(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月7日(07.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/159247 A1

(51) 国際特許分類:
B28B 1/30 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
H01G 4/12 (2006.01)
H01G 4/30 (2006.01)
H01G 13/00 (2013.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/004342

(22) 国際出願日： 2018年2月8日(08.02.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-038009 2017年3月1日(01.03.2017) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 中谷 充晴 (**NAKATANI Mitsuharu**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 柴田 悠介 (**SHIBATA Yusuke**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 山本 雄一郎 (**YAMAMOTO Yuichiro**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 森 憲一 (**MORI Kenichi**); 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 東洋紡株式会社内 Osaka (JP). 重野 健斗 (**SHIGENO Kento**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 松尾 有加 (**MATSUO Yuka**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** MOLD RELEASING FILM FOR MANUFACTURING CERAMIC GREEN SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING MOLD RELEASING FILM

(54) 発明の名称： セラミックグリーンシート製造用離型フィルムおよびその製造方法

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a mold releasing film that contains at least a binder resin and a silicone-based resin as a mold releasing layer of the mold releasing film for manufacturing a ceramic green sheet, that has high smoothness achieved by suppression of a worsening of surface roughness due to coagulation of the above components during drying, and that has excellent releasability, and a method for manufacturing the mold releasing film. [Solution] A mold releasing film for manufacturing a ceramic green sheet comprises: a polyester film as a base material, the base material having a surface layer A not substantially containing particles on at least one side thereof; and a mold releasing layer having a film thickness of 0.2 μm or less laminated on a surface of the surface layer A on at least the one side directly or with the interposition of another layer, the mold releasing film characterized in that the mold releasing layer contains a binder component and a silicone-based mold releasing agent, and that a surface of the mold releasing layer has a maximum protrusion height (P) of 50 nm or less and an arithmetic average roughness (Sa) of 1.5 nm or less.

(57) 要約：【課題】セラミックグリーンシート製造用離型フィルムの離型層として少なくともバインダー樹脂とシリコーン系樹脂を含むものとし、上記成分の乾燥時の凝集による表面粗さの悪化を抑制し高い平滑性を有し、かつ剥離性に優れた離型フィルムおよび該離型フィルムの製造方法を提供しようとするものである。【解決手段】ポリエステルフィルムを基材とし、前記基材が少なくとも片面に粒子を実質的に含有していない表面層Ａを有し、少なくとも片面の表面層Ａの表面上に直接又は他の層を介して膜厚が０．２μｍ以下の離型層が積層されている離型フィルムであって、離型層にバインダー成分とシリコーン系離型剤を含有し、離型層表面の最大突起高さ（Ｐ）が５０ｎｍ以下かつ算術平均粗さ（Ｓａ）が１．５ｎｍ以下であることを特徴とするセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

WO 2018/159247 A1

［続葉有］

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

セラミックグリーンシート製造用離型フィルムおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックグリーンシート製造用離型フィルムに関するものであり、詳しくは超薄層のセラミックグリーンシート製造時にピンホール及び厚みムラによる工程不良の発生を抑制したものを製造し得る、超薄層のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、多層積層セラミックコンデンサ（略称ＭＬＣＣ）の小型化・大容量化に伴い、セラミックグリーンシートの薄膜化が要求されている。多層積層セラミックコンデンサは離型フィルム上に、チタン酸バリウムなどのセラミック成分とバインダー樹脂を含有したスラリーを塗工し乾燥することでセラミックグリーンシートを成型し、得られたセラミックグリーンシートに電極を印刷した後、離型フィルムから剥離し、セラミックグリーンシートを積層、プレスし、脱脂・焼成後、外部電極を塗布することで製造される。

[0003] ＭＬＣＣを小型で大容量化するためには、セラミックグリーンシートを薄膜化することが必要であり、その膜厚は１．０μｍ以下、さらには０．６μｍ以下の薄膜になってきており、さらなる薄膜化も進んでいる。しかし、セラミックグリーンシートを薄膜化していくと離型フィルム上の極めて微小な突起や離型フィルムから剥離するときの力によって、ピンホールや割れなどの欠点が生じやすくなるといった課題があった。

[0004] これら課題を解決するために、セラミックグリーンシートの成型に使用する離型フィルムとして、ポリエステルフィルムに離型層を設け、離型層表面を高平滑化したフィルムが提案されている。特許文献１では、ポリエステルフィルムの表面に平滑化層設け、その後平滑化層の上に離型層を設けることが開示されている。また、特許文献２には、（メタ）アクリル酸エステルおよ

