



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0106723
(43) 공개일자 2023년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/06 (2006.01) B28B 1/30 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/28 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) B32B 9/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08J 7/04 (2020.01)
(52) CPC특허분류
B32B 7/06 (2019.01)
B28B 1/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7022274(분할)
(22) 출원일자(국제) 2021년12월17일
심사청구일자 2023년06월30일
(62) 원출원 특허 10-2023-7019187
원출원일자(국제) 2021년12월17일
심사청구일자 2023년06월07일
(85) 번역문제출일자 2023년06월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/046720
(87) 국제공개번호 WO 2022/138484
국제공개일자 2022년06월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-213850 2020년12월23일 일본(JP)

(71) 출원인
도요보 가부시키키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1교
(72) 발명자
시게노 겐토
일본국 5200292 시가켄 오즈시 가타타 2초메 1-1
도요보 가부시키키가이샤내
시바타 유스케
일본국 5200292 시가켄 오즈시 가타타 2초메 1-1
도요보 가부시키키가이샤내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 다래

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 수지 시트 성형용 이형 필름

(57) 요약

본 발명은, 평활성과 박리성이 특히 뛰어난 이형층을 갖는 이형 필름으로 함으로써, 초박층의 수지 시트, 특히 초박층의 세라믹 그린시트를 결함 없이 성형할 수 있는 이형 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

기재(基材)로서의 폴리에스테르 필름과, 이형층을 갖는 수지 시트 성형용 이형 필름으로서, 폴리에스테르 필름은, 무기 입자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 표면층 A를 갖고, 표면층 A 상에 상기 이형층을 가지며, 이형층은, 이형층 형성 조성물이 경화된 층이고, 이형층 형성 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 적어도 포함하며, 이형층의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)가 2nm 이하이고, 이형층 표면에 존재하는 높이 10nm 이상의 돌기수가 200개/mm² 이하인, 수지 시트 성형용 이형 필름.

(52) CPC특허분류

B32B 27/08 (2021.01)
B32B 27/283 (2013.01)
B32B 27/36 (2013.01)
B32B 9/005 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08J 7/04 (2022.01)
B32B 2367/00 (2013.01)
B32B 2383/00 (2013.01)

(72) 발명자

구스바 히로아키

일본국 5200292 시가켄 오즈시 가타타 2쵸메 1-1
도요보 가부시키가이샤내

나카타니 미츠하루

일본국 5200292 시가켄 오즈시 가타타 2쵸메 1-1
도요보 가부시키가이샤내

명세서

청구범위

청구항 1

기재(基材)로서의 폴리에스테르 필름과, 이형층을 갖는 수지 시트 성형용 이형 필름으로서,
 상기 폴리에스테르 필름은, 무기 입자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 표면층 A를 갖고,
 상기 표면층 A 상에 상기 이형층을 가지며,
 상기 이형층은, 이형층 형성 조성물이 경화된 층이고,
 상기 이형층 형성 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 포함하며,
 상기 이형층의 두께가 $0.050\mu\text{m}$ 미만이고,
 상기 이형층의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 상기 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 90 질량부 이상 포함하고,
 상기 이형층의 영역 표면 평균 거칠기(S_a)가 2nm 이하이며,
 상기 이형층 표면에 존재하는 높이 10nm 이상의 돌기수가 $200\text{개}/\text{mm}^2$ 이하인, 수지 시트 성형용 이형 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 이형층의 최대 돌기 높이(S_p)가 20nm 이하이고, 이형층 표면에 존재하는 높이 5nm 이상 10nm 미만의 돌기수와 상기 10nm 이상의 돌기수의 합계가 $1500\text{개}/\text{mm}^2$ 이하인, 수지 시트 성형용 이형 필름.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이, 비닐 에테르기, 옥세타닐기, 에폭시기, 지환식 에폭시기로부터 선택되는 관능기를 적어도 하나 갖는, 수지 시트 성형용 이형 필름.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 이형층에 포함되는 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 함유량이 $90\text{mg}/\text{m}^2$ 이하인, 수지 시트 성형용 이형 필름.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 이형층 형성 조성물은, SP값(δ)이 14 이상 17 이하인 유기 용매를 포함하고,
 이형층 형성 조성물은, SP값(δ)이 14 이상 17 이하인 상기 유기 용매를, 이형층 형성 조성물의 전체 중량 100 질량부에 대해 10 질량% 이상의 양으로 함유하는, 수지 시트 성형용 이형 필름.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 무기 화합물을 포함하는 수지 시트를 제조하기 위한 이형 필름인, 수지 시트 성형용 이형 필름.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

무기 화합물을 포함하는 수지 시트가, 세라믹 그린시트인, 수지 시트 성형용 이형 필름.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

두께가 0.2 μ m 이상 1.0 μ m 이하인 수지 시트를 성형하기 위한 이형 필름인, 수지 시트 성형용 이형 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 수지 시트 성형용 이형 필름에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 초박층의 수지 시트를 성형할 때에 이용하는 이형 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 폴리에스테르 필름을 기재(基材)로 하고, 그 위에 이형층을 적층한 이형 필름은, 점착 시트, 커버 필름, 고분자막, 광학 렌즈 등의 수지 시트를 성형하기 위한 공정 필름으로서 사용되고 있다.

[0003] 상기 이형 필름은, 적층 세라믹 콘덴서, 세라믹 기관 등의 높은 평활성이 요구되는 세라믹 그린시트 성형용의 공정 필름으로서도 사용되고 있다. 근래, 적층 세라믹 콘덴서의 소형화·대용량화에 수반하여, 세라믹 그린시트의 두께도 박막화하는 경향이 있다. 세라믹 그린시트는, 티탄산바륨 등의 세라믹 성분과 바인더 수지를 함유한 슬러리를 이형 필름 상에 도공(塗工)하고 건조함으로써 성형된다. 성형한 세라믹 그린시트에 전극을 인쇄하고 이형 필름으로부터 박리함으로써 얻어진 세라믹 그린시트를, 적층, 프레스, 소성, 외부 전극 도포함으로써 적층 세라믹 콘덴서가 제조된다.

[0004] 폴리에스테르 필름 기재의 이형층 표면에 세라믹 그린시트를 성형하는 경우, 이형층 표면의 미소한 돌기가 성형한 세라믹 그린시트에 영향을 주어, 찌뽕(cissing)이나 핀 홀 등의 결점이 발생하기 쉬워진다는 문제점이 있었다. 근래는, 한층 더 세라믹 그린시트의 박막화가 진행되어, 1.0 μ m 이하, 보다 상세하게는 0.2 μ m~1.0 μ m의 두께의 세라믹 그린시트가 요구되게 되고 있다. 그 때문에 이형층 표면의 평활성에 관한 요구는 더욱 높아지고 있다. 또, 이형층 상의 극미소(極微小)한 돌기, 이물이, 성형하는 세라믹 그린시트의 변형으로 이어져, 핀 홀의 발생, 박리 시의 시트 균열 등이 발생하기 쉬워진다는 과제가 있었다.

[0005] 또, 세라믹 그린시트의 박막화가 진행되면, 이형 필름으로부터 세라믹 그린시트를 박리할 때의 박리성이 보다 중요해지게 된다. 박리력이 크고, 불균일하면 박리 공정에 있어서 세라믹 그린시트에 대미지가 가해져, 시트 결함, 두께 불균일 등이 발생하여, 핀 홀의 발생, 시트 균열 등의 문제가 발생하는 문제가 있다. 그 때문에, 세라믹 그린시트를 보다 낮고 균일한 힘으로 박리하는 것도 요구되고 있다. 즉, 초박층의 수지 시트, 특히 세라믹 그린시트를 결함 없이 제조하기 위해서는, 극히 높은 평활성과, 뛰어난 박리성을 갖는 이형 필름이 필요하게 되고 있다.

[0006] 평활성과 박리성이 뛰어난 이형 필름으로는, 이하에 기재한 특허문헌의 것을 들 수 있다. 예를 들면 특허문헌 1에서는, 라디칼 경화형의 수지를 주성분으로 이용한 이형층을 갖는 이형 필름이 제안되어 있다. 특허문헌 2에서는, 평활화층과 이형층이 적층된 구성의 이형 필름이 제안되어 있다. 특허문헌 3에서는, 양이온 경화형 에폭시 수지를 주성분으로 이용한 이형층을 갖는 이형 필름이 제안되어 있다. 특허문헌 4에서는, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산을 주성분으로 이용한 이형층을 갖는 이형 필름이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본국 특허 제5492352호 공보
(특허문헌 0002) 일본국 특개2015-164762호 공보
(특허문헌 0003) 국제공개 제2018/079337호 공보

(특허문헌 0004) 일본국 특개2016-079349호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나 특허문헌 1의 이형 필름에서는, 평활성이 불충분한 기재 필름에 대하여 이형층을 설치하고 있기 때문에, 이형층의 평활성이 불충분하다는 과제가 있다. 또한, 본 발명자들은, 예의 검토한 결과, 라디칼 경화형의 수지는 산소 저해에 의한 경화 불량이 발생하기 때문에, 이형층 표면의 내용제성이 나쁘고, 세라믹 그린시트의 성형 시나 내부 전극의 인쇄 시에 사용하는 유기 용매에 의해 이형층이 침식되어, 박리성이 나빠진다는 문제가 있는 것이 발견되었다.
- [0009] 특허문헌 2의 발명에서는, 평활화 도포층과 이형 도포층에 열경화성의 멜라민 수지가 사용되고 있어, 경화 반응을 촉진시키기 위해 높은 열을 필요로 한다. 그 때문에, 가공 시의 열에 의해 이형 필름의 평면성이 손상될 우려가 있다. 또, 평활화 도포층과 이형 도포층의 복수의 가공이 필요하기 때문에, 이형 필름으로의 이물의 혼입 뿐만 아니라, 이형층에 흠집이 발생할 우려가 있어, 이형층 상에 성형하는 세라믹 그린시트에 이물이나 흠집이 전사되어, 문제가 발생할 우려가 있다.
- [0010] 특허문헌 3, 4에서는 산소 저해 기인의 경화 불량, 가공 열에 의한 평면 불량을 개선하기 위해, 양이온 경화형의 수지를 이용한 이형층이 각각 제안되어 있다. 그러나, 특허문헌 3의 이형 필름에서는, 기재 필름의 평활성이 부족하기 때문에, 이형층 표면의 평활성이 나쁘다는 문제가 있다. 또, 특허문헌 3에 있어서 개시되어 있는 이형제 성분에서는, 반응성이 부족하고, 내용제성이 나빠 박리성도 문제가 있었다.
- [0011] 특허문헌 4의 이형 필름에서는, 액상의 양이온 경화형 폴리디메틸실록산 수지를 주성분으로 이용한 이형층을 갖고 있기 때문에, 기재 필름의 요철, 기재 필름 표면에 존재하는 올리고머 등의 돌기에 수지가 응집하여, 평면성에 문제가 발생할 우려가 있었다. 또, 이형층의 가교 밀도가 낮고, 박리성에도 문제가 있었다.
- [0012] 본 발명은, 이러한 종래 기술의 과제를 배경으로 이루어진 것이다. 즉, 평활성과 박리성이 특히 뛰어난 이형층을 갖는 이형 필름을 제공할 수 있고, 또한, 초박층의 수지 시트, 특히 초박층의 세라믹 그린시트를 결함 없이 성형할 수 있는 이형 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 하기 구성을 갖는 이형 필름에 의해 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성시켰다.
- [0014] 즉, 본 발명은 이하의 구성으로 이루어진다.
- [0015] [1] 기재로서의 폴리에스테르 필름과, 이형층을 갖는 수지 시트 성형용 이형 필름으로서,
- [0016] 상기 폴리에스테르 필름은, 무기 입자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 표면층 A를 갖고,
- [0017] 상기 표면층 A 상에 상기 이형층을 가지며,
- [0018] 상기 이형층은, 이형층 형성 조성물이 경화된 층이고,
- [0019] 상기 이형층 형성 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 포함하며,
- [0020] 상기 이형층의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)가 2nm 이하이고,
- [0021] 상기 이형층 표면에 존재하는 높이 10nm 이상의 돌기수가 200개/㎟ 이하인, 수지 시트 성형용 이형 필름.
- [0022] [2] 일 실시형태에 있어서, 상기 이형층의 최대 돌기 높이(Sp)가 20nm 이하이고, 이형층 표면에 존재하는 높이 5nm 이상 10nm 미만의 돌기수와, 상기 10nm 이상의 돌기수의 합계가 1500개/㎟ 이하이다.
- [0023] [3] 일 실시형태에 있어서, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이, 비닐 에테르기, 옥세타닐기, 에폭시기, 지환식 에폭시기로부터 선택되는 관능기를 적어도 하나 갖는다.
- [0024] [4] 일 실시형태에 있어서, 이형층에 포함되는 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 함유량이 90mg/m² 이하이

다.

