界条件および変形状態を図 7 に示す。メッシュは TD (transverse direction; 幅方向) に 10 分割、MD (machine direction; 製膜ライン方向) に 610 分割している。

フィルムの幅方向両端部は、テンターピンに把持されて固定されている状態にあるため、TD・MD 両方向とも動かないという拘束条件を設定した。またテンター入口以前と出口以降においては拘束条件を与えず、TD・MD 両方向に自由に動くことができるようにした。

フィルムは面方向に対して厚みが非常に薄いことから二

次元解析とし、四辺形四節点平面応力要素を用いた。また、MD 方向に溶媒の揮発による収縮量の分布と剛性の変化を与え、TD 方向には均一であると仮定した。解析プログラムとして非線形汎用有限要素法ソフトウェア MARC 2001 を用いた。

4.2 構成則

Yamada らはテンター内でのフィルム横延伸工程でのボーイング現象を解明するために、予め塑性変形部分を考慮した弾性モデル(擬似弾塑性モデル)で解析を行い、フィルム変形挙動の予測に成功している⁶⁾。擬似弾塑性モデルでは、20% 以上の収縮も弾性部分として扱ってもボーイング挙動において実験結果と解析結果とで良好な一致を得ていることから、第一炉中にわたり溶剤揮発に伴う収縮を与え続ける本研究でも第一炉内のフィルムを弾性モデルに従うものとした。

4.3 評価法

PET (ポリエチレンテレフタレート) やナイロンフィルムを対象としたこれまでの観測では、配向角とボーイングひずみの傾向が一致していることを見出しており^{8),9)}、さらに解析で得る主応力方向と分子配向計で得る配向角との相関関係も検討されている¹¹⁾。解析にあたり本研究対象のPI は、上述の PET やナイロン以上に剛直かつ側鎖のない線状ポリマーであることから、同じく光弾性則に従うものと仮定した。つまり、応力テンソルが配向異方性度と比例関係にあり、分子鎖が最大主応力の方向に配向しやすい物質であるとした¹³⁾。

要素に働く主応力 σ_n や主応力の方向 θ_n は、垂直応力 σ_x 、 σ_y とせん断応力 τ_{xy} の 3 つの応力から下式(5)および(6)を用いて表すことができる。ただし x, y 軸はそれぞれ MD 方向、TD 方向に選んでいる。

$$\sigma_n = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_y) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\sigma_x - \sigma_y)^2 + \tau_{xy}^2}, \quad (n = I \text{ or } II) \quad (5)$$

$$\theta_n = \pm \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2 \tau_{xy}}{\sigma_x - \sigma_y} \right), \quad (n = I \text{ or } II) \quad (6)$$

$\sigma_I, \sigma_{II}, \theta_I, \theta_{II}$ はそれぞれ最大主応力、最小主応力、最大主応力の方向、最小主応力の方向を示している。

本研究ではテンター第一炉内での最大主応力の方向 θ_I の推移を解析により予測するとともに、実製膜ラインで評価した配向角と解析結果を比較し、解析モデルの妥当性を確認した。併せてボーイング挙動の変化およびテンター炉内でのフィルムが受ける応力状態を、各垂直応力 σ_x と σ_y とで比較した。

5. 結 果

5.1 炉内でのボーイングひずみ

図 8 は解析で得た第一炉手前からの MD 方向のひずみ分布と変形挙動を予測したものであり、格子は各地点での要素の形状、色の濃淡はひずみの大小を表す。図 9 はさらにボーイングひずみの変化を示している。なお図 9 中の横軸 -15s は第一炉手前のテンター把持開始端を、0s テンター入り口を示している。図からわかるように、第一炉手前のフィルム把持開始端から第一炉入口にかけての領域で、