びシリコーン系成分からなる離型層を０．３μｍ以上の膜厚で形成することが開示されている。特許文献１および特許文献２では、離型層表面の算術平均粗さRaが８ｎｍ以下かつ最大突起高さＲｐが５０nm以下にすることができることが開示されている。

[0005] しかし、特許文献１および２では、ポリエステルフィルム上に積層する樹脂層（離型層および平滑化層）の厚みが厚いため、硬化に時間がかかり、使用する有機溶剤量も増えるため環境負荷が大きいなどの課題があった。また離型層の膜厚が厚いため得られた離型フィルムのカールなども課題となることがあった。

[0006] また、セラミックグリーンシート成型用離型フィルムの離型層としては、以下のような提案もされている。特許文献３では、離型層にシリコーンを含まないノンシリコーン系の離型層が提案されている。特許文献４では、シリコーン樹脂を離型層としたフィルムが提案されている。しかし、特許文献３のようにノンシリコーン系の離型層だとセラミックグリーンシートを剥離するときの剥離力が大きくなり薄膜化したセラミックグリーンシートではダメージを受ける課題がある。また、特許文献４のようなシリコーン系樹脂の離型層では、セラミックグリーンシートを剥離するときの剥離力は小さくなるが、一般的にシリコーン樹脂のガラス転移温度が室温以下のため、弾性率が低く、剥離時に離型層が変形するため剥離力が不安定になる課題があった。

[0007] 一方、特許文献５では、メラミン樹脂とポリオルガノシロキサンを含有した離型層が提案されている。離型層のバインダーとしてメラミン樹脂を主に含有し、離型成分としてシリコーン系樹脂を添加したことで、離型層の弾性率を上げて変形性と剥離性を両立させることが提案されている。

[0008] しかし、バインダー樹脂とシリコーン系樹脂を含有する離型層だと、バインダー樹脂とシリコーン系樹脂の有機溶剤への溶解性や溶解液の表面張力が大きく異なるため、乾燥時に相溶性が悪くなり各樹脂が凝集し突起となり、離型層表面の表面粗さを悪化させる課題があった。厚み１．０μｍ以下、さ

らには０．６μｍ以下のセラミックグリーンシートを成型する場合、これら微小な表面粗さの悪化でもピンホールなどが発生し得られる積層セラミックコンデンサの不良率が悪化してしまうため、さらなる平滑性が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２０１４－１７７０９３号公報

特許文献2：国際公開第２０１３／１４５８６４号

特許文献3：特開２０１０－１４４０４６号公報

特許文献4：特開２０１２－２０７１２６号公報

特許文献5：特開２０１７－７２２６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記実情に鑑み、セラミックグリーンシート製造用離型フィルムの離型層として少なくともバインダー樹脂とシリコーン系樹脂を含むものとし、上記成分の乾燥時の凝集による表面粗さの悪化を抑制し高い平滑性を有し、かつ剥離性に優れた離型フィルムおよび該離型フィルムの製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0011] 即ち、本発明は以下の構成よりなる。

１． ポリエステルフィルムを基材とし、前記基材が少なくとも片面に粒子を実質的に含有していない表面層Ａを有し、少なくとも片面の表面層Ａの表面上に直接又は他の層を介して膜厚が０．２μｍ以下の離型層が積層されている離型フィルムであって、離型層にバインダー成分とシリコーン系離型剤を含有し、離型層表面の最大突起高さ（Ｐ）が５０ｎｍ以下であり、かつ、算術平均粗さ（Ｓａ）が１．５ｎｍ以下であることを特徴とするセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

２．　離型層に含まれるバインダー成分が長鎖アルキル基および／またはシリコーン骨格を有する樹脂を含むことを特徴とする上記第１に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

３．　前記シリコーン系離型剤がポリエーテル部位を有しており、離型層に０．１～２０質量％含有していることを特徴とする請求項１または２に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