- [0025] [5] 일 실시형태에 있어서, 이형층 형성 조성물은, 추가로, 실리콘 골격을 갖지 않는 양이온 경화형 화합물(b-1)을 함유하고,
- [0026] 양이온 경화형 화합물(b-1)은, 분자 내에 2개 이상의 지환식 에폭시기를 가지며, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 양이온 경화형 화합물(b-1)의 합계 100 질량부에 대해, 양이온 경화형 화합물(b-1)의 함유량이 80 질량% 이상이다.
- [0027] [6] 일 실시형태에 있어서, 이형층 형성 조성물은, 추가로 지환식 에폭시기를 갖는 환상 실록산 화합물(b-2)을 함유하고,
- [0028] 환상 실록산 화합물(b-2)은, 분자 내에 2개 이상의 지환식 에폭시기를 가지며, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 환상 실록산 화합물(b-2)의 합계 100 질량부에 대해, 환상 실록산 화합물(b-2)의 함유량이 80 질량% 이상이다.
- [0029] [7] 일 실시형태에 있어서, 이형층 형성 조성물은, SP값(δ)이 14 이상 17 이하인 유기 용매를 포함하고, 이형층 형성 조성물은, SP값(δ)이 14 이상 17 이하인 상기 유기 용매를, 이형층 형성 조성물의 전체 중량 100 질량부에 대해 10 질량% 이상의 양으로 함유한다.
- [0030] [8] 일 실시형태에 있어서, 무기 화합물을 포함하는 수지 시트를 제조하기 위한 이형 필름이 제공된다.
- [0031] [9] 일 실시형태에 있어서, 무기 화합물을 포함하는 수지 시트가, 세라믹 그린시트이다.
- [0032] [10] 일 실시형태에 있어서, 두께가 $0.2\mu\text{m}$ 이상 $1.0\mu\text{m}$ 이하인 수지 시트를 성형하기 위한 이형 필름이 제공된다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명의 수지 시트 성형용 이형 필름은, 이형층의 평활성과 박리성을 높일 수 있고, 또한, 초박층의 수지 시트, 특히 세라믹 그린시트의 결함의 발생을 억제할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명에 대해서 상세하게 설명한다.
- [0035] 본 발명은, 기재로서의 폴리에스테르 필름과, 이형층을 갖는 수지 시트 성형용 이형 필름으로서,
- [0036] 폴리에스테르 필름은, 무기 입자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 표면층 A를 갖고,
- [0037] 표면층 A 상에 이형층을 가지며,
- [0038] 이형층은, 이형층 형성 조성물이 경화된 층이고,
- [0039] 이형층 형성 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 포함하며,
- [0040] 이형층의 영역 표면 평균 거칠기(S_a)가 2nm 이하이고,
- [0041] 이형층 표면에 존재하는 높이 10nm 이상의 돌기수가 $200\text{개}/\text{mm}^2$ 이하인, 수지 시트 성형용 이형 필름이다.
- [0042] 이와 같은 구성을 갖는 본원발명은, 이형층의 평활성과 박리성이 뛰어나기 때문에, 예를 들면, 두께가 $0.2\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 이하인 수지 시트에 대하여, 결함 없이 균일한 두께를 제공할 수 있어, 핀 홀 등의 결점을 억제할 수 있다.
- [0043] 또, 본원발명은, 이하의 효과를 발휘할 수 있다. 본 발명에서는, 평활성이 충분한 기재 필름에 대하여 이형층을 설치하고 있기 때문에, 이형층의 평활성도 확보할 수 있다. 또한, 본 발명은, 이형층에 있어서, 산소 저해에 의한 경화 불량을 억제할 수 있어, 이형층의 높은 가교를 발휘할 수 있다. 이와 같은 효과를 발휘하는 본 발명은, 예를 들면, 이형층 표면의 내용제성을 향상시킬 수 있다. 이형층 표면의 내용제성이 향상됨으로써, 세라믹 그린시트의 성형 시, 내부 전극의 인쇄 시에 사용하는 유기 용매에 의해 이형층이 침식되는 것을 억제할 수 있어, 높은 박리성을 가질 수 있다.
- [0044] 또, 본 발명이면, 예를 들면, 열경화성의 멜라민 수지를 갖는 이형층에 비하여, 경화 반응을 촉진시키기 위해 높은 열을 필요로 하지 않는다. 그 때문에, 가공 시의 열에 의해 이형 필름의 평면성이 손상되는 것을 억제할

수 있다. 또, 본 발명의 제조 방법이면, 본 발명에 관한 도포 공정, 건조 공정을 거침으로써, 이형층 형성 조성물이 응집하는 것을 억제할 수 있어, 극히 높은 평활성을 갖는 이형층을 구비하는 이형 필름을 얻을 수 있다.

[0045] 보다 상세하게는, 기재 필름의 무기 입자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 표면층 A에 대하여, 소정량의 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 함유하는 이형층 형성용 조성물을 도포하고, 경화시킴으로써, 극히 높은 평활성을 갖는 이형층을 얻을 수 있다.

[0046] 또한, 이형층에 있어서의, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 함유량을 소정의 양 이하로 제어함으로써, 이형층의 가공 시에 기재 필름에 존재하는 극미소한 이물, 올리고머 유래의 미소 돌기에 대하여, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이 응집하는 것을 억제할 수 있다. 특정의 이론으로 한정하여 해석해서는 안 되지만, 제 1 건조 온도를 높임으로써(건조를 강하게 함으로써) 원반(原反)에 기인하는 미세한 돌기에 대하여, 성분 (a)가 응집하는 것을 방지할 수 있다.

[0047] 또, 산소 저해에 의한 경화 불량, 이형층 표면의 내용제성의 향상, 이형층으로의 이물의 혼입 억제 및 이형층의 흠집을 억제함으로써, 세라믹 그린시트 등의 피이형체에 대하여, 박리 시의 대미지나, 흠집, 이물 등의 전사에 의한 시트 변형을 방지할 수 있다. 그 결과, 평활성과 경도와, 박리성과, 피이형층에 대한 오염 방지성이 뛰어난 이형층을 얻을 수 있다.

[0048] 또, 이형층 형성 조성물 중에 포함되는 유기 용매의 건조 중에 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이 응집하기 어려워져, 평활성이 뛰어난 이형층으로 할 수 있다. 상세에 대해서는 후술한다.

[0049] 또, 본 발명은, 다른 양태에 있어서, 이하의 공정을 갖는 수지 시트 성형용 이형 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0050] 표면층 A를 갖는 폴리에스테르 필름의 상기 표면층 A 상에, 이형층 형성 조성물을 도포하는 도포 공정으로서,

[0051] 표면층 A는, 무기 입자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 층이고,

[0052] 이형층 형성 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 포함하는, 도포 공정;

[0053] 이형층 형성 조성물을 도포한 폴리에스테르 필름을, 가열 건조하는 건조 공정으로서,

[0054] 상기 가열 건조는, 제 1 건조 공정과, 이어서, 제 2 건조 공정을 갖고,

[0055] 상기 제 1 건조 공정에서의 건조 온도 T1은, 상기 제 2 건조 공정에서의 건조 온도 T2보다도 높은, 건조 공정;

[0056] 상기 건조 공정 후에, 활성 에너지선을 조사하여, 이형층 형성 조성물을 경화시키는 광경화 공정.

[0057] 본 발명에 관한 제조 방법에 있어서, 특히, 이형층을 가공할 때의 제조 조건을 소정의 방법으로 함으로써, 높은 평활을 갖는 이형층을 형성할 수 있는, 예를 들면, 이형층 형성용 조성물의 도포량, 유기 용매 조성, 건조 시간, 건조 온도 등을 제어하는 것을 들 수 있다. 본원발명의 조건으로 이형 필름을 제조함으로써, 이형층 형성용 조성물에 포함되는 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 응집을 억제할 수 있어, 평활성이 뛰어난 이형층을 얻을 수 있다. 상세에 대해서는 후술한다.

[0058] (폴리에스테르 필름)

[0059] 본 발명의 기재로서 이용하는 폴리에스테르 필름을 구성하는 폴리에스테르는, 특별히 한정되지 않고, 이형 필름용 기재로서 통상 일반적으로 사용되고 있는 폴리에스테르를 필름 성형한 것을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 방향족 이염기산 성분과 디올 성분으로 이루어지는 결정성의 선상(線狀) 포화 폴리에스테르인 것이 좋고, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트 또는 이들 수지의 구성 성분을 주성분으로 하는 공중합체가 더욱 적합하며, 그중에서도 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 형성된 폴리에스테르 필름이 특히 적합하다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트는, 에틸렌 테레프탈레이트의 반복 단위가 바람직하게는 90 몰% 이상, 보다 바람직하게는 95 몰% 이상이며, 다른 디카르복시산 성분, 디올 성분이 소량 공중합되어 있어도 되지만, 코스트의 점에서, 테레프탈산과 에틸렌 글리콜만으로 제조된 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 필름의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 공지의 첨가제, 예를 들면, 산화 방지제, 광안정제, 자외선 흡수제, 결정화제 등을 첨가해도 된다. 폴리에스테르 필름은 쌍방향의 탄성률의 높음 등의 이유에서 2축 배향 폴리에스테르 필름인 것이 바람직하다.

[0060] 상기 폴리에스테르 필름의 고유 점도는 0.50~0.70dl/g이 바람직하고, 0.52~0.62dl/g이 보다 바람직하다. 고유 점도가 0.50dl/g 이상인 경우, 연신 공정에서 파단이 많이 발생하는 일이 없어 바람직하다. 반대로, 0.70dl/g 이하인 경우, 소정의 제품 폭으로 재단할 때의 재단성이 좋아, 치수 불량이 발생하지 않으므로 바람직

하다. 또, 원료 펠릿은 충분히 진공 건조하는 것이 바람직하다.

- [0061] 또한, 본 명세서에 있어서, 단지 「폴리에스테르 필름」이라고 기재하는 경우, 표면층 A를 갖는(적층한) 폴리에스테르 필름을 의미한다. 또, 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름은, 무기 입자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 표면층 A를 갖고, 표면층 A 상에 상기 이형층을 갖는다.
- [0062] 또한, 명세서에 있어서 언급이 있는 경우, 추가로 표면층 B를 갖는(적층한) 폴리에스테르 필름을, 단지 「폴리에스테르 필름」이라고 칭하는 경우가 있다.
- [0063] 본 발명에서의 폴리에스테르 필름의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 종래 일반적으로 이용되고 있는 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리에스테르를 압출기(押出機)에서 용융하여, 필름상(狀)으로 압출하고, 회전 냉각 드럼에서 냉각함으로써 미연신 필름을 얻고, 해당 미연신 필름을 연신함으로써 얻을 수 있다. 연신은, 2축 연신인 것이 역학적 특성 등에서 바람직하다. 2축 연신 필름은, 세로 방향 또는 가로 방향의 1축 연신 필름을 가로 방향 또는 세로 방향으로 순차 2축 연신하는 방법, 또는 미연신 필름을 세로 방향과 가로 방향으로 동시 2축 연신하는 방법으로 얻을 수 있다.
- [0064] 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 필름 연신 시의 연신 온도는 폴리에스테르의 2차 전이점(Tg) 이상으로 하는 것이 바람직하다. 세로, 가로 각각의 방향으로 1~8배, 특히 2~6배의 연신을 하는 것이 바람직하다.
- [0065] 상기 폴리에스테르 필름은, 두께가 12~50 μ m인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15~38 μ m이며, 보다 바람직하게는 19 μ m~33 μ m이다. 필름의 두께가 12 μ m 이상이면, 필름 생산 시나 이형층의 가공 공정, 세라믹 그린시트 등의 성형 시에, 열에 의해 변형될 우려가 없어 바람직하다. 한편, 필름의 두께가 50 μ m 이하이면, 사용 후에 폐기하는 필름의 양이 극도로 많아지지 않아, 환경 부하를 작게 하는 데 있어서 바람직하다.
- [0066] 상기 폴리에스테르 필름은, 단층이어도 2층 이상의 다층이어도 상관없다. 폴리에스테르 필름은, 실질적으로 무기 입자를 포함하지 않는 표면층 A를 갖는다. 예를 들면, 표면층 A의 단층이어도, 표면층 A와 다른 층, 예를 들면 후술하는 표면층 B를 갖는 다층 구조여도 된다.
- [0067] 2층 이상의 다층 구성으로 이루어지는 적층 폴리에스테르 필름인 경우는, 실질적으로 무기 입자를 함유하지 않는 표면층 A의 반대면에는, 입자 등을 함유할 수 있는 표면층 B를 갖는 것이 바람직하다. 적층 구성으로는, 이형층을 도포하는 층의 층을 표면층 A, 그 반대면의 층을 표면층 B, 이들 이외의 심층(芯層)을 층 C라고 하면, 두께 방향의 층 구성은 이형층/A/B, 또는 이형층/A/C/B 등의 적층 구조를 들 수 있다. 당연히 층 C는 복수의 층 구성이어도 상관없다. 또, 표면층 B에는 입자를 포함하지 않을 수도 있다. 그 경우, 필름을 롤상으로 권취(巻取)하기 위한 미끄러짐성을 부여하기 위해, 표면층 B 상에는 입자와 바인더를 포함한 코트층을 설치하는 것이 바람직하다.
- [0068] 본 발명에서의 폴리에스테르 필름에 있어서, 이형층을 도포하는 표면에 위치하고 있는 표면층 A는, 실질적으로 무기 입자를 함유하지 않는다. 본 발명에 있어서는, 표면층 A는, 실질적으로 무기 입자를 함유하지 않으므로, 이하와 같은 영역 표면 평균 거칠기를 나타낼 수 있다.
- [0069] 본 발명에 있어서, 표면층 A의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는, 이형층을 배치하는 면에 있어서의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)를 말하고, 이형층을 배치하는 면에 있어서의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는, 7nm 이하이다. Sa가 7nm 이하이면, 표면층 A 상에 적층되는 이형층도 높은 평활성을 나타낼 수 있어, 이형층 위에 적층하는 초박층 세라믹 그린시트의 성형 시에, 핀 홀 등의 발생이 일어나기 어렵다. 더 나아가서는, 이형층을 형성할 때에, 표면층 A 상의 돌기에 이형층 성분이 응집하는 것을 억제할 수 있어, 이형층 표면의 평활성의 악화를 방지할 수 있다.
- [0070] 표면층 A의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는 작을수록 바람직하고, 0.1nm 이상이어도 상관없다. 일 양태에 있어서, 표면층 A의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는 0.1nm 이상 7nm 이하이고, 예를 들면, 0.5nm 이상 5nm 이하이며, 0.5nm 이상 4nm 이하이다. 이와 같은 범위 내인 것에 의해, 이형층의 평활성을 높일 수 있어, 적층하는 초박층 세라믹 그린시트의 성형 시에 핀 홀 등의 발생을 억제할 수 있다. 더 나아가서는, 이형층을 형성할 때에, 표면층 A 상의 돌기에 이형층 성분이 응집하는 것을 억제할 수 있어, 이형층 표면의 평활성의 악화를 방지할 수 있다.
- [0071] 본 발명에 있어서, 「무기 입자를 실질적으로 함유하지 않는다」란, 형광 X선 분석으로 무기 원소를 정량한 경우에 50ppm 이하, 바람직하게는 10ppm 이하, 가장 바람직하게는 검출 한계 이하가 되는 함유량을 의미한다. 이것은 적극적으로 무기 입자를 필름 중에 첨가시키지 않아도, 외래 이물 유래의 오염 성분이나, 원료 수지 또는

필름의 제조 공정에 있어서의 라인이나 장치에 부착된 오염물이 필름 중에 혼입되는 경우가 있기 때문이다.

