

## セラミックス粒子を配向制御したヒートシンク材料の開発

川原昭彦

佐賀県窯業技術センター

電子デバイスにおける発熱問題に対して放熱材料の研究が活発化する中、樹脂に熱伝導率が高いセラミックスフィラーを混合した複合材料は有望である。本研究では柔軟性を有するシリコーン樹脂中に鱗片状の窒化ホウ素粒子 (h-BN) を配向させる手段としてポッティング法や自公転混合の流動特性を利用した新しいシート成形法を提案し、熱伝導率向上へつながる簡易成形法の可能性を検討した。自公転ミキサーの材料流動特性を応用した成形法では、希釈剤の添加でペーストの流動性を高め、2 種類のフィラーを配合して高充填とすることで窒化ホウ素フィラー60%の混合が可能となり、熱伝導率が 3W/m・K 以上の放熱シートを得ることができた。

### Development of the heat sink materials with the oriented ceramic perticles.

Akihiko KAWAHARA

Saga Ceramics Research Laboratory

The composite materials produced by mixing of a resin and oriented ceramics filler are expected to solve some thermal issues derived from heat in the electronic device. In this study, two new mixing methods to orient ceramic filler in a resin were proposed and investigated using a scale-like boron nitride (h-BN) and silicone. One is a potting method and second is a rotation and revolution method based on the good flow property of silicone. In the case of a rotation and revolution method, 60% of h-BN filler could be incorporated in silicone by the addition of a diluent, and the orientation of filler was improved. The thermal conductivity of the composite reached around 3W/m・K.

#### 1. はじめに

近年における各種産業のハイパワー化、関連機器の小型薄型化、高速集積化に伴い、電子デバイスの発熱量は増え続けており、この影響によって生じる電子部品の機能低下や寿命低下などは「熱問題」として深刻化している。そのため、これらの発生熱に対する放熱技術は現在大きな話題となっており、各種放熱部材に関する研究開発が盛んに行われている<sup>1)</sup>。ヒートシンクをはじめとした放熱部材の中でも発熱源に密着させて利用する放熱シートは発熱部材との柔軟性、密着性という点で樹脂材料を中心とした製品が数多く実用化されているが、近年では更なる放熱効果向上のために熱伝導率が高いセラミックスフィラーを混合・充填した有機無機複合の材料開発が注目されている<sup>2-4)</sup>。熱伝導率が高いセラミックス材料としては酸化物や窒化物など様々なフィラーがあり、それぞれの用途に応じた有機無機複合材料の開発がなされているが、これら材料の中には熱伝導率に関して配向特性を有するものもある。中でも電気絶縁性が大きく、アルミナの2~3倍の

熱伝導率を有する六方晶窒化ホウ素 (h-BN) は、このようなフィラー粒子の配向特性を制御することで製品の更なる熱伝導率の向上が期待される材料であり、これまでも様々な成形手段により高熱伝導率を有する放熱シートの報告がなされている<sup>5-6)</sup>。しかしながら、これらのシート成形手段は複雑かつコスト高となるものが多いため、汎用性という点ではフィラー配向が簡易的に制御でき且つ熱伝導率向上につながる成形方法が期待されている。

本研究では、放熱部材の中でも柔軟性があり弾性力を必要とする放熱シートの作成を目的とする中で、その樹脂材料としてシリコーンゴムを選択し、樹脂が混合あるいは成形中に流動する過程で窒化ホウ素フィラーの配向が期待できる簡易的な2つの成形方法を提案する。

一つはフィラー混合樹脂をディスペンサーにより細かい針状ノズルを通過させることでフィラーを配向させるという考えから台紙上に垂直にポッティングさせ、これを密に集合させて面状とするシート成形法(以下、「ポッティング法」と記す)である。もう一つは自公転ミキサー特有の遠心