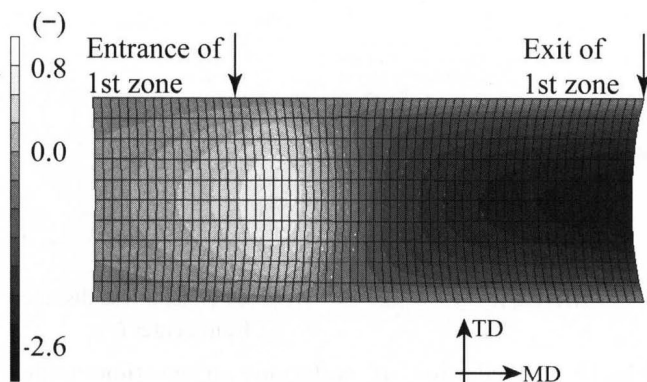


Fig. 8 Contour line diagram of MD strain obtained by FEM

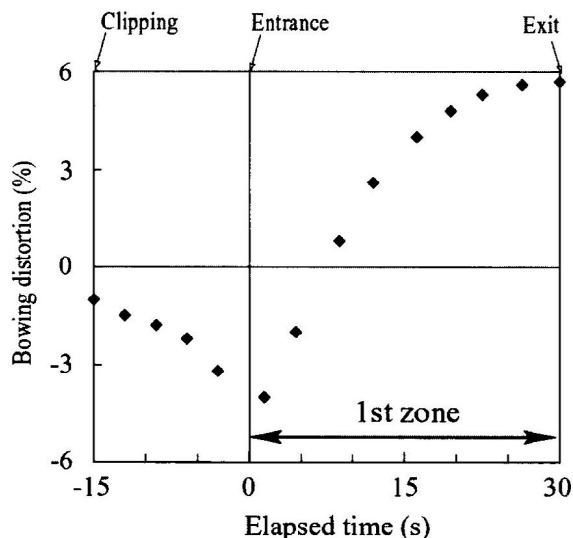


Fig. 9 Bowing distortion obtained by FEM simulation

負のボーイング(中央部が端部に対して進む)が形成されている。また第一炉前半にボーイングひずみが一旦ゼロとなる部分が存在する。以降、正のボーイング(中央部が端部に対して遅れる)に転化して、増加していくことがわかる。

5.2 炉内での配向角

4.3 に示すように、ここでの配向角とは主応力の方向を意味している。

図 10 は解析によって得られた第一炉入口、入口から 5s 経過した最軟化点および出口における幅方向の配向角を表す。横軸は中心を 0、両端を ± 1 としてフィルム幅を無次元化した値である。分子配向と最大主応力が TD 方向に向いている場合を 0° とし、MD 方向に向いた場合を 90° とした。テンター入口付近では中央部が TD へ配向する一方、端部は MD 方向からほぼ 45° 程度傾いている。そして最軟化点では、中央部の配向がほぼ TD 方向、その他の点は MD 方向からほぼ 45° 傾いている。さらに出口では入口とは反対に、中央部の配向がほぼ TD 方向であり、端部は MD 方向からほぼ 45° 傾いている。

5.3 炉内での応力成分

図 11 a および b に、MD 方向と TD 方向の垂直応力をそれぞれ表す。図 11 b より、TD 方向の応力は時間とともに増加し、特に前半部で急激に増加していることがわかる。