- [0072] 본 발명에서의 폴리에스테르 필름 기재에 있어서, 이형층을 배치하는 면의 반대면에 표면층 B를 가져도 된다. 표면층 B는, 입자를 함유하는 것이 바람직하다. 입자를 포함함으로써, 필름의 미끄러짐성 및 공기의 제거 용이성이 뛰어나, 뛰어난 반송성과 권취성을 가질 수 있다. 특히, 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0073] 표면층 B 중에 포함되는 입자의 양은, 합계로 1000~15000ppm이다. 이때, 표면층 B의 필름의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는, 예를 들면, 1nm 이상 40nm 이하이다. 보다 바람직하게는, 5nm 이상 35nm 이하이다. 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자의 합계가 1000ppm 이상이며, Sa가 1nm 이상인 경우, 필름을 롤상으로 감아올릴(卷上) 때에, 공기를 균일하게 빠지게 할 수 있어, 감은 모습이 양호하고 평면성을 양호하게 할 수 있다. 이와 같은 특징에 의해, 예를 들면, 두께 0.2 μ m 이상 1.0 μ m 이하의 초박층의 수지 시트, 예를 들면, 세라믹 그린시트를 제조하는 경우, 권취된 세라믹 그린시트의 주름, 위치 어긋남을 방지할 수 있어, 반송성, 권취, 보관성이 뛰어난 이형 필름을 제공할 수 있다.
- [0074] 또, 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자의 합계가 15000ppm 이하, Sa가 40nm 이하인 경우에는, 활제(滑劑)로서도 기능하는 입자의 응집이 발생하기 어려워, 조대(粗大) 돌기(예를 들면, 높이 1 μ m 이상의 돌기)가 생기지 않기 때문에, 초박층의 수지 시트, 예를 들면, 세라믹 그린시트 제조 시에, 예를 들면, 권취에 의한 핀 홀의 발생을 억제할 수 있어, 품질이 안정된 수지 시트를 제공할 수 있다.
- [0075] 표면층 B에 함유하는 입자로는, 실리카 및/또는 탄산칼슘 이외에 불활성인 무기 입자 및/또는 내열성 유기 입자 등을 이용할 수 있다. 투명성, 코스트의 관점에서 실리카 입자 및/또는 탄산칼슘 입자를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 그 밖에 사용할 수 있는 무기 입자로는, 알루미늄-실리카 복합 산화물 입자, 히드록시아파타이트 입자 등을 들 수 있다. 또, 내열성 유기 입자로는, 가교 폴리아크릴계 입자, 가교 폴리스티렌 입자, 벤조구아나민계 입자 등을 들 수 있다. 또 실리카 입자를 이용하는 경우, 다공질의 콜로이달 실리카가 바람직하다. 탄산칼슘 입자를 이용하는 경우는, 폴리아크릴산계의 고분자 화합물로 표면 처리를 실시한 경질 탄산칼슘이, 입자의 탈락 방지의 관점에서 바람직하다.
- [0076] 상기 표면층 B에 첨가하는 입자의 평균 입자 지름은, 0.1 μ m 이상 2.0 μ m 이하가 바람직하고, 0.5 μ m 이상 1.0 μ m 이하가 특히 바람직하다. 입자의 평균 입자 지름이 0.1 μ m 이상이면, 이형 필름의 미끄러짐성이 양호하여 바람직하다. 또, 평균 입자 지름이 2.0 μ m 이하이면, 표면층 A의 변형이 억제되어, 세라믹 그린시트의 두께 불균일 및 핀 홀의 발생을 억제할 수 있다.
- [0077] 상기 표면층 B에는 소재가 다른 입자를 2종류 이상 함유시켜도 된다. 또, 동종의 입자이며 평균 입경이 다른 것을 함유시켜도 된다. 또, 2종류 이상의 다른 입자는, 상기 범위 내에서 다른 평균 입자 지름을 가져도 된다. 다른 2종류의 입자를 포함함으로써, 표면층 B에 형성되는 요철을 고도로 제어할 수 있어, 미끄러짐성과 평활성을 양립할 수 있으므로 바람직하다.
- [0078] 이형층을 설치하는 측의 층인 표면층 A에는, 핀 홀 저감의 관점에서, 입자 또는 불순물의 혼입을 방지하기 위해, 재생 원료 등을 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0079] 이형층을 설치하는 측의 층인 표면층 A의 두께 비율은, 기재 필름의 전층 두께의 20% 이상 50% 이하인 것이 바람직하다. 20% 이상이면, 표면층 B 등에 포함되는 입자의 영향을 필름 내부로부터 받기 어려워, 영역 표면 평균 거칠기 Sa가 상기의 범위를 만족시킬 수 있어 바람직하다. 기재 필름의 전층의 두께의 50% 이하이면, 공압출에 의한 표면층 B, 상술의 중간층 C에 있어서의 재생 원료의 사용 비율을 늘릴 수 있어, 환경 부하가 작아져 바람직하다.
- [0080] 또, 경제성의 관점에서 상기 표면층 A 이외의 층(표면층 B 또는 전술의 중간층 C)에는, 50~90 질량%의 필름 스크랩이나 페트병의 재생 원료를 사용할 수 있다. 이 경우에도, 표면층 B에 포함되는 활제의 종류나 양, 입경 그리고 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는, 상기의 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0081] 또, 나중에 도포하는 이형층 등의 밀착성의 향상이나, 대전을 방지하는 등을 위해 표면층 A 및/또는 표면층 B의 표면에 제막 공정 내의 연신 전 또는 1축 연신 후의 필름에 코트층을 설치해도 되고, 코로나 처리 등을 실시할 수도 있다. 표면층 A 상에 코트층을 설치하는 경우, 당해 코트층은, 실질적으로 입자를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0082] (이형층)

- [0083] 본 발명에 있어서, 이형층은 표면층 A 상에 적층된다. 본 발명에 있어서, 이형층은, 이형층 형성 조성물이 경화된 층이며, 이형층 및 이형층 형성 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 적어도 포함하고, 이형층의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)가 2nm 이하이며,
- [0084] 이형층 표면에 존재하는 높이 10nm 이상의 돌기수가 200개/㎟ 이하이다.
- [0085] 이형층이 이와 같은 특징을 가짐으로써, 높은 평활성이 요구되는 초박막의 수지 시트, 예를 들면, 세라믹 그린 시트에 대한 핀 홀의 발생을 억제할 수 있어, 균일한 막 두께의 수지 시트를 형성할 수 있다.
- [0086] 보다 상세하게는, 본 발명은, 이형층에 있어서, 산소 저해에 의한 경화 불량을 억제할 수 있어, 이형층의 높은 가교를 발휘할 수 있다. 이와 같은 효과를 발휘하는 본 발명은, 예를 들면, 이형층 표면의 내용제성을 향상시킬 수 있다. 이형층 표면의 내용제성이 향상됨으로써, 세라믹 그린시트의 성형 시, 내부 전극의 인쇄 시에 사용하는 유기 용매에 의해 이형층이 침식되는 것을 억제할 수 있어, 높은 박리성을 가질 수 있다.
- [0087] 또, 본 발명이면, 경화 반응을 촉진시키기 위해 130℃ 이상의 높은 열을 필요로 하지 않는다. 그 때문에, 가공 시의 열에 의해 이형 필름의 평면성이 손상되는 것을 억제할 수 있다. 또, 수지 시트 성형용 이형 필름으로의 이물의 혼입이나 이형층의 흠집의 발생을 억제할 수 있어, 세라믹 그린시트 등의 피이형체에 대하여, 이물, 흠집의 전사에 의한 시트 대미지의 발생을 억제할 수 있다.
- [0088] 이형층의 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는, 2nm 이하이다. 또, 이형층 표면에 존재하는 높이 10nm 이상의 돌기수는 200개/㎟ 이하이다. 이형 필름의 이형층 표면은, 그 위에서 도포·성형하는 세라믹 그린시트에 결함을 발생시키지 않기 위해, 상기 영역 표면 평균 거칠기(Sa)와 10nm 이상의 돌기수가 소정의 조건을 갖는다.
- [0089] 영역 표면 평균 거칠기(Sa) 2nm 이하, 또한, 높이 10nm 이상의 돌기수가 200개/㎟ 이하이면, 세라믹 그린시트 성형 시에, 세라믹 그린시트에 핀 홀 등의 결점의 발생이 없어, 수율이 양호하여 바람직하다.
- [0090] 보다 바람직하게는, 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는 1.7nm 이하이고, 예를 들면, 1.6nm 이하이며, 1.5nm 이하여도 좋다. 일 양태에 있어서, 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는 1.3nm 이하이다. 또, 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는, 0.1nm 이상이어도 좋고, 0.2nm 이상이어도 좋다.
- [0091] 한편, 일 양태에 있어서, 높이 10nm 이상의 돌기수는 180개/㎟ 이하이고, 예를 들면 170개/㎟ 이하이며, 160개/㎟ 이하여도 좋다. 일 양태에 있어서는, 높이 10nm 이상의 돌기수는 120개/㎟ 이하여도 좋고, 100개/㎟ 이하여도 좋다. 또, 높이 10nm 이상의 돌기수는, 1개/㎟ 이상이어도 좋고, 예를 들면, 10개/㎟ 이상이어도 좋다.
- [0092] 높이 10nm 이상의 돌기수가 상기 범위 내인 것에 의해, 세라믹 그린시트에 핀 홀 등의 결점의 발생이 없고, 뛰어난 이형성도 밸런스 좋게 가질 수 있다.
- [0093] 더욱 바람직하게는 영역 표면 평균 거칠기(Sa)가 1.0nm 이하, 또한, 높이 10nm 이상의 돌기수가 100개/㎟ 이하이다.
- [0094] 본 발명에 관한 영역 표면 평균 거칠기(Sa)와 돌기수를 갖는 이형층은, 극히 뛰어난 평활성을 나타낼 수 있다.
- [0095] 일 양태에 있어서, 이형층의 최대 돌기 높이(Sp)는, 20nm 이하이다. 최대 돌기 높이가 이와 같은 범위인 것에 의해, 세라믹 그린시트의 결함을 더욱 억제할 수 있다. 보다 바람직하게는, 최대 돌기 높이(Sp)는 15nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10nm 이하이다.
- [0096] 일 양태에 있어서, 이형층 표면에 존재하는 높이 5nm 이상 10nm 미만의 돌기수와, 상기 10nm 이상의 돌기수의 합계가 1500개/㎟ 이하이다. 이형층 상에 존재하는 높이 5nm 이상 10nm 미만의 돌기수와, 상기 10nm 이상의 돌기수의 합계가 1500개/㎟ 이하인 것에 의해, 세라믹 그린시트의 결함을 더욱 억제할 수 있어, 높은 평활성을 갖는 이형층을 얻을 수 있어 바람직하다.
- [0097] 보다 바람직하게는, 높이 5nm 이상 10nm 미만의 돌기수와, 상기 10nm 이상의 돌기수의 합계 1000개/㎟ 이하이며, 예를 들면, 500개/㎟ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0098] 본 발명의 수지 시트 성형용 이형 필름에 관한 이형층은, 이형층 형성 조성물이 경화된 층이며, 이형층 형성 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 적어도 포함한다. 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)은, 양이온 경화 반응에 의해 가교 반응이 진행되기 때문에, 산소 저해에 의한 경화 불량이 발생하지 않고, 내용제성이 뛰어난 이형층이 된다. 그 때문에, 세라믹 그린시트 성형 시, 내부 전극 인쇄 시 등에 사용되는 유기 용매에 의해 이형층이 침식될 우려가 없어, 박리성이 뛰어난 이형층을 얻을 수 있다.

- [0099] 또한, 본 발명자들은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 포함하는 이형층에 있어서, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 양이, 높은 평활성을 갖는 이형층을 실현하기 위해 중요한 것을 찾아냈다.
- [0100] 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)은, 이형층 중에, $90\text{mg}/\text{m}^2$ 이하, 예를 들면 $60\text{mg}/\text{m}^2$ 이하, $50\text{mg}/\text{m}^2$ 이하로 포함되어 있는 것이 바람직하고, $40\text{mg}/\text{m}^2$ 이하인 것이 보다 바람직하며, $30\text{mg}/\text{m}^2$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 예를 들면, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)은, $20\text{mg}/\text{m}^2$ 이하여도 좋다.
- [0101] 이형층 중의 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 함유량이 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 이하이면, 이형층을 형성하는 공정, 예를 들면, 건조 공정 중에 폴리디메틸실록산(a)이 응집하는 것을 억제할 수 있고, 본 발명의 범위 외가 되는 돌기가 다수 발생할 우려가 없어, 본원발명의 효과를 발휘할 수 있다.
- [0102] 일 양태에 있어서, 이형층, 이형층 형성 조성물 중에, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a) 이외의 성분을 함유할 수도 있다. 이 경우에 있어서도, 특정의 이론에 의거하여 판단해서는 안 되지만, 본 발명에 있어서는, 이형층의 가공 시에 폴리디메틸실록산(a)이 이형층 표면에 편석(偏析)되는 것이 가능하며, 함유량이 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 이하이면 응집하기 어려워, 높은 평활성을 갖는 이형층을 형성할 수 있다.
- [0103] 본 발명에 관한 폴리디메틸실록산(a)의 함유량은, 적을수록 응집하기 어렵지만, 이형층에 있어서 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 이상이면, 이형층의 레벨링성이 유지되어, 코트 외관이 우수하며, 높은 평활성의 이형층을 얻을 수 있다. 또, $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 이상이면 박리성도 뛰어나므로 바람직하다. 예를 들면, 폴리디메틸실록산(a)의 함유량은, $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ 이상이어도 된다.
- [0104] 본 발명에 있어서는, 이형층 형성 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 포함한다. 또, 이형층 형성 조성물이 경화된 이형층에 있어서는, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a) 유래의 화합물(경화물)이 존재하고 있다. 본 명세서에서는, 이형층 중에 존재하는 (a) 유래의 화합물에 대해서도, 단지 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이라고 기재하는 경우가 있다.
- [0105] 본원발명에 있어서, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이란, 양이온 경화성 관능기를 갖는 폴리디메틸실록산을 가리킨다. 양이온 경화성 관능기란, 양이온 경화성을 나타내는 반응성 관능기이며, 구체적으로는, 비닐 에테르기, 옥세타닐기, 에폭시기, 지환식 에폭시기를 예로서 들 수 있다. 그중에서도, 옥세타닐기, 에폭시기, 지환식 에폭시기로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖고 있는 것이 반응성의 관점에서 바람직하고, 지환식 에폭시기인 것이 가장 바람직하다. 이와 같은 관능기를 가짐으로써, 양이온 경화 반응에 의해 가교 구조가 형성되어, 내용제성이 뛰어나, 뛰어난 박리성을 갖는 이형층이 되므로 바람직하다.
- [0106] 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이 갖는 양이온 경화성 관능기의 수는, 1개 이상이면 된다. 예를 들면, 양이온 경화성 관능기를 2개 이상으로 가짐으로써, 양이온 경화 반응이 보다 진행되기 쉬워져, 가교 밀도가 높은 이형층이 되므로 바람직하다. 양이온 경화성 관능기의 도입 위치는 특별히 제한되지 않으며, 폴리디메틸실록산의 측쇄나 말단에 갖고 있는 것이 일반적이다. 폴리디메틸실록산의 구조는, 직쇄 구조여도 분기 구조여도 되고, 양이온 경화성 관능기 이외의 관능기를 갖고 있어도 문제없이 사용할 수 있다.
- [0107] 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)은, 시판의 것을 적합하게 사용할 수 있다. 예로는, 아라카와 가가쿠 고교사 제조의 실리코리스(등록상표) UV POLY200, UV POLY201, UV POLY215, UV RCA200, UV RCA251, 신에쓰 가가쿠 고교사 제조의 X-62-7622, X-62-7629, X-62-7660, KF-101, KF-105, X-22-343, X-22-169AS, X-22-169B, X-22-163, X-22-173BX, X-22-173DX, X-22-9002, 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈사 제조의 UV9440E, UV9430 등을 들 수 있다.
- [0108] 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 중량 평균 분자량은 $1000\sim 500000$ 인 것이 바람직하고, $5000\sim 100000$ 인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 1000 이상이면, 양이온 경화 반응이 진행되기 쉬워 박리성이 뛰어나므로 바람직하다. 500000 이하이면, 점도가 너무 높아지지 않아 도공성이 뛰어나, 높은 평면성을 갖는 이형층이 되므로 바람직하다.
- [0109] 본 발명의 이형층 형성 조성물에는, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)에 더하여, 다른 수지를 함유시킬 수도 있다. 이 경우, 이형층의 막 두께를 얇게 할 수 있다. 본 발명에서는 무기 입자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 기재 필름의 표면층 A 상에 이형층을 설치하기 때문에, 이형층의 막 두께가 얇아도, 극히 높은 평활을 갖는 이형층으로 할 수 있다. 또, 이형층의 막 두께가 얇기 때문에, 경화 반응이 진행되기 쉬워, 보다 고속으로 가공할 수 있어, 경제적으로 이형층을 얻을 수 있다.
- [0110] 또한 막 두께가 얇으면, 기재 필름, 이형 가공 공정 등에 존재하는 극미소한 이물 등이 이형층에 도입될 우려가

없다. 그 때문에, 이형층 표면에 이물 기인의 돌기가 발생할 우려가 없어, 전술한 바와 같은 평활한 표면을 갖는 이형층을 얻을 수 있다.