力攪拌により生じる材料の高速な流動を利用してフィラーを配向させる成形法(以下、「遠心流動法」と記す)である。双方とも材料の流動による力のみで結晶の配向性を制御する簡易成形法であり、本研究では、この 2 つのシート成形法について様々な作成条件を検討し、シート成形におけるフィラー配向制御の可能性を探ることとした。

## 2. 実験方法

### 2.1 原料及びペーストの調製方法

放熱シートの母材となる樹脂材料は柔軟性と弾性力を有する点から 2 液型の加熱硬化タイプのシリコンゴム (KE-106, KE-1283, 信越化学工業製) を用いた。また熱伝導性向上のためのセラミックスフィラーは六方晶窒化ホウ素 (UHP-2: 平均粒子径 ( $d_{50}$ ) = 11  $\mu$  m, UHP-2S: 平均粒子径 ( $d_{50}$ ) = 0.5  $\mu$  m, 昭和電工製) (以下 h-BN と略記) を用いた。なお使用する h-BN フィラーは混合する樹脂との親和性や密着性(ぬれ性)を向上させるために、あらかじめ湿式法によりシランカップリング処理したものをを用いた。ペースト調製はシリコンゴムに対して h-BN フィラーを内割で 40~70wt% 配合し自公転ミキサー (M-50 型: キーエンス製) で均一混合及び脱泡を行った。調製したペーストの特性評価はコーン型ローターを用いた高粘性用の粘度計 (RE-85R 型, 東機産業製) で粘度測定を行った。

### 2.2 フィラー混合シートの作成方法

#### 2.2.1 ポットイング法によるシート作成

ポットイングによるシート作成は、まずシリコンゴムと h-BN を混合して調製したペーストを専用シリンジに適量封入し、ディスペンサー及び卓上型ロボット (ML-5000X II, SM200  $\Omega$ -3A, 武蔵エンジニアリング製) を用いて各種プログラムパターン (CAD システム) により台紙 (ポリプロピレンシート) 上に自動成形を行った。塗布形状はディスペンサーの吐出圧力 (0.40~0.45MPa)、吐出時間、ロボットによる吐出点の位置合わせ (3 軸: X、Y、Z 軸) 及び移動速度 (0.5~10.0mm/sec) を制御することでポットイング状、及びシート状の成形体を得た。乾燥後、パターン塗布印刷した成形体は 80~150°C で 120 分加熱することでゴム化させた。また、フィラー配向制御の効果を探るため、ポットイング吐出口先端に形状が異なる数種類の SUS 製

ノズル (内径: 0.51~1.52mm  $\phi$ 、長さ: 12.7~38.1mm) を装着して同様のシート作成を行った。

### 2.2.2 遠心流動法によるシート作成

上記同様に調製したペーストを更に遠心力で流動させるために成形用の円筒状シリンジに封入し、自公転ミキサーにより 3~5 分間、高速回転 (公転 2000rpm、自転 800rpm) させた。シリンジ容器はそのままの状態自然乾燥させ、その後、脱型、加熱硬化 (80~150°C  $\times$  120 分) させて円筒状のバルク体を得た。ゴム化して硬化した成形体は超音波カッターで円面方向にスライスしてシートを得た。

## 2.3 成形体の特性評価

得られたゴム成形体は目視による成形状態の観察及び FE-SEM (JSM-6700FSS, 日本電子製) による微構造観察を行った。また、フィラー粒子の配向特性は X 線回折装置 (X'pert PRO, PANalytical 社製) を用いて結晶面のピーク強度比により評価した。また熱伝導率はレーザーフラッシュ法熱伝導率測定装置 (NETZSCH 製, LFA457 型) で測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 熱伝導率向上のための粒子配向の考え方

h-BN は六方晶の結晶構造であり、熱伝導において a 軸方向に大きな異方性を有する ( $\lambda$  a-axis: 100~200W/m $\cdot$ K,  $\lambda$  c-axis: 1~2W/m $\cdot$ K) 鱗片状の結晶である (図 1)<sup>7)</sup>。すなわち放熱シートにおいて面外方向(面に対して垂直方向)に放熱させようとする場合、高い熱伝導率を得るためには鱗片状の結晶を面に対して垂直方向に配向させることがポイントとなる。