４．　ポリエステルフィルムを基材とし、前記基材が少なくとも片面に粒子を実質的に含有していない表面層Ａを有し、少なくとも片面の表面層Ａの表面上に直接又は他の層を介して膜厚が０．２μｍ以下の離型層が積層されているセラミックグリーンシート製造用離型フィルムの製造方法であって、バインダー成分とシリコーン系離型剤を含有した塗液をポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布する工程と、塗布後にフィルムを乾燥炉で加熱する工程を有し、塗布後１．５秒以内に初期乾燥炉に入れ、初期乾燥炉で１．０秒以上３．０秒以下の時間乾燥後、加熱乾燥炉で加熱硬化することを特徴とするセラミックグリーンシート製造用離型フィルムの製造方法。

５．　上記第１～第３のいずれかに記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム、または、請求項４に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムの製造方法を用いてセラミックグリーンシートを成型するセラミックグリーンシートの製造方法であって、成型されたセラミックグリーンシートが０．２μｍ～１．０μｍの厚みを有することを特徴とするセラミックグリーンシートの製造方法。

６．　上記第５に記載のセラミックグリーンシートの製造方法を採用することを特徴とするセラミックコンデンサの製造方法。

発明の効果

[0012]　膜厚０．２～１．０μｍの超薄膜化したセラミックグリーンシートの製造においても、剥離性がよく、ピンホールなどの欠点を少なくすることができるセラミックグリーンシート製造用離型フィルムとその効率的な製造方法の提供が可能となった。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、少なくとも片面に粒子を実質的に含有しない表面層Ａを有するポリエステルフィルムの少なくとも片面の表面層Ａ上に直接もしくは他の層を介して膜厚が０．２μｍ以下の離型層を積層してなる離型フィルムであって、離型層にバインダー樹脂とシリコーン系樹脂を含有し、離型層表面の最大突起高さ（Ｐ）が５０ｎｍ以下かつ算術平均粗さ（Ｓａ）が１．５ｎｍ以下であることを特徴とするセラミックグリーンシート製造用離型フィルムおよび該離型フィルムを効率的に製造する製造方法について見出した。

以下、本発明について詳細に説明する。

[0014] （ポリエステルフィルム）

本発明において、基材として用いるポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、特に限定されず、離型フィルム用基材として通常一般に使用されているポリエステルをフィルム成形したものを使用することが出来るが、好ましくは、芳香族二塩基酸成分とジオール成分からなる結晶性の線状飽和ポリエステルであるのが良く、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート又はこれらの樹脂の構成成分を主成分とする共重合体がさらに好適であり、とりわけポリエチレンテレフタレートから形成されたポリエステルフィルムが特に好適である。ポリエチレンテレフタレートは、エチレンテレフタレートの繰り返し単位が好ましくは９０モル％以上、より好ましくは９５モル％以上であり、他のジカルボン酸成分、ジオール成分が少量共重合されていてもよいが、コストの点から、テレフタル酸とエチレングリコールのみから製造されたものが好ましい。また、本発明のフィルムの効果を阻害しない範囲内で、公知の添加剤、例えば、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、結晶化剤などを添加してもよい。ポリエステルフィルムは双方向の弾性率の高さ等の理由から二軸配向ポリエステルフィルムであることが好ましい。

[0015] 上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの固有粘度は０．５０～０．７０ｄｌ／ｇが好ましく、０．５２～０．６２ｄｌ／ｇがより好ましい。固有粘度が０．５０ｄｌ／ｇ以上の場合、延伸工程で破断が多く発生することがなく好ましい。逆に、０．７０ｄｌ／ｇ以下の場合、所定の製品幅に裁断するときの裁断性が良く、寸法不良が発生しないので好ましい。また、原料ペレットは十分に真空乾燥することが好ましい。

[0016] 本発明におけるポリエステルフィルムの製造方法は特に限定されず、従来一般に用いられている方法を用いることが出来る。例えば、前記ポリエステルを押出機にて溶融して、フィルム状に押出し、回転冷却ドラムにて冷却することにより未延伸フィルムを得て、該未延伸フィルムを二軸延伸することにより得ることが出来る。二軸延伸フィルムは、縦方向あるいは横方向の一軸延伸フィルムを横方向または縦方向に逐次二軸延伸する方法、或いは未延伸フィルムを縦方向と横方向に同時二軸延伸する方法で得ることが出来る。

[0017] 本発明において、ポリエステルフィルム延伸時の延伸温度はポリエステルの二次転移点（Ｔｇ）以上とすることが好ましい。縦、横おのおのの方向に１～８倍、特に２～６倍の延伸をすることが好ましい。