- [0111] 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 주성분으로 하는 조성물을 경화시킨 이형층인 경우, 이형층의 막 두께는 0.001 μ m 이상, 0.050 μ m 미만인 것이 바람직하다. 0.001 μ m 이상이면, 이형성이 뛰어나므로 바람직하다. 0.050 μ m 미만이면, 이형층 형성 조성물의 응집을 방지할 수 있어, 평활한 이형층이 되어 바람직하다.
- [0112] 또한, 본 발명에 있어서, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 주성분으로 하는 경우, 이형층의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 50 질량부 이상, 예를 들면 50 질량부 초과, 바람직하게는 70 질량부 이상, 예를 들면, 80 질량부 이상 포함하고, 일 양태에 있어서는, 90 질량부 이상 포함한다. 또, 실질적으로, 이형층의 수지 고형분의 전체에, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이 포함되는 양태여도 된다.
- [0113] 본 발명의 이형층 형성 조성물에는, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)에 더하여, 양이온 경화형 수지(b)를 함유할 수도 있다. 이때 (b)는 (a)와는 다른 수지이며, 수지 (b)는, 폴리디메틸실록산 구조를 갖지 않는 것이다. 구체적으로는, 실리콘 골격을 갖지 않는 양이온 경화형 화합물(b-1)과, 지환식 에폭시기를 갖는 환상 실록산 화합물(b-2)의 2종류로 대별된다.
- [0114] 일 양태에 있어서, 이형층 형성 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)에 더하여, 추가로, 실리콘 골격을 갖지 않는 양이온 경화형 화합물(b-1)을 함유한다. 실리콘 골격을 갖지 않는 양이온 경화형 화합물(b-1)의 예로는, 양이온 경화성 관능기를 분자 내에 2개 이상 갖고, 실리콘 골격을 갖지 않는 폴리머, 모노머를 들 수 있다. 그중에서도 2개 이상의 에폭시기 또는 지환식 에폭시기를 갖는 수지가 바람직하고, 2개 이상의 지환식 에폭시기를 갖는 것이 보다 바람직하다. 예를 들면, 지환식 에폭시기의 수는 6개 이하여도 된다.
- [0115] 지환식 에폭시기를 2개 이상 가짐으로써, 양이온 경화 반응에 의해 가교 반응이 진행되어, 내용제성이 뛰어난 이형층이 된다. 또, 동시에 이형층에 포함되는 폴리디메틸실록산(a)과도 가교 반응이 진행되기 때문에, 박리성이 뛰어나고, 또한 폴리디메틸실록산(a)의 세라믹 그린시트로의 이행도 억제되므로 바람직하다.
- [0116] 일 양태에 있어서, 이형층 형성 조성물은, 실리콘 골격을 갖지 않는 양이온 경화성 수지(b-1)와, 폴리디메틸실록산(a)을 함께 포함하므로, 높은 평활성을 갖는 이형층을 실현할 수 있다. 화합물 (b-1)을 함유하는 이형층으로 함으로써, 기재 필름에 존재하는 미세한 요철이나 극미소한 이물, 올리고머 유래의 돌기 등을 묻을 수 있어, 초평활(超平滑)한 이형층이 된다. 또, 자외선에 의해 경화 반응이 진행되기 때문에, 높은 평활성을 갖는 이형층이 된다. 특징의 이론으로 한정하여 해석해서는 안 되지만, 이형층 가공 시의 이형층 형성 조성물 중의 건조 공정에 있어서, 균일하게 (b-1) 및 (a)가 레벨링되어, 평면성이 높아진 후에 경화가 진행되는 것으로 추측할 수 있어, 높은 평활성을 갖는 이형층을 얻을 수 있다. 또, 동시에 포함되는 폴리디메틸실록산(a)은, 본 발명에 있어서는, 건조 공정에 있어서 이형층 표면에 편석되기 때문에, 박리성도 뛰어난 이형층을 얻을 수 있다.
- [0117] 실리콘 골격을 갖지 않는 양이온 경화형 화합물(b-1)은 저분자량의 모노머인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 수 평균 분자량이 200 이상, 5000 미만인 것이 바람직하고, 200 이상, 2500 미만인 것이 보다 바람직하며, 200 이상, 1000 미만인 것이 더욱 바람직하다. 수 평균 분자량이 200 이상이면, 비점이 낮아지지 않아, 이형층 가공 시의 이형층 형성 조성물의 건조 공정에서, 양이온 경화형 화합물(b-1)이 휘발할 우려가 없어 바람직하다. 5000 미만이면, 이형층의 가교 밀도가 높아져, 내용제성이 뛰어나므로 바람직하다. 또, 건조 공정 중에 유동성이 있는 액상의 상태로 존재할 수 있기 때문에, 레벨링성이 뛰어나, 초평활한 이형층이 되므로 바람직하다.
- [0118] 실리콘 골격을 갖지 않는 양이온 경화형 화합물(b-1)은 시판의 것을 적합하게 사용할 수 있다. 지환식 에폭시기를 갖는 화합물의 예로는, 다이셀사 제조의 셀록사이드 2021P, 셀록사이드 2081, 에포리드 GT401, EHPE3150, 시코쿠 가세이사 제조의 HiREM-1, ENEOS사 제조의 THI-DE, DE-102, DE-103 등을 들 수 있다. 에폭시기를 갖는 수지의 예로는, DIC사의 EPICLON(등록상표) 830, 840, 850, 1051-75M, N-665, N-670, N-690, N-673-80M, N-690-75M, 나가세 캄텍크사 제조의 테나콜(등록상표) EX-611, EX-313, EX-321 등을 들 수 있다.
- [0119] 이형층에 있어서의 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 양이온 경화형 화합물(b-1)의 합계 100 질량부에 대해, 실리콘 골격을 갖지 않는 양이온 경화형 화합물(b-1)의 함유량이 80 질량% 이상인 것이 바람직하고, 85 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0120] 양이온 경화형 화합물(b-1)의 함유량을 80 질량% 이상으로 하여, 이형층 중의 주성분으로 함으로써, 가교 밀도가 높고 박리성이 뛰어난 이형층이 되므로 바람직하다. 또, 이형층 중에 포함되는 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 함유량을 줄일 수 있어, 건조 공정에서 이형층 표면에 폴리디메틸실록산(a) 유래의 조성이 응집하는

것을 억제할 수 있어, 평면성이 악화될 우려가 없어 바람직하다. 양이온 경화형 화합물(b-1)의 함유량이 많을수록 평활성이 뛰어난 이형층이 되지만, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 함유하여 박리성을 확보하기 위해서는, 양이온 경화형 화합물(b-1)은, 99.9 질량% 이하인 것이 바람직하다.

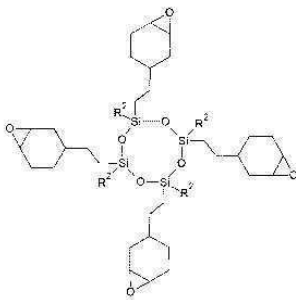
[0121] 본 발명에 있어서, 이형층 형성 조성물이 경화된 이형층에 있어서는, 실리콘 골격을 갖지 않는 양이온 경화형 화합물(b-1) 유래의 화합물(경화물)이 존재하고 있다. 본 명세서에서는, 이형층 중에 존재하는 (b-1) 유래의 화합물에 대해서도, 단지, 실리콘 골격을 갖지 않는 양이온 경화형 화합물(b-1)이라고 기재하는 경우가 있다.

[0122] 이형층 형성 조성물이 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 양이온 경화형 화합물(b-1)을 포함하는 경우, 이형층의 가교 밀도가 높고, 내용제성이 뛰어나, 뛰어난 박리력을 갖는 이형층이 되므로 바람직하다. 또, 양이온 경화형 화합물(b-1)을 함유하고 있으면, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 함유량을 소정의 범위로 하면서, 이형층의 막 두께를 두껍게 할 수 있으므로 바람직하다. 이형층의 막 두께를 두껍게 함으로써, 기재 필름에 존재하는 흠집, 극미소한 요철을 묻을 수 있어, 전술한 바와 같이 평활한 이형층이 얻어지므로 바람직하다.

[0123] 이형층 형성 조성물이 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 양이온 경화형 화합물(b-1)을 포함하는 경우, 이형층의 막 두께는 0.05 μm 이상, 1.0 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.1 μm 이상, 0.5 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 0.05 μm 이상이면, 평활한 이형층이 되므로 바람직하다. 1.0 μm 이하이면, 결이 발생하지 않고 평면성이 뛰어난 이형 필름이 얻어지므로 바람직하다.

[0124] 일 양태에 있어서, 이형층 형성 조성물은, 추가로 지환식 에폭시기를 갖는 환상 실록산 화합물(b-2)을 가져도 된다. 지환식 에폭시기를 갖는 환상 실록산 화합물(b-2)의 예로는, 하기 구조식(화학식 1)으로 표시되는 것 등을 들 수 있다(화 학식 1 중, R²는 탄소수 1~4의 알킬기). 또, 환상 실록산 골격을 갖는 양이온 경화형 화합물(b-2)은 적어도 지환식 에폭시기를 2개 이상 갖고 있는 것이 바람직하다. 지환식 에폭시기가 2개 이상 있으면, 양이온 경화 반응이 진행되어, 가교 밀도가 높은 이형층이 되므로 바람직하다.

화학식 1



[0125]

[0126] 지환식 에폭시기를 갖는 환상 실록산 화합물(b-2)을 이용함으로써, 상기 양이온 경화형 화합물(b-1)을 이용했을 때와 마찬가지로 이유로 초평활한 이형층이 되므로 바람직하다. 즉, 기재 필름에 존재하는 미세한 요철이나 극미소한 이물, 올리고머 유래의 돌기 등을 묻을 수 있다. 또, 자외선에 의해 경화 반응이 진행되기 때문에, 이형층 가공 시의 이형층 형성 조성물의 건조 공정에서 균일하게 화합물(b-2) 및 폴리디메틸실록산(a)이 레벨링되어, 평면성이 높아진 후에 경화가 진행되기 때문에, 초평활한 이형층을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서는, 동시에 포함되는 폴리디메틸실록산(a)은 건조 공정에 있어서 이형층 표면에 편석되기 때문에, 박리성도 뛰어난 이형층을 얻을 수 있다.

[0127] 지환식 에폭시기를 갖는 환상 실록산 화합물(b-2)은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 상용성이 좋기 때문에, 이형층 중에 적당히 서로 섞여, 서로 가교 반응이 진행된다. 그 때문에, 내용제성이 뛰어나, 뛰어난 박리성을 나타내는 이형층이 되므로 바람직하다. 또, 환상 실록산 화합물(b-2)은 환상 실록산 구조를 갖고 있는 점에서 강직한 분자 골격을 갖고 있어, 경화되었을 때의 막 경도가 높아지므로 바람직하다. 막 경도가 높아짐으로써, 수지 시트, 예를 들면 세라믹 그린시트를 박리할 때에, 이형층이 변형되기 어려워져, 양호한 박리성을 나타낼 수 있다. 더 나아가서는, 이형층에 흠집이 발생하기 어려워져, 이형층의 흠집이 수지 시트, 예를 들면 세라믹 그린시트에 전사되어 문제가 발생할 우려가 없어 바람직하다.

[0128] 이형층 형성 조성물에 환상 실록산 화합물(b-2)이 포함되어 있으면, 기재 필름에 대한 이형층의 밀착성이 향상

하므로 바람직하다. 이형층의 밀착성이 향상하면, 반송 공정에서의 흠집의 발생을 억제할 수 있고, 또 수지 시트 박리 시에 이형층이 전사될 우려가 없어 바람직하다.

[0129] 일 양태에 있어서, 환상 실록산 화합물(b-2)은, 분자 내에 2개 이상의 지환식 에폭시기를 갖는다. 분자 내에 2개 이상의 지환식 에폭시기를 가짐으로써, 양이온 경화 반응에 의해 가교 반응이 진행되어, 내용제성이 뛰어난 이형층이 된다. 또, 동시에 이형층에 포함되는 폴리디메틸실록산(a)과도 가교 반응이 진행되기 때문에, 박리성이 뛰어나고, 또한 폴리디메틸실록산(a)의 세라믹 그린시트로의 이행도 억제되므로 바람직하다.

[0130] 예를 들면, 환상 실록산 화합물(b-2)은, 분자 내에 6개 이하의 지환식 에폭시기를 갖는다.

[0131] 지환식 에폭시기를 갖는 환상 실록산 화합물(b-2)은, 시판의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 신에쓰 가가쿠 고교사 제조의 X-40-2670, X-40-2678 등을 들 수 있다.