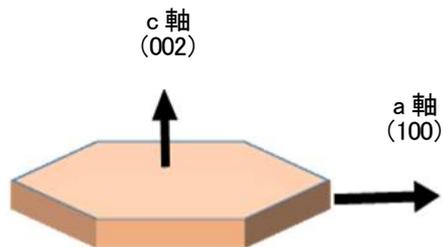


図 1 六方晶窒化ホウ素 (h-BN) の結晶構造。

## 3.2 ポットイング法による成形体の特性評価

### 3.2.1 ペースト調製とシート成形条件

熱伝導率の向上という目的において、ペースト調製における樹脂とフィラーの混合割合はできるだけフィラーを多く混合することが基本である。しかしながら、ポットイング法ではペーストの中でフィラーが流動しやすいことが必須であり、調製するペーストは比較的低い粘度にする必要がある。今回、シリコンゴム(KE-106)とh-BNフィラー(UHP-2)を用いた試験においてフィラー混合量を内割で30～50%を検討した結果、45%以上ではペーストの流動性が全くなく均一混合が非常に困難であった。したがって今回は、内割で40%混合したペーストを用いた。なお調製したペーストは粘度測定時にチクソ性が見られたが、測定開始直後の値では非常に柔らかく、約40Pa・sの粘性であった。ポットイング法によるシート成形ではペーストの粘性に加えて吐出ノズルの形状、吐出圧力、吐出時間、及びノズルの移動速度や位置合わせなども重要である。今回のシート成形ではノズル内径 1.52mm φ、吐出圧力 0.4MPa、吐出時間 0.7sec の条件で 3.5mm 間隔の 6 点×6 点のポットイングパターンを塗布し、その後同じパターンを 1.75mm ずつ X,Y 軸及び斜め方向にずらして 4 回重ね

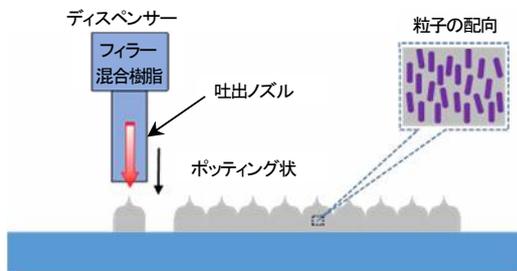


図2 ディスペンサーから吐出されるポットイングのイメージ。

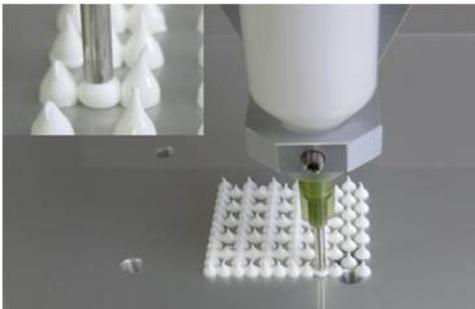


図3 ポットイングによるシート作成の様子。

塗布印刷することでポットイング間の隙間をなくしたシートを作成した。ディスペンサーから吐出されるポットイングの集合体としてシートを成形する本方法のイメージを図2に、また実際に成形している様子を図3に示す。

### 3.2.2 ポットイング1滴内における粒子の配向

本提案のシート成形は独立した1滴のポットイングを敷き詰めて面とするものであるが、基本となるポットイング1滴における内部構造を観察した。図4はペーストを1滴ポットイングした時のフィラーの配向イメージと実際にh-BN40%混合ペーストをポットイングし、その内部2カ所の垂直断面をSEMで観察したものである。