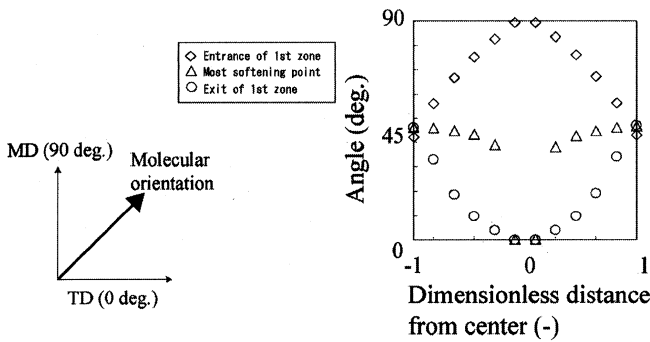


Fig. 10 Distribution of molecular orientation angles in the TD obtained by FEM

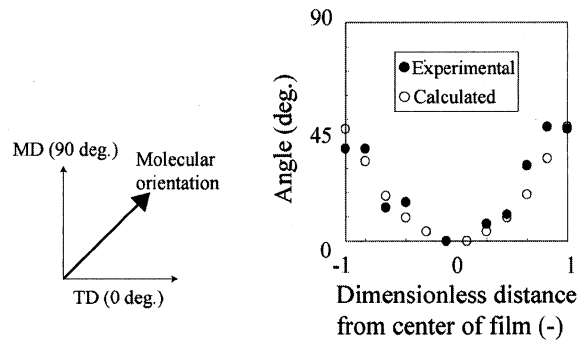


Fig. 12 Comparison of experimental orientation angle of PI film (●) and the 1st principal direction calculated by FEM (○)

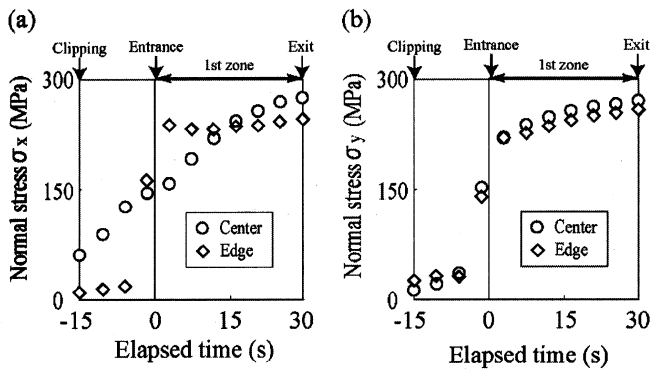


Fig. 11 Normal stress estimated by FEM (a) in the machine direction and (b) in the transverse direction

またその増加傾向は端部と中心部ではほとんど同一である。一方、図 11 a に示す MD 方向の応力は、センター入口前つまりセンター把持開始端からセンター入口の領域と第一炉後半部で、端部より中心部の方が大きくなっている。

図 12 は実製膜ラインで得たフィルムの分子配向角と解析によって得られた第一炉出口での最大主応力方向の比較を示す。フィルム端部では分子配向の方向は MD 方向からほぼ 45° 傾いており、フィルム中央部では TD 方向に向いている。同様の傾向が解析で得た最大主応力の方向にもいえ、実験結果と解析に一致が見られた。

6. 考 察

6.1 ボーイングひずみ

ボーイング現象は以下のようにして発生すると考えられる。フィルム端部はセンターピンで把持されているため、拘束力が強く変形しにくい、フィルム中央部ではセンターピンによる拘束力が弱くなるため変形しやすい状態になっている。そのため、センター内での残溶媒の揮発によって発生する収縮応力の影響を MD 方向で受けやすくなり、ボーイングが発生したと考えられる。

また、第一炉入口付近では、第一炉内で発生する収縮によりセンター把持開始端からセンター入口手前のゲルフィルムが引き込まれる形になって逆ボーイング（負のボーイング）が形成される。しかしゲルフィルムの剛性はセンター炉内に比べ高いため、それほど変位量は大きくならない。一方、第一炉出口付近ではフィルムの収縮がほぼ完結して

おり、入口付近に比べ収縮は小さいにもかかわらず、第二炉以降のフィルムを第一炉に引き込む形で、より大きな変位を有する正のボーイングが形成されている。つまり、センター第一炉手前および第一炉以降のフィルムとも、第一炉に引き込まれる形のボーイング現象が確認されたが、そのボーイングひずみ B の絶対値に差があるのは、フィルムの剛性（ヤング率）差に基づくものと考えられる。つまりゲルフィルムはヤング率が約 2 GPa であるのに対し、第一炉後半から第二炉は高温下で剛性が低下（0.5 GPa）しているためである。つまり第一炉前半での収縮が、第一炉後半以降のボーイング現象まで影響を与えることを示唆している。