[0018] 上記ポリエステルフィルムは、厚みが１２～５０μｍであることが好ましく、さらに好ましくは１５～３８μｍであり、より好ましくは、１９μｍ～３３μｍである。フィルムの厚みが１２μｍ以上であれば、フィルム生産時や離型層の加工工程、セラミックグリーンシートなどの成型の時に、熱により変形するおそれがなく好ましい。一方、フィルムの厚みが５０μｍ以下であれば、使用後に廃棄するフィルムの量が極度に多くならず、環境負荷を小さくする上で好ましい。

[0019] 上記二軸配向ポリエステルフィルム基材は、単層であっても２層以上の多層であっても構わないが、少なくとも片面には実質的に粒子を含まない表面層Ａを有することが好ましい。２層以上の多層構成からなる積層ポリエステルフィルムの場合は、実質的に粒子を含有しない表面層Ａの反対面には、粒子などを含有することができる表面層Ｂを有することが好ましい。積層構成

としては、離型層を塗布する側の層を表面層Ａ、その反対面の層を表面層Ｂ、これら以外の芯層を層Ｃとすると、厚み方向の層構成は離型層／Ａ／Ｂ、あるいは離型層／Ａ／Ｃ／Ｂ等の積層構造が挙げられる。当然ながら層Ｃは複数の層構成であっても構わない。また、表面層Ｂには粒子を含まないこともできる。その場合、フィルムをロール状に巻き取るための滑り性付与するため、表面層Ｂ上には粒子とバインダーを含んだコート層を設けることが好ましい。

[0020] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、離型層を塗布する面を形成する表面層Ａは、実質的に粒子を含有しないことが好ましい。このとき、表面層Ａの領域表面平均粗さ（Ｓａ）は、７ｎｍ以下が好ましい。Ｓａが７ｎｍ以下であると、積層する超薄層セラミックグリーンシートの成型時にピンホールなどの発生が起こりにくく好ましい。表面層Ａの領域表面平均粗さ（Ｓａ）は小さいほど好ましいと言えるが、０．１ｎｍ以上であって構わない。ここで、表面層Ａ上に後述のアンカーコート層などを設ける場合は、コート層に実質的に粒子を含まないことが好ましく、コート層積層後の領域表面平均粗さ（Ｓａ）が前記範囲に入ることが好ましい。本発明において、「粒子を実質的に含有しない」とは、例えば無機粒子の場合、ケイ光Ｘ線分析で無機元素を定量した場合に５０ｐｐｍ以下、好ましくは１０ｐｐｍ以下、最も好ましくは検出限界以下となる含有量を意味する。これは積極的に粒子をフィルム中に添加させなくても、外来異物由来のコンタミ成分や、原料樹脂あるいはフィルムの製造工程におけるラインや装置に付着した汚れが剥離して、フィルム中に混入する場合があるためである。

[0021] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、離型層を塗布する面の反対面を形成する表面層Ｂは、フィルムの滑り性や空気の抜けやすさの観点から、粒子を含有することが好ましく、特にシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を用いることが好ましい。含有される粒子含有量は、表面層Ｂ中に粒子の合計で５０００～１５０００ｐｐｍ含有することが好ましい。このとき、表面層Ｂのフィルムの領域表面平均粗さ（Ｓａ）は、１～４０ｎｍ

の範囲であることが好ましい。より好ましくは、５～３５ｎｍの範囲である。シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が５０００ｐｐｍ以上、Ｓａが１ｎｍ以上の場合には、フィルムをロール状に巻き上げるときに、空気を均一に逃がすことができ、巻き姿が良好で平面性良好により、超薄層セラミックグリーンシートの製造に好適なものとなる。また、シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が１５０００ｐｐｍ以下、Ｓａが４０ｎｍ以下の場合には、滑剤の凝集が生じにくく、粗大突起ができないため、超薄層のセラミックグリーンシート製造時に品質が安定し好ましい。

[0022] 上記表面層Ｂに含有する粒子としては、シリカ及び／又は炭酸カルシウム以外に不活性な無機粒子及び／又は耐熱性有機粒子などを用いることができる。透明性やコストの観点からシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を用いることがより好ましいが、他に使用できる無機粒子としては、アルミナ－シリカ複合酸化物粒子、ヒドロキシアパタイト粒子などが挙げられる。また、耐熱性有機粒子としては、架橋ポリアクリル系粒子、架橋ポリスチレン粒子、ベンゾグアナミン系粒子などが挙げられる。またシリカ粒子を用いる場合、多孔質のコロイダルシリカが好ましく、炭酸カルシウム粒子を用いる場合は、ポリアクリル酸系の高分子化合物で表面処理を施した軽質炭酸カルシウムが、滑剤の脱落防止の観点から好ましい。