底面の下部断面(Point A)では基板となる台紙上に押し付けられたためか粒子がシート面に平行に配向しているように見える。また中央部断面(Point B)では鱗片状の広く大きな粒子面が比較的多く見られ、フィラーが縦方向(面に垂直)に配向していることが確認できた。当初、本成形方法におけるペースト内部のフィラーは吐出ノズルを通過する過程では縦方向に配向され、そのまま台紙上に接着することで内部のフィラーほとんどが台紙面に対して垂直に配置できるものと予想していた。しかしながら、実際のペーストは比較的粘度が低く柔らかいため、吐出時の圧力や自重により台紙面と平行な方向に動いてしまい、その結果、フィラー粒子もペーストの動きとともに台紙面に平行な方向に動いたものと思われる。

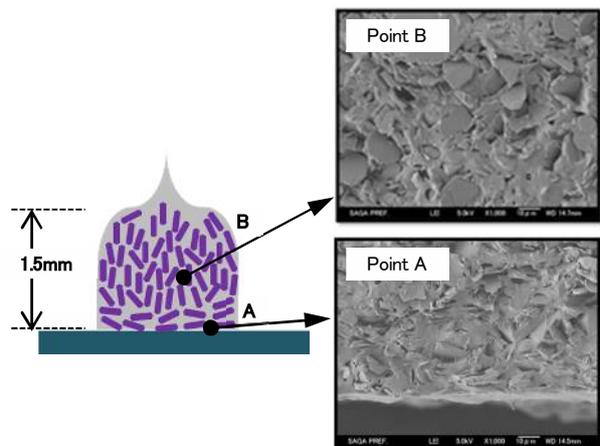


図4 ポットイング1滴内のフィラー配向イメージ(左)と実際の内部構造写真。

### 3.2.3 ノズル形状及び吐出高(ギャップ)がポットティングに及ぼす影響

ポットティングにおいて、ノズル形状が成形状態に及ぼす影響としてノズルの長さの違いによる吐出量の違いを比較検討した。結果を図5に示す。ノズル内径 1.52mm φ、吐出圧力 0.40MPa、吐出時間 0.7sec とした時のポットティング 1 滴の吐出量は短ノズル(12.7mm)で 10.3mg、中ノズル(25.4mm)で 8.8mg、長ノズル(38.1mm)で 5.2mg とノズルが長くなるにしたがって少なくなっていることが分かった。これはノズルが長くなることで押し出されるまでに大きな圧力が必要となり、結果として吐出量が少なくなったためと思われる。この傾向は吐出圧力が 0.45MPa の時でも同じく確認された。次に、ペーストが吐出されるノズル高さ(ギャップ)やペーストの粘性がポットティングやシート形状に及ぼす影響を検討した。

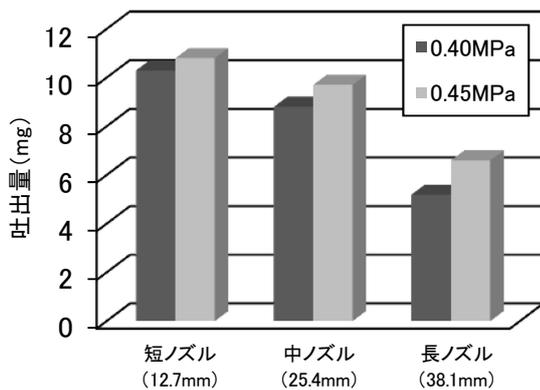


図5 吐出ノズル形状の違いによるポットティング1滴の吐出量

図6はポットティング1滴の吐出量は同じで吐出高(ギャップ:ノズル先端と台紙との距離)が異なる条件でポットティングされた様子を示す。吐出高が極端に低くなる(ギャップが狭くなる)とポットティングされた1滴の形状が潰れてしまう様子(右図)がよく分かる。実際に吐出高を 0.2mm ずつ変化させた実験として、シリコーンゴム(KE-1283)に h-BN フィラー(UHP-2)を 40%混合したペーストを内径 0.51mm φ、長さ 38.1mm のノズルを用いて、吐出圧力 0.4MPa、吐出時間 0.7sec でポットティングして作成したシートを図7に示す。このようにペーストを吐出する高さが異なればシートとしての表面も全く異なった状態となっており、このことは吐出高が樹脂内部のフィラー配向にも当然大きく影響しているものと思われる。