[0132] 이형층에 있어서의 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 환상 실록산 화합물(b-2)의 합계 100 질량부에 대해, 환상 실록산 화합물(b-2)의 함유량은 80 질량% 이상인 것이 바람직하고, 85 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 환상 실록산 화합물(b-2)의 함유량을 80 질량% 이상으로 하여, 이형층 중의 주성분으로 함으로써, 가교 밀도가 높고 박리성이 뛰어난 이형층이 되므로 바람직하다. 또, 이형층 중에 포함되는 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 함유량을 줄일 수 있어, 본 발명에 있어서는, 건조 공정에서, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이 이형층 표면에 응집하는 것을 억제할 수 있어, 평면성이 악화될 우려가 없어 바람직하다. 환상 실록산 화합물(b-2)의 함유량이 많을수록 평활성이 뛰어난 이형층이 되고, 예를 들면, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 함유하여 박리성을 확보하기 위해서는, 환상 실록산 화합물(b-2)은, 99.9 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0133] 본 발명에 있어서, 이형층 형성 조성물이 경화된 이형층에 있어서는, 환상 실록산 화합물(b-2) 유래의 화합물(경화물)이 존재하고 있다. 본 명세서에서는, 이형층 중에 존재하는 환상 실록산 화합물(b-2) 유래의 화합물에 대해서도, 단지, 환상 실록산 화합물(b-2)이라고 기재하는 경우가 있다.

[0134] 이형층 형성 조성물이 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 환상 실록산 화합물(b-2)을 포함하는 경우, 이형층의 막 두께는 0.05 μ m 이상, 1.0 μ m 이하인 것이 바람직하고, 0.1 μ m 이상, 0.5 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다. 0.05 μ m 이상이면, 평활한 이형층이 되므로 바람직하다. 1.0 μ m 이하이면, 결이 발생하지 않고 평면성이 뛰어난 이형 필름이 얻어지므로 바람직하다.

[0135] 일 양태에 있어서, 이형층은, 양이온 경화형 수지(b-1)와 환상 실록산 화합물(b-2)을 함께 포함해도 되며, 이들 양이온 경화형 수지(b-1)와 환상 실록산 화합물(b-2)의 합계량은, 이형층에 있어서의 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 양이온 경화형 화합물(b-1) 및 환상 실록산 화합물(b-2)의 합계 100 질량부에 대해, 80 질량% 이상 99.9 질량% 이하일 수 있다.

[0136] 본 발명에 있어서, 이형층을 형성하기 위해 양이온 경화 반응을 진행시킬 필요가 있다. 그 때문에, 이형층 형성 조성물은, 산 발생제(c)를 포함하는 것이 바람직하다. 또, 이형층에는, 산 발생제(c) 유래의 화합물이 존재할 수 있다. 여기에서, 이형층 중에 존재하는 산 발생제(c) 유래의 화합물에 대해서도, 단지, 산 발생제(c)라고 기재하는 경우가 있다.

[0137] 산 발생제로는, 특별히 한정되지 않고 일반적인 것이 사용되지만, 자외선 조사하에서 산이 발생하는 광산 발생제를 이용함으로써, 가공 시의 열량을 억제할 수 있어, 평면성이 뛰어난 이형층이 되므로 바람직하다.

[0138] 광산 발생제로는, 오늄 이온과 비친핵성(非求核性) 음이온으로 이루어지는 염을 사용하는 것이 반응성의 관점에서 적합하다. 또, 철 아렌 착체로 대표되는 유기 금속 착체나, 트로필륨으로 대표되는 카르보 양이온염을 이용해도 되고, 안트라센 유도체나 전자 흡인기로 치환된 페놀류, 예를 들면 펜타플루오로페놀을 이용해도 된다.

[0139] 상기 오늄 이온과 비친핵성 음이온으로 이루어지는 염을 광산 발생제로서 이용하는 경우에는, 오늄 이온으로는, 예를 들면, 요오도늄, 술포늄, 암모늄을 사용할 수 있다. 오늄 이온의 유기기로는, 트리아릴, 디아릴(모노알킬), 모노아릴(디알킬), 트리알킬을 이용해도 되고, 벤조페논이나 9-플루오렌을 도입해도, 그 이외의 유기기를 이용해도 된다. 비친핵성 음이온으로는, 헥사플루오로포스포레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로보레이트, 테트라(펜타플루오로페닐)보레이트를 이용하는 것이 적합하다. 또, 테트라(펜타플루오로페닐)갈륨 이온이나, 불소 음이온의 몇 개를 퍼플루오로알킬기나 유기기로 치환한 음이온을 이용해도 되고, 그 이외의 음이온 성분을 이용해도 된다.

[0140] 광산 발생제의 첨가량은, 이형층에 있어서의 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 양이온 경화형 화합물(b-1)

및/또는 환상 실록산 화합물(b-2)의 합계 100 질량부에 대해 0.1~10 질량%이고, 보다 바람직하게는, 0.5~8 질량%이다. 더욱 바람직하게는 1~5 질량%이다. 0.1 질량% 이상으로 함으로써, 발생하는 산의 양이 불충분해져 경화 부족이 될 우려가 없어 바람직하다. 또, 10 질량% 이하로 함으로써, 발생하는 산의 양이 적당량이 되어, 성형하는 세라믹 그린시트의 산의 이행량을 억제할 수 있으므로 바람직하다.

[0141] 본 명세서에 있어서, 이형층에 있어서의 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)과 양이온 경화형 화합물(b-1) 및/또는 환상 실록산 화합물(b-2)의 합계 100 질량부란, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 고형분, 양이온 경화형 수지(b)의 고형분의 합계치를 의미한다. 또한, 이형층이 양이온 경화형 수지(b)를 포함하지 않는 양태에 있어서는, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 중량이 이형층에 있어서의 수지 고형분 100 질량부에 상당한다.

[0142] 일 양태에 있어서, 이형층 형성 조성물은, SP값(δ)이 14 이상 17 이하인 유기 용매를 포함하고, 이형층 형성 조성물은, SP값(δ)이 14 이상 17 이하인 상기 유기 용매를, 이형층 형성 조성물의 전체 중량 100 질량부에 대해 10 질량% 이상의 양으로 함유한다.

[0143] SP값(δ)이 14~17인 유기 용매는, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)에 대하여 뛰어난 용해성을 나타낸다. 그 때문에, 도포 공정 후의 건조 공정에 있어서, 유기 용매가 건조되어 이형층 형성 조성물 중의 (a)의 농도가 높아져도 균일하게 용해된 상태를 유지할 수 있어, 응집하지 않고 깨끗하게 레벨링되어, 평활한 이형층을 얻을 수 있다.

[0144] 또, 함유량이 10 질량% 이상이면, 건조 중에 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이 긴 시간 용해된 상태를 유지할 수 있기 때문에, 건조 중에 응집하여 평활성이 악화될 우려가 없어 바람직하다.

[0145] SP값(δ)이 14 이상 17 이하인 상기 유기 용매의 상세는 후술한다.

[0146] 본 발명에 있어서, 이형층에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면, 밀착 향상제나, 대전 방지제 등의 첨가제 등을 첨가해도 된다. 또, 기재와의 밀착성을 향상시키기 위해, 이형 도포층을 설치하기 전에 폴리에스테르 필름 표면에, 앵커 코트, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 대기압 플라즈마 처리 등의 전처리를 하는 것도 바람직하다.

[0147] 본 발명에 의해 얻어지는 이형 필름은, 세라믹 그린시트를 박리할 때의 박리력이 0.01mN/mm 이상, 2.0mN/mm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 0.05mN/mm 이상, 1.0mN/mm 이하이다. 박리력이 0.01mN/mm 이상이면, 반송 시에 세라믹 그린시트가 부상(浮上)할 우려가 없어 바람직하다. 박리력이 2.0mN/mm 이하이면 박리 시에 세라믹 그린시트가 대미지를 받을 우려가 없어 바람직하다.

[0148] 본 발명에 의해 얻어지는 이형 필름은, 고도로 평탄화된 기재 필름을 이용하고 있기 때문에, 이형층의 두께가 1.0 μ m 이하, 더 나아가서는 0.5 μ m 이하, 더 나아가서는 0.3 μ m 이하여도 이형층 표면을 평활하게 할 수 있다. 그 때문에, 사용하는 용제량이나 수지량을 줄일 수 있어 친환경적이고, 염가로 초박층 세라믹 그린시트 성형용의 이형 필름을 작성할 수 있다.

[0149] (이형 필름의 제조 방법)

[0150] 본 발명은, 다른 실시형태에 있어서, 이하의 공정을 갖는 수지 시트 성형용 이형 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0151] 표면층 A를 갖는 폴리에스테르 필름의 상기 표면층 A 상에, 이형층 형성 조성물을 도포하는 도포 공정으로서,

[0152] 상기 표면층 A는, 무기 입자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 층이고,

[0153] 이형층 형성 조성물은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 포함하는, 도포 공정;

[0154] 이형층 형성 조성물을 도포한 상기 폴리에스테르 필름을, 가열 건조하는 건조 공정으로서,

[0155] 상기 가열 건조는, 제 1 건조 공정과, 이어서, 제 2 건조 공정을 갖고,

[0156] 상기 제 1 건조 공정에서의 건조 온도 T1은, 상기 제 2 건조 공정에서의 건조 온도 T2보다도 높은, 건조 공정;

[0157] 상기 건조 공정 후에, 활성 에너지를 조사하여, 이형층 형성 조성물을 경화시키는 광경화 공정.

[0158] 본 발명의 제조 방법이면, 제 1 건조 조건을 강하게 함으로써(건조를 강하게 함으로써) 이형층을 구성하는 수지의 응집을 방지하여, 높은 평활성을 갖는 이형층을 얻을 수 있다.

[0159] 또한, 이형층 형성 조성물 중의 용매의 SP값을 소정의 값으로 함으로써, 이형층을 구성하는 수지의 응집을 방지

하여, 높은 평활성을 갖는 이형층을 얻을 수 있다.

- [0160] 이와 같이, 본 발명은, 제 1 건조 공정이 소정의 조건을 갖고, 일 양태에 있어서, 특징의 용제를 이용함으로써, 높은 평활성을 갖는 이형층을 얻을 수 있다.
- [0161] 본 발명의 이형 필름의 제조 방법은, 적어도 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 함유하는 이형층 형성 조성물을, 폴리에스테르 필름의 무기 입자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 표면층 A 상에 도포하는 도포 공정, 도포 후에 필름을, 예를 들면, 건조로(乾燥爐)를 이용하여 가열 건조하는 건조 공정, 및 가열 건조 후에 활성 에너지선을 이용하여 경화하는 광경화 공정을 순서대로 갖고 있다. 특히, 도포 공정, 건조 공정, 광경화 공정의 순으로 행하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다.
- [0162] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 도포 공정에 있어서의 제조 조건을 고안함으로써, 높은 평활성을 갖는 이형층을 실현 할 수 있는 것이 발견되었다. 구체적으로는, 이형층 형성 조성물 중에 SP값(δ)이 14~17인 유기 용매를 함유함으로써, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 응집을 억제할 수 있어, 뛰어난 이형층을 얻을 수 있다. SP값(δ)은 물질의 용해성의 예측에 이용할 수 있고, SP값(δ)이 14~17인 유기 용매는, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)에 대하여 뛰어난 용해성을 나타낸다. 그 때문에, 도포 공정 후의 건조 공정에 있어서, 유기 용매가 건조되어 이형층 형성 조성물 중의 (a)의 농도가 높아져도 균일하게 용해된 상태를 유지할 수 있어, 응집하지 않고 깨끗하게 레벨링되어, 평활한 이형층을 얻을 수 있다.
- [0163] 이형층 형성 조성물 중에 포함되는 SP값(δ) 14~17의 유기 용매의 함유량은, 이형층 형성 조성물의 100 질량부에 대해, 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 15 질량% 이상인 것이 바람직하다. 10 질량% 이상이면, 건조 중에 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)이 긴 시간 용해된 상태를 유지할 수 있기 때문에, 건조 중에 응집하여 평활성이 악화될 우려가 없어 바람직하다. 예를 들면, SP값(δ) 14~17의 유기 용매의 함유량은, 이형층 형성 조성물의 100 질량부에 대해, 80 질량% 이하, 예를 들면, 65 질량% 이하이며, 50 질량% 미만이어도 된다.
- [0164] 본 명세서 중의 SP값(δ)은, 힐데브란트 용해도 파라미터를 채용하고 있다. 힐데브란트 용해도 파라미터는 실험적으로는 한센 용해도 파라미터(Hansen Solubility Parameters, HSP값)로부터 식 1과 같이 하여 산출할 수 있다.
- [0165]
$$\text{SP값}(\delta) = ((\delta_d)^2 + (\delta_p)^2 + (\delta_h)^2)^{1/2} \dots\dots (\text{식 } 1)$$
- [0166] 여기에서 (δ_d)는 분산력항, (δ_p)는 극성항, (δ_h)는 수소 결합력항이며, 힐데브란트 용해도 파라미터를 3 성분으로 분해한 개념이 한센 용해도 파라미터이다.
- [0167] 또, 컴퓨터 소프트웨어인 HSPiP(Hansen Solubility Parameters in Practice) 등을 이용하여 산출할 수도 있고, 본 명세서에서 기술하는 값은, HSPiP ver4.0 내의 데이터베이스에 기재된 HSP값을 이용하여, 식 1과 같이 산출한 값을 채용하고 있다.
- [0168] SP값(δ)이 14~17인 유기 용매로는, 예를 들면, 노멀 헥산(δ : 14.9), 노멀 헵탄(δ : 15.3), 노멀 옥탄(δ : 15.5), 이소프로필 에테르(δ : 15.8), 1,1-디에톡시에탄(δ : 15.9), 메틸시클로헥산(δ : 16.0), 시클로헵탄(δ : 16.5), 시클로헥산(δ : 16.8) 등을 예로서 들 수 있다.
- [0169] 이형층 형성 조성물의 도포량은 10g/m² 이하인 것이 바람직하고, 8g/m² 이하인 것이 보다 바람직하다. 도포량이 10g/m² 이하이면, 예를 들면 그라비아 도공 방식으로 도포했을 때에, 필름과 그라비아 롤 사이의 키스부에서 액 흐트러짐이 발생하기 어려워져, 평활성이 뛰어난 이형층이 얻어지므로 바람직하다.
- [0170] 본 발명에 있어서, 이형층 형성물 조성물에 포함되는 용매는, 2종류 이상인 것이 바람직하고, 그중 적어도 하나는 상술한 바와 같이 SP값(δ) 14~17의 용매이며, 또 적어도 하나는 비점이 100℃ 이상인 것이 바람직하다. 비점이 100℃ 이상인 용제를 첨가함으로써, 건조 시의 돌비(突沸)를 방지하여, 도막을 레벨링시킬 수 있어, 건조 후의 도막 표면의 평활성을 향상시킬 수 있다.
- [0171] 그 첨가량으로는, 이형층 형성 조성물 전체에 대해, 10~70 질량% 정도 첨가하는 것이 바람직하다. 비점 100℃ 이상의 용제의 예로는, 톨루엔, 크실렌, 노멀 옥탄, 시클로헥사논, 메틸 이소부틸 케톤, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 초산(酢酸) 이소부틸, 노멀 부탄올 등을 들 수 있다.
- [0172] 본 발명에 있어서, 이형층 형성 조성물의 도액(塗液)은 도포 전에 여과하는 것이 바람직하다. 여과 방법에 대해서는, 특별히 한정되지 않고 기존의 방법을 사용할 수 있지만, 서피스(surface) 타입이나 뎀스(depth) 타입,

흡착 타입의 카트리지를 이용하는 것이 바람직하다. 카트리지 타입의 필터를 사용함으로써 도액을 탱크로부터 도공부에 연속적으로 송액할 때에 사용할 수 있기 때문에, 생산성이 좋고 효율적으로 여과할 수 있으므로 바람직하다. 필터의 여과 정밀도로는, 1 μ m의 크기의 것을 99% 이상 제거하는 것을 이용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.5 μ m의 크기의 것을 99% 이상 여과할 수 있는 것이 바람직하다. 상기 여과 정밀도의 것을 이용함으로써, 이형층을 형성하는 도액 중에 혼입되는 이물을 제거할 수 있어, 본 발명의 이형 필름에 부착되는 이물을 감소할 수 있어, 평활성이 뛰어난 이형층이 얻어지므로 바람직하다.