[0023] 上記表面層Ｂに添加する粒子の平均粒子径は、０．１μｍ以上２．０μｍ以下が好ましく、０．５μｍ以上１．０μｍ以下が特に好ましい。粒子の平均粒子径が０．１μｍ以上であれば、離型フィルムの滑り性が良好であり好ましい。また、平均粒子径が２．０μｍ以下であれば、離型層表面の粗大粒子によるセラミックグリーンシートにピンホールが発生するおそれがなく好ましい。

[0024] 上記表面層Ｂには素材の異なる粒子を２種類以上含有させてもよい。また、同種の粒子で平均粒径の異なるものを含有させてもよい。なお、本発明において、粒子の平均粒径の測定方法は、フィルムの断面の粒子を走査型電子顕微鏡で観察を行い、粒子１００個を観察し、その平均値をもって平均粒径

とする方法を採用できる。本発明の目的を満たすものであれば、粒子の形状は特に限定されるものでなく、球状粒子、不定形の球状でない粒子を使用できる。不定形の粒子の粒子径は円相当径として計算することができる。円相当径は、観察された粒子の面積を円周率（π）で除し、平方根を算出し２倍した値である。

[0025] 表面層Ｂに粒子を含まない場合は、表面層Ｂ上に粒子を含んだコート層で易滑性を持たせることが好ましい。本コート層は、特に限定されないが、ポリエステルフィルムの製膜中に塗工するインラインコートで設けることが好ましい。表面層Ｂに粒子を含まず、表面層Ｂ上に粒子を含むコート層を有する場合、コート層の表面は、上述の表面層Ｂの領域表面平均粗さ（Ｓａ）と同様の理由により、領域表面平均粗さ（Ｓａ）が１～４０ｎｍの範囲であることが好ましい。より好ましくは、５～３５ｎｍの範囲である。

[0026] 上記離型層を設ける側の層である表面層Ａには、ピンホール低減の観点から、滑剤などの粒子の混入を防ぐため、再生原料などを使用しないことが好ましい。

[0027] 上記離型層を設ける側の層である表面層Ａの厚み比率は、基材フィルムの全層厚みの２０％以上５０％以下であることが好ましい。２０％以上であれば、表面層Ｂなどに含まれる粒子の影響をフィルム内部から受けづらく、領域表面平均粗さＳａが上記の範囲を満足することが容易であり好ましい。基材フィルムの全層の厚みの５０％以下であると、表面層Ｂにおける再生原料の使用比率を増やすことができ、環境負荷が小さくなり好ましい。

[0028] また、経済性の観点から上記表面層Ａ以外の層（表面層Ｂもしくは前述の中間層Ｃ）には、５０～９０質量％のフィルム屑やペットボトルの再生原料を使用することができる。この場合でも、表面層Ｂに含まれる滑剤の種類や量、粒径ならびに領域表面平均粗さ（Ｓａ）は、上記の範囲を満足することが好ましい。

[0029] また、後に塗布する離型層などの密着性を向上させたり、帯電を防止するなどのために表面層Ａ及び／または表面層Ｂの表面に製膜工程内の延伸前ま

たは一軸延伸後のフィルムにコート層を設けてもよく、コロナ処理などを施すこともできる。表面層Ａ上にコート層を設ける場合には、当該コート層には粒子を実質的に含有しないことが好ましい。

[0030]（離型層）

本発明における離型層には、少なくともバインダー成分とシリコーン系離型剤を含むことが好ましい。本発明の効果を損なわない範囲で、前記樹脂や化合物以外にも他の成分を添加することができる。

[0031]（バインダー成分）

本発明の離型層に含まれるバインダー成分としては、特に限定されないが、離型層の架橋密度を高め、離型層の耐久性や耐溶剤性などを向上させるために架橋できる成分が架橋されてなることが好ましい。そのため、バインダー成分には、反応性官能基を有する樹脂と架橋剤が反応してなることが好ましい。また、反応性官能基もしくは架橋剤のどちらか単独で自己架橋してなることも好ましい。しかしながら、本発明において、バインダー成分が、反応性官能基を有する樹脂または架橋剤だけからなる態様を排除するものではない。