図6 ノズルの吐出高やペースト粘性違いによるポットティング1滴の形状変化。

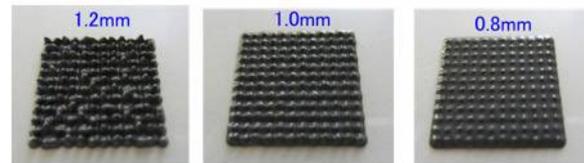


図7 ポットティングのノズルの吐出高が異なる条件で作成したシート。

### 3.2.4 フィラー粒子の配向特性に関する評価

作成したシート内部のフィラー配向特性を確認するためにシート内部をスライスした上面のX線回折測定を行った。X線回折パターンより結晶の配向特性を評価する場合は h-BN 結晶の c 軸方向に対応する(002)ピークと a 軸に対応する(100)ピークの強度比を平行面と垂直面から求める「I.O.P.<sup>®</sup> (The Index of Orientation Performance)」(1)式が指標として用いられることが一般的であるが、今回は一方向からのX線回折の結果のみしか得ることができなかったため、単純に(002)面と(100)面の強度比(2)式より求めて評価を行った。

$$\text{配向度 (I.O.P.)} = (I_{(100)} / I_{(002)})_{\text{par}} / (I_{(100)} / I_{(002)})_{\text{perp}} \cdots (1)$$

$$\text{配向度} = I_{(002)} / I_{(100)} \cdots (2)$$

(2)式において h-BN 結晶が無配向である場合の(002)面と(100)面の理論強度比は  $100/15 \approx 6.7$  である<sup>9)</sup>ため、配向度が 6.7 以上であれば c 軸に配向し、それ以下であれば a 軸に配向しているものと考えられる。図8に針長が 38.1mm の長ノズルを用いてポットティング法により作成したシート表面の X 線回折測定結果を示す。なお比較参考として、台紙に対して平行にディスペンスして作成したシート(以下、ライン法<sup>10)</sup>と記す)についても併せて測定した。

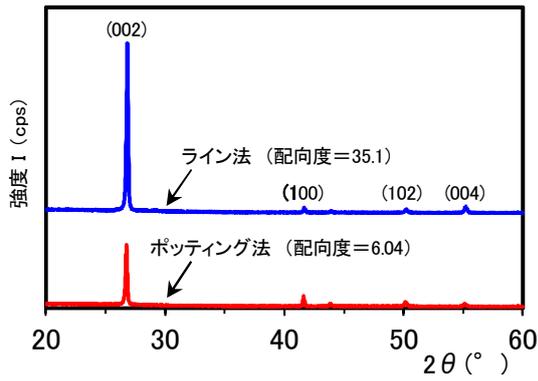


図 8 シート内部断面(シート面に平行な面)の X 線回折パターン。

シート表面に対して粒子が平行に配向しているライン法の配向度は 35.1 という予想通りの非常に高い値であったのに対して、ポッティング法では(002)と(100)のピーク強度比が明らかに異なっており、配向度は 6.04 であった。このことは h-BN 粒子がシート表面に対して若干ではあるが垂直方向に配向していることを示す数値であり、ポッティング法によるシート作成がセラミックス粒子の配向制御に有効であることを示すものである。しかしながら、今回のポッティング法における h-BN の混合量は 40% が限界であり、熱伝導率を向上させるためのフィラーの熱伝導パスは十分に得られていない。したがって、本方法を追求するのであれば更なるフィラー混合量の増加についての対策を検討する必要があると思われる。