[0173] 상기 도액의 도포법으로는, 공지의 임의의 도포법을 적용할 수 있고, 예를 들면 그라비아 코팅법이나 리버스 코팅법 등의 롤 코팅법, 와이어 바 등의 바 코팅법, 다이 코팅법, 스프레이 코팅법, 에어 나이프 코팅법 등의 종래부터 알려져 있는 방법을 이용할 수 있다.

[0174] 이형층 형성 조성물을 기재 필름 상에 도포하고, 건조하는 방법으로는, 공지의 열풍 건조, 적외선 히터 등을 들 수 있지만, 건조 속도가 빠른 열풍 건조가 바람직하다. 건조로 내에서 건조하는 것이 바람직하며, 특별히 한정되지 않고 기존의 건조로를 이용할 수 있다. 건조로의 방식에 대해서는, 롤 서포트 방식이어도 플로팅 방식이어도 어느 쪽이든 상관없지만, 롤 서포트 방식 쪽이 건조 시의 풍량을 조정할 수 있는 범위가 넓기 때문에, 이형층의 종류에 맞추어 풍량 등을 조정할 수 있으므로 바람직하다.

[0175] 건조 공정은, 건조 초기의 항률(恒率) 건조 공정(이하, 제 1 건조 공정이라고 부른다)과, 감율(減率) 건조 공정(이하, 제 2 건조 공정이라고 부른다)의 2개의 건조 공정으로 나눌 수 있다. 2개의 공정은 제 1 건조 공정, 제 2 건조 공정의 순으로 연속하고 있는 것이 바람직하고, 건조로 내에서 존 나눔을 함으로써 구별할 수 있으며, 제 1 (초기) 건조 공정은 제 1 건조로, 제 2 (후기) 건조 공정은 제 2 건조로를 이용하여 건조시킬 수 있다.

[0176] 본 발명자들은, 이형층의 평활성을 높이기 위해서는, 제 1 건조 공정에서의 건조 온도 T1은, 상기 제 2 건조 공정에서의 건조 온도 T2보다도 높은 것이 중요한 것을 찾아냈다. 제 1 건조로 온도와 제 2 건조로 온도는 후술의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 조건으로 제조함으로써, 제 1 건조 공정에서의 항률 건조 시간은 짧고, 제 2 건조 공정에서의 감율 건조 시간은 길게 할 수 있어, 평면성이 뛰어난 이형층이 얻어지므로 바람직하다.

[0177] 또한, 본 발명자들은, 제 1 건조로 내 온도를 높여, 항률 건조 시간을 짧게 하는 것이 중요한 것을 찾아냈다.

[0178] 보다 구체적으로는, 건조 온도 T1은, 90℃ 이상, 180℃ 이하인 것이 바람직하고, 100℃ 이상, 150℃ 이하인 것이 바람직하다. 제 1 건조로 내의 온도를 높여, 항률 건조 시간을 짧게 함으로써, 이형층 형성 조성물 중에 포함되어 있는 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 응집을 방지할 수 있으므로 바람직하다. 제 1 건조로의 온도가 높을수록, 항률 건조 시간이 짧아져 바람직하지만, 너무 높으면 열에 의한 필름의 평면성의 악화가 발생하기 때문에, 180℃ 이하인 것이 바람직하다. 90℃ 이상이면, 건조 능력이 충분해져 바람직하다.

[0179] 제 2 건조로 내 온도는 60℃ 이상 140℃ 이하인 것이 바람직하고, 80℃ 이상, 120℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 제 2 건조 공정에 있어서는, 건조 시간을 느리게 함으로써 광경화하기 전의 이형층 표면을 거칠어지게 하는 일 없이 건조할 수 있어, 이형층의 평활성이 높아지므로 바람직하다.

[0180] 예를 들면, 제 1 건조 공정에서의 항률 건조 시간은, 제 2 건조 공정에서의 감율 건조 시간보다도 단시간인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 필름의 평면성의 악화를 방지하고, 게다가, 광경화하기 전의 이형층 표면을 거칠어지게 하는 일 없이 건조할 수 있어, 이형층의 평활성을 높일 수 있다.

[0181] 도포 후, 제 1 건조로 내에 들어가기까지의 시간은 0.1초 이상, 2.5초 이내인 것이 바람직하고, 0.1초 이상, 2.0초 이내인 것이 바람직하며, 짧을수록 바람직하다. 제 1 건조로 내에 들어가기까지의 시간을 빠르게 함으로써, 제 1 건조 공정에서의 건조 시간을 짧게 할 수 있어, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 응집이 억제되어, 평활성이 뛰어난 이형층이 얻어지므로 바람직하다. 건조로 내에 들어가기까지의 시간은, 가공 속도와 가공기 대(臺)의 구조로부터 산출할 수 있다.

[0182] 본 발명의 제조 방법은, 건조 공정 후에, 활성 에너지선을 조사하여, 이형층 형성 조성물을 경화시키는 광경화 공정을 포함한다.

[0183] 광경화 공정에 있어서, 활성 에너지선을 조사함으로써 건조 후의 이형층 형성 조성물의 양이온 경화 반응이 진행된다. 사용하는 활성 에너지선으로는, 자외선, 전자선 등 기존의 기술을 사용할 수 있고, 자외선을 이용하는 것이 바람직하다. 자외선을 이용했을 때의 적산 광량은, 조도와 조사 시간의 곱으로 나타낼 수 있다. 예를 들면, 10~500mJ/cm²인 것이 바람직하다. 상기 하한 이상으로 함으로써, 이형층을 충분히 경화시킬 수 있으므로

바람직하다. 상기 상한 이하로 함으로써 조사 시의 열에 의한 필름에의 열 대미지를 억제할 수 있어 이형층 표면의 평활성을 유지할 수 있으므로 바람직하다.

- [0184] 활성 에너지선을 조사할 때는, 필름의 이면을 백업 롤로 홀딩하는 것이 바람직하다. 백업 롤을 설치함으로써 활성 에너지선원(源)과의 거리를 일정하게 유지할 수 있기 때문에 균일하게 조사할 수 있어 바람직하다. 또, 백업 롤 표면을 냉각하여 필름을 냉각하면서 활성 에너지선을 조사하는 것이 바람직하다. 냉각함으로써 활성 에너지선을 조사한 경우라도 필름이 열에 의한 대미지를 받기 어려워 이형층 표면의 평활성을 유지할 수 있으므로 바람직하다.
- [0185] 일 양태에 있어서, 본 발명의 제조 방법은, 무기 화합물을 포함하는 수지 시트를 제조하기 위한, 이형 필름을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0186] (수지 시트)
- [0187] 본 발명에 있어서의 수지 시트는, 수지를 포함하는 시트이면 특별히 한정되지 않는다. 일 양태에 있어서, 본 발명의 이형 필름은, 무기 화합물을 포함하는 수지 시트를 성형하기 위한 이형 필름이다. 무기 화합물로는, 금속 입자, 금속 산화물, 광물 등을 예시할 수 있고, 예를 들면, 탄산칼슘, 실리카 입자, 알루미늄 입자, 티탄산 바륨 입자 등을 예시할 수 있다. 본 발명은, 평활성이 높은 이형층을 갖기 때문에, 이들 무기 화합물을 수지 시트에 포함하는 양태여도, 무기 화합물에 기인할 수 있는 결점, 예를 들면, 수지 시트의 파손, 이형층으로부터 수지 시트의 박리가 곤란해지는 문제를 억제할 수 있다.
- [0188] 수지 시트를 형성하는 수지 성분은, 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다. 일 양태에 있어서, 무기 화합물을 포함하는 수지 시트는, 세라믹 그린시트이다. 예를 들면, 세라믹 그린시트는, 무기 화합물로서, 티탄산바륨을 포함할 수 있다. 또, 수지 성분으로서, 예를 들면, 폴리비닐 부티랄계 수지를 포함할 수 있다.
- [0189] 일 양태에 있어서, 수지 시트는 두께가 0.2 μm 이상 1.0 μm 이하이다.
- [0190] 예를 들면, 본 발명은, 이와 같은 무기 화합물을 포함하는 수지 시트를 제조하기 위한 이형 필름을 제조하는 방법을 제공할 수 있다. 또, 본 발명에서의, 수지 시트 성형용 이형 필름의 제조 방법은, 두께가 0.2 μm 이상 1.0 μm 이하인 수지 시트를 성형하는 공정을 포함해도 된다.
- [0191] (세라믹 그린시트와 세라믹 콘덴서)
- [0192] 일반적으로, 적층 세라믹 콘덴서는, 직방체상의 세라믹 소체를 갖는다. 세라믹 소체의 내부에는, 제 1 내부 전극과 제 2 내부 전극이 두께 방향을 따라 교대로 설치되어 있다. 제 1 내부 전극은, 세라믹 소체의 제 1 단면에 노출되어 있다. 제 1 단면 위에는 제 1 외부 전극이 설치되어 있다. 제 1 내부 전극은, 제 1 단면에 있어서 제 1 외부 전극과 전기적으로 접속되어 있다. 제 2 내부 전극은, 세라믹 소체의 제 2 단면에 노출되어 있다. 제 2 단면 위에는 제 2 외부 전극이 설치되어 있다. 제 2 내부 전극은, 제 2 단면에 있어서 제 2 외부 전극과 전기적으로 접속되어 있다.
- [0193] 일 양태에 있어서, 본 발명의 이형 필름은, 세라믹 그린시트 제조용 이형 필름이며, 이와 같은 적층 세라믹 콘덴서를 제조하기 위해 이용된다.
- [0194] 예를 들면, 본 발명의 세라믹 그린시트 제조용 이형 필름을 이용하여 세라믹 그린시트를 성형하는 세라믹 그린시트의 제조 방법은, 0.2 μm 이상 1.0 μm 이하의 두께를 갖는 세라믹 그린시트를 성형할 수 있다.
- [0195] 보다 상세하게는, 예를 들면, 이하와 같이 하여 세라믹 그린시트는 제조된다. 우선, 본 발명의 이형 필름을 캐리어 필름으로서 이용하고, 세라믹 소체를 구성하기 위한 세라믹 슬러리를 도포, 건조시킨다. 세라믹 그린시트의 두께는, 0.2~1.0 μm 의 극박품(極薄品)이 요구되고 있다. 도포, 건조한 세라믹 그린시트 위에, 제 1 또는 제 2 내부 전극을 구성하기 위한 도전층을 인쇄한다. 세라믹 그린시트, 제 1 내부 전극을 구성하기 위한 도전층이 인쇄된 세라믹 그린시트 및 제 2 내부 전극을 구성하기 위한 도전층이 인쇄된 세라믹 그린시트를 적절히 적층하고, 프레스함으로써, 마더 적층체를 얻는다. 마더 적층체를 복수로 분단하여, 생(生; raw)세라믹 소체를 제작한다. 생세라믹 소체를 소성함으로써 세라믹 소체를 얻는다. 그 후, 제 1 및 제 2 외부 전극을 형성함으로써 적층 세라믹 콘덴서를 완성시킬 수 있다.
- [0196] 실시예
- [0197] 이하에, 실시예를 이용하여 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 이용한 특징치는 하기의 방법을 이용하여 평가했다.

- [0198] (이형층 두께)
- [0199] 잘라낸 이형 필름을 수지 포매(包埋)하고, 울트라마이크로톰을 이용하여 초박절편화했다. 그 후, 니혼텐시 제조 JEM2100 투과 전자현미경을 이용하여, 단면 관찰을 행하고, 관찰한 TEM 화상으로부터 이형층의 막 두께를 측정했다. 두께가 너무 얇아서 단면 관찰로 정확하게 평가할 수 없는 경우는, 반사 분광 막두께계(오쓰카 텐시사 제조, FE-3000)를 이용하여 측정했다.
- [0200] (이형층의 중량)
- [0201] 본 명세서 중에 있어서, 이형층 두께 1 μ m당의 중량을 1g/m²로 하여 산출된 중량의 값을 채용했다. 예를 들면, 전술의 방법으로 측정한 이형층 두께가 0.2 μ m인 경우, 이형층의 총중량은 0.2g/m²이다. 또, 이형층 중에 포함되는 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 중량, 양이온 경화형 수지(b)의 중량, 산 발생제(c)의 중량은, 이형층 형성 조성물 중에 포함되는 각 성분의 배합 비율과 이형층의 총중량으로부터 계산한 값을 채용했다. 예를 들면, 이형층 두께가 0.2 μ m, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)의 이형층 중량 비율이 5 질량부인 경우, 이형층 중에 포함되는 (a)의 중량은 0.01g/m²이다. 또한, 이형층 중량 비율(질량%)은, 성분 (a)와 성분 (b)의 합계를 100 질량부로 하여 계산했다.
- [0202] (이형층 형성 조성물의 도포량)
- [0203] 도포 공정에서 사용한 이형층 형성 조성물의 액 소비 중량과 가공 면적으로부터 산출한 값을 채용했다.
- [0204] (도포 후부터 제 1 건조로까지의 시간)
- [0205] 도포부에서 제 1 건조로까지의 필름 주행거리와, 가공 속도로부터 산출한 값을 채용했다.
- [0206] (영역 표면 평균 거칠기 Sa, 최대 돌기 높이 Sp)
- [0207] 비접촉 표면 형상 측정 시스템(VertScan R550H-M100)을 이용하여, 하기의 조건으로 측정했다. 영역 표면 평균 거칠기(Sa)는, 5회 측정의 평균치를 채용하고, 최대 돌기 높이(Sp)는 7회 측정하여 최대치와 최소치를 제외한 5회의 측정 결과에서의, 최대의 값의 것을 채용했다.
- [0208] (측정 조건)
- [0209] · 측정 모드: WAVE 모드
- [0210] · 대물렌즈: 50배
- [0211] · 0.5×Tube 렌즈
- [0212] · 측정 면적 187 μ m×139 μ m
- [0213] (해석 조건)
- [0214] · 면 보정: 4차 보정
- [0215] · 보간(補間) 처리: 완전 보간
- [0216] (높이 10nm 이상의 돌기수, 높이 5nm 이상의 돌기수)
- [0217] 상기 최대 돌기 높이를 측정한 전 7회의 측정치 중에서, 중심의 값을 나타낸 측정 데이터를 이용하여, 입자 해석을 행하였다. 입자 해석은, Vertscan R550H-M100의 해석 소프트웨어를 이용하여 하기 조건으로 구했다. 상기 영역 표면 평균 거칠기, 최대 돌기 높이 측정과 동 면적의 측정 면적에서 입자 해석을 행하여, 최고도가 10nm 이상인 돌기수, 또는 5nm 이상인 돌기수를 산출했다. 돌기수는 1mm² 환산으로 변환한 값을 채용했다.
- [0218] (입자 해석 조건)
- [0219] · 면 보정: 4차 보정
- [0220] · 보간 처리: 완전 보간
- [0221] · 돌기 해석
- [0222] · 기준 높이: 제로면
- [0223] (세라믹 그린시트 박리력)