6.2 配向角

分子配向と数値解析で得た最大主応力方向の関係におおよそその一致が見られたが、これは PI が、光弾性則が成立する PET やナイロン以上に剛直かつ側鎖のない線状ポリマーであることから、同じく光弾性則に従うものと考えられる。このことにより、解析で得る最大主応力の方向で、現実では測定し得ないセンター炉内の配向角を予測することが可能であると考えられる。この最大主応力の向きは、センター炉内で発生する MD 方向の応力によるものと考えられる。つまりセンター前のゲルフィルムと第二炉のフィルムを第一炉に引き込む作用をしていると考えられる。そのため、出口付近では拘束されている端部だけ移動することができず、最大主応力が 45° に傾いたものと考えられる。

6.3 ボーイングひずみと配向角

図 8 および 9 と図 10 とを比較する。入口付近では中央部で MD 方向、端部が MD 方向から 45° 傾いた力が加わる一方、出口付近では中央部が TD 方向、端部が MD 方向から 45° 傾いた力が加わるという、応力方向の反転が起こっている。ボーイングひずみも上述の通り同様な反転がみられていることから、両者の間には相関関係があると考えられる。

7. 結 言

本研究では、センター内で延伸操作を行わず、化学反応を伴う際に発生するボーイング現象を予測するために、フィルムを弾性体と仮定して有限要素法を用いて解析を

行った。結果、以下のようなことが示唆された。

- (1) 要素に収縮率を与えることによって、評価の対象でない厚みを増加させる代わりに、面方向の面積減少(収縮)を表現することができる。
- (2) フィルム中央部は端部よりテンターピンによる拘束が弱くなるため、収縮応力や剛性の影響による変形が生じやすくなり、ボーイングが発生する。
- (3) 製膜されたフィルムに生じる端部の斜め方向の配向は、テンター第一炉でのフィルムに起こる変形が大きな要因である。
- (4) 溶媒揮発時に収縮応力を受けながら製膜されるフィルムにおいて、テンター内の時々刻々と変化する変形挙動を再現すると、配向角もシミュレーションすることができる。

謝 辞

本研究を支援いただいた㈱カネカに感謝いたします。とりわけ、PI フィルムの諸物性を提供いただいた電子材料開発研究グループおよび実生産ラインで実験いただいたPI 製造グループに感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 野尻仁志, 永野広作: 電子材料, 7, 33(1999)

- 2) Blumentritt, B. F.: *Polym. Eng. Sci.*, **18**(16), 1216 (1978)
- 3) Robert, M.J. and Richard, J. F.: *Polym. Eng. Sci.*, **32**(23), 1792(1992)
- 4) Terui, Y. and Ando, S.: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755 (2003)
- 5) 野々村千里, 山田敏郎: 成形加工, **5**(10), 703(1993)
- 6) Yamada, T. and Nonomura, C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**(8), 1399(1993)
- 7) Yamada, T., Nonomura, C. and Matsuo, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**(10), 1393(1994)
- 8) Yamada, T., Nonomura, C. and Matsuo, T.: *Intern. Polym. Process.*, **10**(4), 334(1995)
- 9) 藤田伸二, 野々村千里, 石原英昭, 山田敏郎: 成形加工, **8**(9), 605(1996)
- 10) Yamada, T., Sugihara, G., Sato, T. and Arakawa, K.: *Proceedings of the 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society*, Filed in CD-ROM (2005)
- 11) 福永守高, 森数明, 山田敏郎: 成形加工シンポジア'98, 337(1998)
- 12) 永田紳一, 小山清人: 成形加工, **2**(11), 142(1999)
- 13) Hardker S. S., Samuels, J. R.: *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.*, **35**, 777(1997)