### 3.3 遠心流動法による成形体の特性評価

#### 3.3.1 自公転による流動原理と粒子配向の評価

ペーストなどの均一混合でよく用いられる自公転ミキサーは自転と公転の大きな遠心力を連続的に発生させて材料の混合・攪拌を行う装置であり、内部材料は上下対流を繰り返しながら捻りトルクにより渦巻き状に流動する。したがって、アスペクト比が大きいフィラーはこのような流動によって配向する可能性は十分に考えられるため、次は攪拌容器(シリンジ)と成型型を兼用し、そのまま加熱硬化させた成形体を円面に沿ってスライスすることでシートを得た。図 9 に自公転混合の原理及び内部対流によるフィラー配向のイメージを示す。

実際にシリコン樹脂に h-BN フィラーを 40% 混合したペーストを用いて、自公転により攪拌混合することで円筒状のバルク体を成形・固化させ、これを輪切りに横スライ

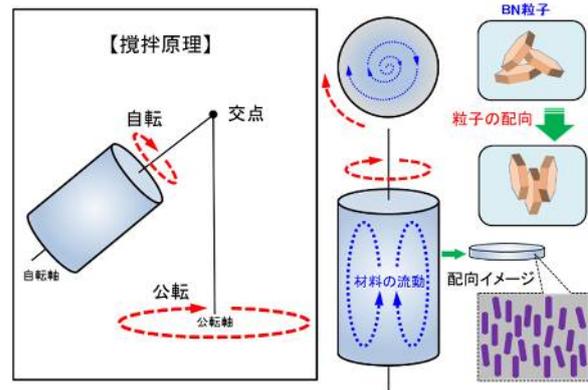


図 9 自公転攪拌の原理および内部対流によるフィラーの配向イメージ。

スして得たシートと縦スライスして得たシートの X 線回折パターンを図 10 に示す。図からも分かるように 26.8° 付近の(002)面と 41.6° 付近の(100)面のピーク強度比を比較した場合、明らかに輪切りに横スライスしたシートの方が大きく、配向度も 2.68 という a 軸配向を示唆する値であった。このことは、自公転攪拌に伴う流動がフィラー粒子の配向制御に有効であることを示すものである。

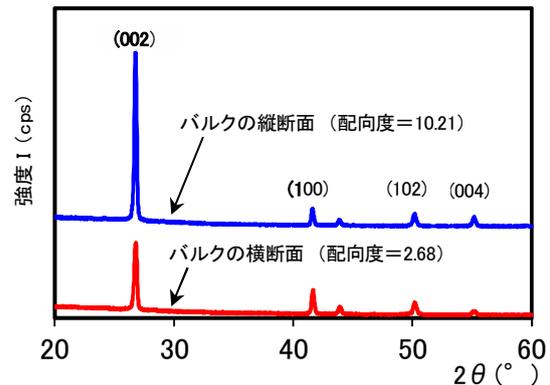


図 10 自公転混合で成形したバルク成形体の各断面(横スライス、縦スライス)の X 線回折パターン。

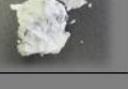
#### 3.3.2 異粒子径のフィラー混合による充填率の向上

本成形法ではペーストの中でフィラーが流動しながら配向することを理想としており、フィラー配向の自由度を大きくするためにはペースト自体の粘性をできるだけ低くした方が良い。そこで調製中のペーストに希釈溶剤としてトルエンを適量添加し、ペーストの粘性を低くすることで h-BN フィラー混合量の増量化を試みた。希釈溶剤の添加はフィラー混合の増加には非常に有効であるが、添加量が多すぎると乾燥・加熱硬化時に溶剤が蒸発し、これによる成形体の収縮や割れ、空隙等が生じるため、添加