- [0224] 하기, 재료로 이루어지는 슬러리 조성물 I을 10분간 교반 혼합하고, 비즈밀을 이용해 직경 0.5mm의 지르코니아 비즈로 10분간 분산하여 1차 분산체를 얻었다. 그 후 하기 재료로 이루어지는 슬러리 조성물 II를 (슬러리 조성물 I):(슬러리 조성물 II)=3.4:1.0의 비율이 되도록 1차 분산체에 첨가하고, 비즈밀을 이용해 직경 0.5mm의 지르코니아 비즈로 10분간 2차 분산하여, 세라믹 슬러리를 얻었다.
- [0225] (슬러리 조성물 I)
- [0226] 톨루엔 22.3 질량부
- [0227] 에탄올 18.3 질량부
- [0228] 티탄산바륨(평균 입경 100nm) 57.5 질량부
- [0229] 호모게놀 L-18(가오사 제조) 1.9 질량부
- [0230] (슬러리 조성물 II)
- [0231] 톨루엔 39.6 질량부
- [0232] 에탄올 39.6 질량부
- [0233] 프탈산 디옥틸 3.3 질량부
- [0234] 폴리비닐 부티랄(세키스이 가가쿠사 제조 에스렉 BM-S) 16.3 질량부
- [0235] 1-에틸-3-메틸이미다졸륨에틸술페이트 0.5 질량부
- [0236] 이어서 얻어진 이형 필름 샘플의 이형면에 어플리케이션을 이용해 건조 후의 슬러리가 $1.0\mu\text{m}$ 가 되도록 도공하고 60°C 에서 1분 건조하여, 세라믹 그린시트 부착 이형 필름을 얻었다. 얻어진 세라믹 그린시트 부착 이형 필름을 제전기(키엔스사 제조, SJ-F020)를 이용하여 제전한 후에 박리 시험기(교와 가이덴 가가쿠사 제조, VPA-3, 로드 셀 하중 0.1N)를 이용해, 박리 각도 90° , 박리 온도 25°C , 박리 속도 10m/min 으로 박리했다. 박리하는 방향으로, 박리 시험기 부속의 SUS판 상에 양면 접착 테이프(닛토 덴코사 제조, No.535A)를 첨부(貼付)하고, 그 위에 세라믹 그린시트측을 양면 테이프와 접착하는 형태로 이형 필름을 고정하고, 이형 필름측을 인장(引張)하는 형태로 박리했다. 얻어진 측정치 중, 박리 거리 $20\text{mm}\sim 70\text{mm}$ 의 박리력의 평균치를 산출하고, 그 값을 박리력으로 했다. 측정은 합계 5회 실시하고, 그 박리력의 평균치의 값을 채용하여, 평가를 행하였다. 얻어진 박리력의 수치로부터 하기의 기준으로 판정했다.
- [0237] ○: 0.1mN/mm 이상, 1.0mN/mm 미만
- [0238] ×: 1.0mN/mm 이상
- [0239] (세라믹 그린시트의 핀 홀 평가)
- [0240] 상기 세라믹 슬러리의 박리성 평가와 마찬가지로 하여 이형 필름의 이형면에 두께 $1\mu\text{m}$ 의 세라믹 그린시트를 성형했다. 이어서, 성형한 세라믹 그린시트 부착 이형 필름으로부터 이형 필름을 박리하여, 세라믹 그린시트를 얻었다. 얻어진 세라믹 그린시트의 필름 폭 방향의 중앙 영역에 있어서 25cm^2 의 범위에서 세라믹 슬러리의 도포면의 반대면으로부터 빛을 쬌어, 빛이 투과하여 보이는 핀 홀의 발생 상황을 관찰하고, 하기 기준으로 육안 판정했다.
- [0241] ○: 핀 홀의 발생 없음
- [0242] ×: 핀 홀의 발생이 1개 이상
- [0243] (폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿(PET (I))의 조제)
- [0244] 에스테르화 반응 장치로서, 교반 장치, 분축기(分縮器), 원료 투입구 및 생성물 취출구를 갖는 3단의 완전 혼합조로 이루어지는 연속 에스테르화 반응 장치를 이용했다. TPA(테레프탈산)를 2톤/시로 하고, EG(에틸렌 글리콜)를 TPA 1몰에 대해 2몰로 하고, 삼산화 안티몬을 생성 PET에 대해 Sb 원자가 160ppm이 되는 양으로 하고, 이들의 슬러리를 에스테르화 반응 장치의 제 1 에스테르화 반응관에 연속 공급하여, 상압(常壓)에서 평균 체류 시간 4시간, 255°C 에서 반응시켰다. 이어서, 제 1 에스테르화 반응관 내의 반응 생성물을 연속적으로 계외(系外)로 취출하여 제 2 에스테르화 반응관에 공급하고, 제 2 에스테르화 반응관 내에 제 1 에스테르화 반응관으로부터 증류 제거(溜去)되는 EG를 생성 PET에 대해 8 질량% 공급하고, 추가로, 생성 PET에 대해 Mg 원자가

65ppm이 되는 양의 초산 마그네슘 사수염을 포함하는 EG 용액과, 생성 PET에 대해 P 원자가 40ppm이 되는 양의 TMPA(인산 트리메틸)를 포함하는 EG 용액을 첨가하여, 상압에서 평균 체류 시간 1시간, 260℃에서 반응시켰다. 이어서, 제 2 에스테르화 반응관의 반응 생성물을 연속적으로 계외로 취출하여 제 3 에스테르화 반응관에 공급하고, 고압 분산기(닛폰 세이키사 제조)를 이용하여 39MPa(400kg/cm²)의 압력으로 평균 처리 횟수 5 패스의 분산 처리를 한 평균 입경이 0.9 μ m인 다공질 콜로이드 실리카 0.2 질량%와, 폴리아크릴산의 암모늄염을 탄산칼슘 당 1 질량% 부착시킨 평균 입경이 0.6 μ m인 합성 탄산칼슘 0.4 질량%를, 각각 10%의 EG 슬러리로서 하여 첨가하면서, 상압에서 평균 체류 시간 0.5시간, 260℃에서 반응시켰다. 제 3 에스테르화 반응관 내에서 생성한 에스테르화 반응 생성물을 3단의 연속 중축합 반응 장치에 연속적으로 공급하여 중축합을 행하고, 95% 커트 지름이 20 μ m인 스테인리스 스틸 섬유를 소결한 필터로 여과를 행하고 나서, 한외 여과를 행하여 수중으로 압출하고, 냉각 후에 침상으로 커트하여, 고유 점도 0.60dl/g의 PET 칩을 얻었다(이후, PET (I)로 약기한다). PET 칩 중의 황제 함유량은 0.6 질량%였다.

[0245] (폴리에틸렌 테레프탈레이트 펠릿(PET (II))의 조제)

[0246] 한편, 상기 PET (I) 칩의 제조에 있어서, 탄산칼슘, 실리카 등의 입자를 전혀 함유하지 않는 고유 점도 0.62dl/g의 PET 칩을 얻었다(이후, PET (II)로 약기한다.).

[0247] (적층 필름 X1의 제조)

[0248] 이들 PET 칩을 건조 후, 285℃에서 용융하고, 별개의 용융 압출기에 의해 290℃에서 용융하고, 95% 커트 지름이 15 μ m인 스테인리스 스틸 섬유를 소결한 필터와, 95% 커트 지름이 15 μ m인 스테인리스 스틸 입자를 소결한 필터의 2단의 여과를 행하고, 피드 블록 내에서 합류하여, PET (I)을 표면층 B(반(反)이형면층 층), PET (II)를 표면층 A(이형면층 층)가 되도록 적층하고, 시트상으로 45m/분의 스피드로 압출(캐스팅)하고, 정전 밀착법에 의해 30℃의 캐스팅 드럼 상에 정전 밀착·냉각시켜, 고유 점도가 0.59dl/g인 미연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 시트를 얻었다. 층 비율은 각 압출기의 토출량 계산으로 PET (I)/(II)=60 질량%/40 질량%가 되도록 조정했다. 이어서, 이 미연신 시트를 적외선 히터로 가열한 후, 롤 온도 80℃에서 롤 사이의 스피드 차에 의해 세로 방향으로 3.5배 연신했다. 그 후, 텐터로 유도하고, 140℃에서 가로 방향으로 4.2배의 연신을 행하였다. 이어서, 열 고정 존에서, 210℃로 열처리했다. 그 후, 가로 방향으로 170℃에서 2.3%의 완화 처리를 하여, 두께 31 μ m의 2축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 X1을 얻었다. 얻어진 필름 X1의 표면층 A의 Sa는 1nm, 표면층 B의 Sa는 28nm였다.

[0249] (적층 필름 X2의 제조)

[0250] 적층 필름 X2로는, 두께 25 μ m의 E5101(도요보 에스테르(등록상표) 필름, 도요보사 제조)을 사용했다. E5101은, 표면층 A 및 표면층 B에 입자를 함유한 구성으로 되어 있다. 적층 필름 X2의 표면층 A의 Sa는 24nm, 표면층 B의 Sa는 24nm였다.

[0251] (양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a))

[0252] (a)-1: UV POLY215(아라카와 가가쿠 고교 제조, 고형분 100%)

[0253] (양이온 경화형 수지(b))

[0254] (b)-1: 셀록사이드 2021P(다이셀사 제조, 고형분 100%)

[0255] (b)-2: X-40-2670(신에쓰 가가쿠 고교 제조, 고형분 100%)

[0256] (산 발생제(c))

[0257] (c)-1: CPI-101A(산아프로사 제조, 고형분 50%)

[0258] (실시예 1)

[0259] 적층 필름 X1의 표면층 A 상에 하기 조성의 이형층 형성 조성물 1을, 0.5 μ m 이상의 이물을 99% 이상 제거할 수 있는 필터를 통과시킨 후, 리버스 그라비아를 이용하여 도포량이 5.0g/m²가 되도록 도공했다. 그 후, 0.5초 후에 제 1 건조로에 들어가도록 가공 속도를 조정하여, 제 1 건조로 온도 120℃, 제 2 건조로 온도 90℃에서 연속적으로 가열 건조했다. 건조 공정 후, 냉각 롤 상에서 자외선 조사기(헤레우스사 제조, H 밸브)를 이용해 적산 광량 100mJ/cm²의 자외선을 조사하여, 이형층을 경화시킴으로써 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다. 또, 얻어진 이형 필름의 평활성, 박리성 및 핀 홀 평가를 행한 결과, 표 1에 나타내는 바와 같이 양호한 결과가 얻어

졌다.

- [0260] 이와 같이, 얻어진 수지 시트 성형용 이형 필름은, 예를 들면, 두께가 $0.2\mu\text{m}$ 이상 $1.0\mu\text{m}$ 이하인 수지 시트의 제조가 가능한 이형 필름이었다.
- [0261] 또한, 표에 기재한 각 성분 (a), (b), (c)의 중량(mg/m^2)은, 고형분 당의 함유 비율(이형층 총중량에 대한 각 성분의 중량)을 나타내고 있다.
- [0262] (이형층 형성 조성물 1)
- [0263] 메틸 에틸 케톤 24.000 질량부
- [0264] (SP값(δ): 19.1, (δ_D): 16.0, (δ_P): 9.0, (δ_H): 5.1)
- [0265] 톨루엔 24.000 질량부
- [0266] (SP값(δ): 18.2, (δ_D): 18.0, (δ_P): 1.4, (δ_H): 2.0)
- [0267] 노멀 헵탄 48.000 질량부
- [0268] (SP값(δ): 15.3, (δ_D): 15.3, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.0)
- [0269] (a)-1 0.039 질량부
- [0270] (b)-1 3.883 질량부
- [0271] (c)-1 0.078 질량부
- [0272] (실시예 2~4)
- [0273] 표 1에 기재한 이형층의 조성, 제조 방법으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0274] (실시예 5)
- [0275] 하기의 조성의 이형층 형성 조성물 2를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0276] (이형층 형성 조성물 2)
- [0277] 메틸 에틸 케톤 38.400 질량부
- [0278] (SP값(δ): 19.1, (δ_D): 16.0, (δ_P): 9.0, (δ_H): 5.1)
- [0279] 톨루엔 38.400 질량부
- [0280] (SP값(δ): 18.2, (δ_D): 18.0, (δ_P): 1.4, (δ_H): 2.0)
- [0281] 노멀 헵탄 19.200 질량부
- [0282] (SP값(δ): 15.3, (δ_D): 15.3, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.0)
- [0283] (a)-1 0.196 질량부
- [0284] (b)-1 3.726 질량부
- [0285] (c)-1 0.078 질량부
- [0286] (실시예 6)
- [0287] 이형층 형성 조성물 중의 노멀 헵탄을 시클로헥산(SP값(δ): 16.8, (δ_D): 16.8, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.2)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0288] (실시예 7, 8)
- [0289] 표 1에 기재한 도포량과 고형분 비율로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용

이형 필름을 얻었다. 이때, 유기 용매 비율은 이형층 형성 조성물 1과 마찬가지로 되도록 조제했다.