[0032] 反応性官能基を有する樹脂としては特に限定されないが、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などを好適に使用することができる。これら樹脂には、反応性官能基として、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エポキシ、アミノ基などから選ばれる少なくとも１種類以上を有していることが好ましい。

[0033] 反応性官能基を有する樹脂は、長鎖アルキル基および／またはシリコーン骨格を樹脂骨格の一部に有していることが好ましい。長鎖アルキル基および／またはシリコーン骨格のような低表面自由エネルギーの部位を樹脂骨格の一部に有することで、後述するシリコーン系離型剤とバインダー成分との相溶性が高くなり乾燥時の凝集が起こりにくくなり平滑性が向上するため好ましい。

[0034] 樹脂骨格に長鎖アルキル基を有する反応性官能基含有樹脂の具体例として

は、側鎖に長鎖アルキル基を有するアルキッド樹脂またはアクリル樹脂などが挙げられる。用いる長鎖アルキル基としては、炭素数が６～２０の直鎖状のアルキル基が好適である。前述の炭素数を有することで、得られる樹脂の表面自由エネルギーを低下させることができ、シリコーン系離型剤との相溶性が向上するため好ましい。

[0035] 側鎖に長鎖アルキル基を有するアルキッド樹脂の場合は、前述の長鎖アルキル基を有する酸（例えば、オクチル酸やステアリル酸など）をフタル酸などの多塩基酸に混ぜ、多価アルコール成分（ペンタエリスリトールやジエチレングリコールなど）と混合し、脱水縮合反応により得ることができる。

[0036] 側鎖に長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂は、２種類以上のアクリルモノマーを共重合して得ることが好ましい。共重合するモノマーとして、長鎖アルキル基を有するモノマー（例えば、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソデシルアクリレートなど）を含むことが好ましく、反応性官能基部位として、ヒドロキシ基を有するモノマー（例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートなど）を含むことが好ましい。前述のほかに得られるポリマーのＴｇ調整や架橋性、反応性などを付与するためにメチルメタクリレートやエチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ブタンジオールジアクリレートなど他の既知モノマーも含むことができる。

[0037] 得られたアクリル樹脂の長鎖アルキル基を有するモノマーの含有量は、全モノマーに対し１モル％以上５０モル％以下であることが好ましい。１モル％以上であると表面自由エネルギーを下げる効果があるため好ましい。５０モル％以下であると反応性官能基を有するモノマーが相対的に高くなるため樹脂の架橋密度が高くなるため好ましい。

[0038] 樹脂骨格中にシリコーン骨格を有する反応性官能基含有樹脂の具体例としては、側鎖にポリジメチルシロキサン骨格を有するアルキッド樹脂もしくはアクリル樹脂などが挙げられる。市販品の具体例としては、サイマック（登

録商標）ＵＳ３５０、ＵＳ３５２（東亜合成社製、反応性官能基：カルボキシル基）、サイマック（登録商標）ＵＳ２７０（東亜合成社製、反応性官能基：ヒドロキシル基）などがある。

[0039]（架橋剤）

バインダー成分には、架橋剤を含有することも好ましい。架橋剤としては、特に限定されないが、メラミン系、イソシアネート系、カルボジイミド系、オキサゾリン系、エポキシ系などを使用することができ、１種類でも２種類以上を併用して用いても構わない。特に好ましくは、バインダー成分に導入された反応性官能基と反応する架橋剤が好ましい。

[0040] 本発明に使用する架橋剤としては、反応性の観点からメラミン系化合物が好ましい。メラミン系化合物を使用することで、離型層の膜厚が０．２μｍ以下のような薄膜でも素早く硬化させることができ架橋密度が高くなるため好ましい。

[0041] 本発明に用いるメラミン系化合物としては、一般的なものを使用でき特に限定されないが、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られ、１分子中にトリアジン環、及びメチロール基及び／又はアルコキシメチル基をそれぞれ１つ以上有していることが好ましい。具体的には、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロールメラミン誘導体に、低級アルコールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等を脱水縮合反応させてエーテル化した化合物などが好ましい。メチロール化メラミン誘導体としては、例えばモノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンを挙げることができる。１種類を用いても２種類以上も用いても構わない。