量については加熱乾燥後の状態を観察しながら調整を行った。

希釈溶剤を用いない場合のペーストはフィラーの混合が 45% の時に既に粘度が  $300\text{Pa}\cdot\text{s}$  以上あり、ペーストとしての流動性がほとんどなかった。しかしながら希釈溶剤を添加することでペーストの粘性は大幅に低くなり、混合量は 55% まで可能となった。また、複合材料の高熱伝導化においては幾つかのモデル式で提案されているように更なる無機材料の高充填化が不可欠である<sup>11-13)</sup>。そこで 60% 以上の混合でも最密充填が可能となるように、粒子径が異なる 2 種類のフィラーを用い、それぞれの配合比を変えた条件により追加試験を行った。細粒(平均粒子径:  $0.5\ \mu\text{m}$ )と粗粒(平均粒子径:  $11\ \mu\text{m}$ )を 0:10, 3:7, 5:5, 7:3 の割合で配合し、トータルの混合率を 60% 及び 70% としたバルク状成形体の状態を表 1 に示す。

表 1 異粒子径の配合比と h-BN フィラー混合率を 60% 及び 70% としたバルク状の成形体。

異粒子径の 配合比 (細粒:粗粒)	フィラーの混合率	
	60%	70%
0:10		
3:7		—
5:5		
7:3		—

フィラー60%混合の場合、粗粒だけを用いた配合条件(細粒:粗粒=0:10)の成形体はパサパサ状態であり、バルクとして得ることはできなかったが、細粒を一部配合したものはすべて形として成形体を得ることができた。特に細粒と粗粒を 3:7 で配合した成形体は型崩れもない良好なバルク体を得ることができ、またゴムとしての柔軟性も有していた。

図 11 にはフィラー60%混合で(細粒:粗粒)の配合比を(0:10)及び(3:7)とした成形体の SEM 断面写真を示す。双方とも h-BN 粒子の板状面が比較的確認でき、縦方向に配向しているような様子が伺える。しかしながら配合比

(0:10)の成形体は粗粒だけであるため表面に凹凸があり、樹脂の充填も不十分のように見える。そのためフィラー同士の密着性が弱く、成形体として形が得られなかったものと思われる。これに対して配合比(3:7)の成形体はフィラー粒子の間に樹脂が隙間なく入り込んで密着している様子が明確であり、これらの樹脂が強固に付着して加熱固化されることで成形体としての形を得ることができたものと思われる。なおフィラー70%混合については、どの条件においても成形体を得ることはできなかった。

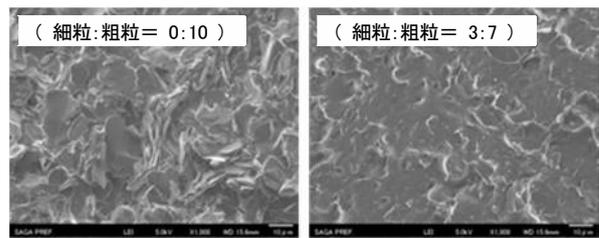


図 11 異粒子径の配合割合(細粒:粗粒)が異なる h-BN フィラー 60%混合のシート成形体の断面写真。

### 3.3.2 シート成形体のフィラー配向度と熱伝導率

表 2 にはフィラー60%混合で粒子径が異なる 2 種類のフィラーの配合比を変えた 4 調合(細粒:粗粒=0:10, 3:7, 5:5, 7:3)のシート成形体及びそれぞれのフィラー配向度と熱伝導率を示す。フィラー配向度は細粒子を配合した 3 種類すべてにおいて 6.7(無配向の値)以下であった。このことはフィラーが若干ではあるが a 軸に配向していることを示しており、また粗粒の配合割合が多いほど a 軸配向の傾向が大きい(配向度は小さい)ということが分かった。特に細粒と粗粒を 3:7 で配合した成形体は 4.63 という良好な a 軸配向度であり、熱伝導率も  $3.04\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  と比較的良好な値を得ることができた。最密充填された中では結晶のアスペクト比が大きいほど熱伝導率が高くなる傾向があるという報告<sup>14)</sup>もあり、今回も粒子径が大きいフィラーが多い方が良い結果を得ることができたが、あまり多すぎると最密充填になりにくくなり、成形体としての強度が弱くなってしまふ。逆に配合比(細粒:粗粒=7:3)のように粒子径が小さいフィラーが多くなると熱伝導パスが複雑になり熱伝導率の向上も期待できにくくなる。このことから、今回の実験ではフィラー60%混合でそのフィラー内訳として細粒と粗粒を 3:7 で配合した成形体が最適な混合条件であるという結果を得た。なお、このシート成