- [0290] (실시예 9)
- [0291] 이하의 조성의 이형층 형성용 조성물 3으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0292] (이형층 형성용 조성물 3)
- [0293] 메틸 에틸 케톤 24.000 질량부
- [0294] (SP값(δ): 19.1, (δ_D): 16.0, (δ_P): 9.0, (δ_H): 5.1)
- [0295] 톨루엔 24.000 질량부
- [0296] (SP값(δ): 18.2, (δ_D): 18.0, (δ_P): 1.4, (δ_H): 2.0)
- [0297] 노멀 헵탄 48.000 질량부
- [0298] (SP값(δ): 15.3, (δ_D): 15.3, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.0)
- [0299] (a)-1 0.039 질량부
- [0300] (b)-2 3.883 질량부
- [0301] (c)-1 0.078 질량부
- [0302] (실시예 10~12)
- [0303] 표 1에 기재한 이형층의 조성, 제조 방법으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0304] (실시예 13)
- [0305] 하기 조성의 이형층 형성 조성물 4를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0306] (이형층 형성 조성물 4)
- [0307] 메틸 에틸 케톤 38.400 질량부
- [0308] (SP값(δ): 19.1, (δ_D): 16.0, (δ_P): 9.0, (δ_H): 5.1)
- [0309] 톨루엔 38.400 질량부
- [0310] (SP값(δ): 18.2, (δ_D): 18.0, (δ_P): 1.4, (δ_H): 2.0)
- [0311] 노멀 헵탄 19.200 질량부
- [0312] (SP값(δ): 15.3, (δ_D): 15.3, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.0)
- [0313] (a)-1 0.196 질량부
- [0314] (b)-2 3.726 질량부
- [0315] (c)-1 0.078 질량부
- [0316] (실시예 14)
- [0317] 이형층 형성 조성물 중의 노멀 헵탄을 시클로헥산(SP값(δ): 16.8, (δ_D): 16.8, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.2)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0318] (실시예 15, 16)
- [0319] 표 1에 기재한 도포량과 고형분 비율로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다. 이때, 유기 용매 비율은 이형층 형성 조성물 3과 마찬가지로 되도록 조제했다.

- [0320] (실시예 17)
- [0321] 하기 조성의 이형층 형성용 조성물 5를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 초박층 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0322] (이형층 형성용 조성물 5)
- [0323] 메틸 에틸 케톤 24.950 질량부
- [0324] (SP값(δ): 19.1, (δ_D): 16.0, (δ_P): 9.0, (δ_H): 5.1)
- [0325] 톨루엔 24.950 질량부
- [0326] (SP값(δ): 18.2, (δ_D): 18.0, (δ_P): 1.4, (δ_H): 2.0)
- [0327] 노멀 헵탄 49.900 질량부
- [0328] (SP값(δ): 15.3, (δ_D): 15.3, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.0)
- [0329] (a)-1 0.196 질량부
- [0330] (c)-1 0.004 질량부
- [0331] (실시예 18)
- [0332] 표 1에 기재한 고형분 농도로 변경하고, 또한, 유기 용매 비율은 이형층 형성 조성물 5와 마찬가지로 되도록 조제한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0333] (실시예 19)
- [0334] 표 1에 기재한 제조 방법으로 변경한 것 이외에는, 실시예 17과 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0335] (실시예 20)
- [0336] 이형층 형성 조성물 6으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 초박층 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0337] (이형층 형성용 조성물 6)
- [0338] 메틸 에틸 케톤 39.920 질량부
- [0339] (SP값(δ): 19.1, (δ_D): 16.0, (δ_P): 9.0, (δ_H): 5.1)
- [0340] 톨루엔 39.920 질량부
- [0341] (SP값(δ): 19.1, (δ_D): 16.0, (δ_P): 9.0, (δ_H): 5.1)
- [0342] 노멀 헵탄 19.960 질량부
- [0343] (SP값(δ): 15.3, (δ_D): 15.3, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.0)
- [0344] (a)-1 0.196 질량부
- [0345] (c)-1 0.004 질량부
- [0346] (실시예 21)
- [0347] 이형층 형성 조성물 5 중의 노멀 헵탄을 시클로헥산(SP값(δ): 16.8, (δ_D): 16.8, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.2)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0348] (실시예 22, 23)
- [0349] 표 1에 기재한 도포량, 고형분 농도로 변경한 것 이외에는, 실시예 17과 마찬가지로의 방법으로 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다. 이때, 유기 용매 비율은 이형층 형성 조성물 5와 마찬가지로 되도록 조제했다.

- [0350] (비교예 1)
- [0351] 하기 조성의 이형층 형성 조성물 7로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 초박층 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0352] (이형층 형성 조성물 7)
- [0353] 메틸 에틸 케톤 24.000 질량부
- [0354] (SP값(δ): 19.1, (δ_D): 16.0, (δ_P): 9.0, (δ_H): 5.1)
- [0355] 톨루엔 24.000 질량부
- [0356] (SP값(δ): 18.2, (δ_D): 18.0, (δ_P): 1.4, (δ_H): 2.0)
- [0357] 노멀 헵탄 48.000 질량부
- [0358] (SP값(δ): 15.3, (δ_D): 15.3, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.0)
- [0359] (b)-1 3.922 질량부
- [0360] (c)-1 0.078 질량부
- [0361] (비교예 2)
- [0362] 하기 조성의 이형층 형성 조성물 8로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 초박층 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0363] (이형층 형성 조성물 8)
- [0364] 메틸 에틸 케톤 24.000 질량부
- [0365] (SP값(δ): 19.1, (δ_D): 16.0, (δ_P): 9.0, (δ_H): 5.1)
- [0366] 톨루엔 24.000 질량부
- [0367] (SP값(δ): 18.2, (δ_D): 18.0, (δ_P): 1.4, (δ_H): 2.0)
- [0368] 노멀 헵탄 48.000 질량부
- [0369] (SP값(δ): 15.3, (δ_D): 15.3, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.0)
- [0370] (a)-1 2.941 질량부
- [0371] (b)-2 0.981 질량부
- [0372] (c)-1 0.078 질량부
- [0373] (비교예 3)
- [0374] 하기 조성의 이형층 형성 조성물 9로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 초박층 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.
- [0375] (이형층 형성 조성물 9)
- [0376] 메틸 에틸 케톤 24.000 질량부
- [0377] (SP값(δ): 19.1, (δ_D): 16.0, (δ_P): 9.0, (δ_H): 5.1)
- [0378] 톨루엔 24.000 질량부
- [0379] (SP값(δ): 18.2, (δ_D): 18.0, (δ_P): 1.4, (δ_H): 2.0)
- [0380] 노멀 헵탄 48.000 질량부
- [0381] (SP값(δ): 15.3, (δ_D): 15.3, (δ_P): 0.0, (δ_H): 0.0)

[0382] (a)-1 3.922 질량부

[0383] (c)-1 0.078 질량부

[0384] (비교예 4)

[0385] 적층 필름 X2에 도포한 것 이외에는, 실시예 10과 마찬가지로의 방법으로 초박층 수지 시트 성형용 이형 필름을 얻었다.

[0386] [표 1A]

이형 필름									
기재 필름	이형 중								
	(a) 양이온 경화형 폴리디메틸실록산			(b) 양이온 경화형 수지		(c) 산 발생제		두께 (μm)	이형 중 중량 (mg/m^2)
	중량부	이형 중 에 포함되는 중량 mg/m^2	중량부	이형 중 에 포함되는 중량 mg/m^2	중량부	이형 중 에 포함되는 중량 mg/m^2			
실시예 1	X1	(a)-1	2.0	(b)-1	194	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 2	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 3	X1	(a)-1	39	(b)-1	157	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 4	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 5	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 6	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 7	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 8	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 9	X1	(a)-1	2.0	(b)-2	194	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 10	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200

[0387]

[0388] [표 1B]

이형 필름									
이형층									
기재 필름	(a) 양이온 경화형 폴리디메틸실록산			(b) 양이온 경화형 수지		(c) 산 발생제		두께 (μm)	이형층 중량 (mg/m ²)
	중량	이형층 중에 포함되는 중량 mg/m ²		중량	이형층 중에 포함되는 중량 mg/m ²	중량	이형층 중에 포함되는 중량 mg/m ²		
실시예 11	X1	(a)-1	39	(b)-2	157	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 12	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 13	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 14	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 15	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 16	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200
실시예 17	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	0.01	10
실시예 18	X1	(a)-1	49	-	-	(c)-1	1.0	0.05	50
실시예 19	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	0.01	10
실시예 20	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	0.01	10

[0389]

[0390] [표 1C]

	이형 필름									
	이형 필름					이형층				
	기재 필름	(a) 양이온 경화형 폴리디메틸실록산		(b) 양이온 경화형 수지		(c) 산 발생제		두께 (μm)	이형층 중 중량량 (mg/m ²)	
		종류	이형층 중에 포함되는 중량 mg/m ²	종류	이형층 중에 포함되는 중량 mg/m ²	종류	이형층 중에 포함되는 중량 mg/m ²			
실시예 21	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	0.01	10	
실시예 22	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	0.01	10	
실시예 23	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	0.01	10	
비교예 1	X1	-	-	(b)-2	196	(c)-1	3.9	0.2	200	
비교예 2	X1	(a)-1	147	(b)-2	49	(c)-1	3.9	0.2	200	
비교예 3	X1	(a)-1	196	-	-	(c)-1	3.9	0.2	200	
비교예 4	X2	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200	

[0391]

[0392] [표 2A]

	제조 방법					이형 필름											
	도공					건조					평활성					박리성	
	이형층 형성 조성물		SP지(δ) 14~17의 유기 용매			제 1건조 공정		제 2건조 공정			Sa (nm)	Sp (nm)	높이 10nm 이상의 돌기수 /1mm ²	높이 5nm 이상 10nm 미만의 돌기수와 높이 10nm 이상의 돌기수의 합계치 /1mm ²	세라믹 그립시트의 박리력 (mN/mm)	평가	필 름
	도포량 (g/m ²)	고형분 (질량 %)	종류	용매 비율	SP지 (δ)	이형층 형성 조성물 중의 함유 비율 (%)	T1 (°C)	T2 (°C)									
실시예 1	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	120	90		0.7	10	38	308	0.7	○		○
실시예 2	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	120	90		0.7	14	38	769	0.4	○		○
실시예 3	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	120	90		1.4	19	77	1154	0.4	○		○
실시예 4	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	100	90		0.9	14	115	885	0.4	○		○
실시예 5	5	4.0	헵탄	20	15.3	19	120	90		0.9	17	77	769	0.4	○		○
실시예 6	5	4.0	시클로 헥산	50	16.8	48	120	90		1	14	115	769	0.4	○		○
실시예 7	8	2.5	헵탄	50	15.3	49	120	90		1.2	15	77	1154	0.4	○		○
실시예 8	3	6.7	헵탄	50	15.3	47	120	90		0.7	10	38	385	0.4	○		○
실시예 9	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	120	90		0.7	10	38	308	0.7	○		○
실시예 10	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	120	90		0.7	14	38	769	0.4	○		○

[0393]

[0394] [표 2B]

	제조 방법				건조		이형 필름					핀홀		
	도공		제1건조 공정		제2건조 공정		평활성			박리성				
	SP치(δ)14~17의 유기 용매		이형층 형성 조성물 중의 함유 비율 %		T1 (°C)	T2 (°C)	Sa (nm)	Sp (nm)	높이10mm 이상의 돌기수 ^z /1mm ²	높이5mm 이상 10mm 미만의 돌기수와 높이 10mm 이상의 돌기수의 합계치 ^z /1mm ²	세라믹 그리드시트 박리력 (mN/mm)		평가	
	도포량 (g/m ²)	고형분 (질량 %)	종류	용매 비율	SP치 (δ)	이형층 형성 조성물 중의 함유 비율 %								
실시예11	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	120	90	1.4	19	77	1154	0.4	○
실시예12	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	100	90	0.9	14	115	885	0.4	○
실시예13	5	4.0	헵탄	20	15.3	19	120	90	0.8	14	77	789	0.4	○
실시예14	5	4.0	시클로헥산	50	16.8	48	120	90	1	14	77	789	0.4	○
실시예15	8	2.5	헵탄	50	15.3	49	120	90	1.2	15	77	1154	0.4	○
실시예16	3	6.7	헵탄	50	15.3	47	120	90	0.7	10	77	385	0.4	○
실시예17	5	0.2	헵탄	50	15.3	50	120	90	1.1	16	77	982	0.4	○
실시예18	5	1.0	헵탄	50	15.3	50	120	90	1.4	19	192	1269	0.4	○
실시예19	5	0.2	헵탄	50	15.3	50	100	90	1.1	16	154	1154	0.4	○
실시예20	5	0.2	헵탄	20	15.3	20	120	90	1.2	16	115	981	0.4	○

[0395]

[0396] [표 2C]

	제조 방법						이형 필름								
	도공			건조			평활성			박리성					
	이형층 형성 조성물	고형분 (질량%)	SP(δ) 14~17의 유기 용매	제1건조 온도(°C)	제2건조 온도(°C)	이형층 형성 조성물 중의 용유 비율	Sa (nm)	Sp (nm)	높이 10nm 이상의 돌기수 /1mm ²	높이 5nm 이상 10nm 미만의 돌기수와 높이 10nm 이상의 돌기수의 합계지 /1mm ²	세라믹 그린시트의 박리력 (mN/mm)	평가	핀 홀		
실시예21	5	0.2	시클로헥산	50	16.8	50	120	90	1.1	16	77	962	0.4	○	○
실시예22	8	0.1	헵탄	50	15.3	50	120	90	1.3	15	115	1154	0.4	○	○
실시예23	3	0.3	헵탄	50	15.3	50	120	90	1.1	10	77	385	0.4	○	○
비교예1	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	120	90	0.8	10	38	308	박리 불가	×	×
비교예2	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	120	90	4	80	3846	9615	2.1	×	×
비교예3	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	120	90	3	45	962	3077	0.4	○	×
비교예4	5	4.0	헵탄	50	15.3	48	120	90	16	860	20000	38462	0.4	○	×

[0397]

[0398] 비교예 1은, 양이온 경화형 폴리디메틸실록산(a)을 함유하고 있지 않기 때문에, 세라믹 그린시트의 박리력이 커서, 박리하는 것이 불가능했다. 비교예 2~4는, 높이 10nm 이상의 돌기수가 200개/mm를 초과하고 있어, 피이형 물인 그린시트에 핀 홀이 발생했다. 또한, 비교예 4는, 기재 전체에 무기 입자가 존재하여, 이형 필름의 평활성이 현저하게 나쁘고, 그린시트의 파손, 핀 홀 등이 발생했다.

[0399] 산업상 이용가능성

[0400] 본 발명에 의하면, 이형층의 평활성과 박리성을 높임으로써, 두께가 1μm 이하인 초박층품에서도 결함이 적은 수지 시트를 성형할 수 있는 이형 필름을 제공함으로써, 수지 시트를 불량 발생 없이 제조할 수 있다.