[0042] メラミン系化合物としては、バインダー成分の架橋密度を高くすることができるため１分子中に多くの架橋点をもつヘキサメチロールメラミンや、ヘキサメトキシメチロールメラミンなどを用いることが好ましい。メチロールメラミン誘導体にアルコールを用いて脱水縮合反応したエーテル化合物を用

いる場合は、反応性の観点から、メチルアルコールで脱水縮合して得られたヘキサメトキシメチルメチロールメラミンが特に好ましい。

[0043] 本発明におけるバインダー成分に含まれる架橋剤の量は、反応性官能基を有する樹脂に対して１５質量％以上であることが好ましく、より好ましくは３０質量％以上であり、さらに好ましくは５０質量％である。また、架橋剤が自己縮合して樹脂膜を形成できる場合は、架橋剤のみでバインダー成分が構成されても構わない。架橋剤を１５質量％以上含むことで離型層の架橋密度を高めることができ、耐溶剤性、弾性率を向上させることができるため好ましい。

[0044] （触媒）

本発明における離型層には架橋剤を硬化させるために触媒を使用することもできる。メラミン系化合物を使用する場合は酸触媒を使用することが好ましく、特に限定されないがカルボン酸系、金属塩系、リン酸エステル系、スルホン酸系のものを好適に使用することができる。また、酸部位がブロックされたブロックタイプの触媒も使用することができる。特に反応性の観点からパラトルエンスルホン酸が好適に使用することができる。イソシアネート系化合物を使用する場合は、一般的なものを使用することができ、有機錫やアミン化合物、トリアルキルホスフィン化合物などが好適に使用することができる。

[0045] 触媒の添加量は、離型層に含まれる架橋剤に対して０．１～４０質量％であることが好ましい。より好ましくは、０．５～３０質量％である。さらに好ましくは０．５～２０質量％である。０．１質量％以上であると、硬化反応が進みやすくなり好ましい。一方４０質量％以下であると成型するセラミックグリーンシートへ酸触媒が移行するおそれがなく、悪影響を及ぼすおそれがないことから好ましい。

[0046] （シリコーン系離型剤）

本発明において離型層に用いるシリコーン系離型剤としては、分子内にシリコーン構造を有する化合物であり、本発明の効果を得られる範囲であれば

特に限定されないが、ポリオルガノシロキサンなどを好適に使用することができる。ポリオルガノシロキサンの中でもポリジメチルシロキサン（略称、ＰＤＭＳ）が好適に使用することができ、ポリジメチルシロキサンの一部に官能基を有するものも好ましい。官能基を有することでバインダー樹脂と水素結合などの分子間相互作用が発現しやすくなりセラミックグリーンシートへの移行がしにくくなるため好ましい。

[0047] ポリジメチルシロキサンに導入する官能基としては特に限定されないが、反応性官能基でも非反応性官能基でも構わない。また、官能基はポリジメチルシロキサンの片末端に導入されていてもよいし、両末端でも側鎖でも構わない。また、導入される位置は１つでもよいし、複数でも構わない。

[0048] ポリジメチルシロキサンに導入する反応性官能基としては、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、メタクリル基、アクリル基などを使用することができる。非反応性官能基としては、ポリエーテル基、アラルキル基、フロロアルキル基、長鎖アルキル基、エステル基、アミド基、フェニル基などを使用することができる。特に理論で拘束されるわけではないが、上記のうちエポキシ基、カルボキシル基、ポリエーテル基、メタクリル基、アクリル基、エステル基を有するものが好ましい。

[0049] ポリジメチルシロキサンに導入する官能基は、バインダー成分とは反応しないものの方がより好ましい。例えばメラミン樹脂と反応するヒドロキシル基などで変性されたポリジメチルシロキサンは、乾燥工程でメラミンと反応するため、離型層表面に配向しにくく離型性が発現しにくい場合がある。そのため十分な離型性を持たせるために添加量を増やす必要があるが、その場合離型層の弾性率が低下し離型層の変形が起こりやすくなるおそれがある。

[0050] ポリジメチルシロキサンに導入する官能基としては、上述した理由からバインダー樹脂と反応せず、離型層表面に配向しやすく、セラミックグリーンシートへの移行性も少ない官能基としては、特にポリエーテル基、エステル基が好ましく、特にポリエーテル基が好ましい。