形体は柔軟性もよく、ゴムとしての弾力性も良好であった(図 12)。

表 2 h-BN フィラー60%混合で粒子径が異なる 2 種類のフィラーの配合比を変えたシート成形体及びフィラー配向度と熱伝導率

異粒子径の 配合比 (細粒:粗粒) (0.5:11) $\mu\text{m}$	フィラー60%混合		
	シート 成形体	配向度 ( $I_{(002)}/I_{(100)}$ )	熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )
0:10	× 成形不可	× 測定不可	× 測定不可
3:7		4.63	3.04 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$
5:5		5.03	2.27 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$
7:3		6.32	2.12 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$



図 12 粒子径が異なる 2 種のフィラーを配合(細粒:粗粒=3:7)した h-BN60%混合のシート成形体。

#### 4. まとめ

柔軟性を有するシリコン樹脂中に鱗片状の窒化ホウ素粒子(h-BN)を配向させる手段としてポットティング法と自公転混合を利用した遠心流動法を提案し、簡易成形法としての可能性を検討した。ポットティング法ではフィラー粒子の混合は 40%が限界であり熱伝導性を得ることができなかったが、遠心流動法では希釈剤の添加でペーストの流動性を高め、細粒(平均粒子径:0.5  $\mu\text{m}$ )と粗粒(平均粒子径:11  $\mu\text{m}$ )の 2 種類のフィラーを 3:7 で配合することでフィラー60%混合の放熱シートを作成することができた。シートの熱伝導率は 3.04  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  であり、更なる特性向上やシート形状の拡大、耐久性などの課題も残っているが、放熱性ゴムシートの簡易成形法としての可能性を見出すことはできた。今後はこれらの基礎的技術と得られた知見を十分に見直しなが、放熱部材や関連技術の開発分野に役立てていく予定である。

#### 参考文献

- 1) 竹澤由高監修, 熱伝導性コンポジット材料, シーエムシー出版(2011).
- 2) Sang-Kee Lee, H. Horibe, I. Yamada, S. Kume, K. Watari, K. Mitsuishi, J. Soc. Inor. Mater. Jpan, 14, 429-436(2007).
- 3) N. Tsutsumi, J. Polym. Sci., Pert B, Polym Phys., 29, 1085(1991).
- 4) Y. Nagai, G. C. Lai, J. Ceram. Soc. Japan, 105, No.3, 197-200(1997).
- 5) G. W. Lee, M. Park, L. k. Kim, J. I, Lee, H. G. Yoon, Composites: Part A, 37, 727-734(2006).
- 6) H. Ishida, S. Rimdusit, Thermochem. Acta, 320, 117-186(1998).
- 7) A. Simpson and A. D. Stuckes, J. Phys. C: Solid State Phys., 4, 1710(1971).
- 8) C. E. Lowell, J. Amer. Ceram. Soc., 50(1967)142-144.
- 9) 「ICDD 粉末回折データベース」No.034-0421[BN]参照.
- 10) 川原昭彦, 佐賀県窯業技術センター平成 25 年度研究報告書, 9-13 (2014).
- 11) D. A. G Bruggeman, Ann. Phys., 24, 636-679(1935).
- 12) Y. Agari, A. Ueda, M. Tanaka, S. Nagai, J. Appl. Polym. Sci., 40, 929(1990).
- 13) K. Wakashima, et. Al., Materials Science and Engineering A, 146, 291-316(1991).
- 14) Y. Agari, A. Ueda, S. Nagai, J. Appl. Polym. Sci., 49, 1625-1634(1993).