[0051] 本発明において用いるシリコーン系離型剤は、分子量が４００００以下で

あることが好ましい。より好ましくは、３００００以下である。分子量が４００００以下であるとシリコーン系離型剤が離型層表面に偏析しやすく剥離性が良く好ましい。

[0052] 本発明における離型層には、シリコーン系化合物が離型層全体の固形分に対して０．１質量％以上、２０質量％以下含まれることが好ましい。より好ましくは、０．１質量％以上、１０質量％以下、さらに好ましくは、０．１質量％以上、５質量％以下である。０．１質量％以上であると、離型性が向上し、セラミックグリーンシートの剥離性が向上するため好ましい。一方、２０質量％以下であると、剥離時にセラミックグリーンシートへのシリコーン系化合物の移行が少なく好ましい。このとき、離型層全体の固形分とは、溶媒や触媒は乾燥過程で相当部分蒸発するか、もともと微量であるため、実質的にバインダー成分と離型剤の固形分の合計した値とみなして差し支えない。

[0053] 本発明における離型層には、粒径が１μｍ以下の粒子などを含有することができるが、セラミックグリーンシートのピンホール抑制の観点から粒子など突起を形成するものは含有しないほうが好ましい。

[0054] 本発明における離型層には、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、密着向上剤や、帯電防止剤などの添加剤などを添加してもよい。また、基材との密着性を向上させるために、離型塗布層を設ける前にポリエステルフィルム表面に、アンカーコート、コロナ処理、プラズマ処理、大気圧プラズマ処理等の前処理をすることも好ましい。

[0055] 本発明において離型層の厚みは、０．２μｍ以下であることが好ましい。より好ましくは、０．０１～０．２μｍであり、さらに好ましくは０．０２～０．１５μｍであり、０．０２～０．０９μｍであればより好ましい。離型層の厚みが０．０１μｍ以上であると剥離性能が得られ易く好ましい。０．２μｍ以下であると、離型層の硬化時間を短くできるため離型フィルムの平面性が保たれてセラミックグリーンシートの厚みムラを抑制できるため好ましい。また０．２μｍ以下であると得られたフィルムのカールも少なくな

るためセラミックグリーンシート成型時に成型精度が向上するため好ましい。

[0056] 本発明の離型フィルムの離型層表面の表面自由エネルギーは、１８ｍＪ／ｍ^{2}以上３５ｍＪ／ｍ^{2}以下であることが好ましい。より好ましくは、２０ｍＪ／ｍ^{2}以上３０ｍＪ／ｍ^{2}以下であり、さらに好ましくは２１ｍＪ／ｍ^{2}以上２８ｍＪ／ｍ^{2}以下である。１８ｍＪ／ｍ^{2}以上であるとセラミックスラリーを塗工したときにハジキが発生しづらく均一に塗工することができ好ましい。また３５ｍＪ／ｍ^{2}以下であるとセラミックグリーンシートの離型性が低下するおそれがなく好ましい。上記範囲とすることで塗工時にハジキがなく、離型性に優れた離型フィルムを提供できる。

[0057] 本発明の離型フィルムは、セラミックグリーンシートを剥離するときの剥離力が０．５ｍＮ／ｍｍ^{2}以上、３ｍＮ／ｍｍ^{2}以下であることが好ましい。より好ましくは、０．８ｍＮ／ｍｍ^{2}以上、２．５ｍＮ／ｍｍ^{2}以下である。さらに好ましくは、１．０ｍＮ／ｍｍ^{2}以上、１．８ｍＮ／ｍｍ^{2}以下である。剥離力が０．５ｍＮ／ｍｍ^{2}以上であると、剥離力が軽すぎず搬送時にセラミックグリーンシートが浮き上がるおそれがなく好ましい。剥離力が３ｍＮ／ｍｍ^{2}以下であると剥離時にセラミックグリーンシートがダメージを受けるおそれがなく好ましい。

[0058] 本発明の離型フィルムは、カールが少ないことが好ましい。具体的にはフィルムに張力をかけずに１００℃で１５分加熱したあとのカールが２ｍｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１ｍｍ以下である。もちろん、全くカールしないことも好ましい。２ｍｍ以下にすることでセラミックグリーンシートを成型し電極を印刷するときにカールが少なく印刷精度を高めることができるため好ましい。

[0059] 本発明の離型フィルムの離型層面は、その上で塗布・成型するセラミックグリーンシートに欠陥を発生させないために、平坦であることが望ましく、領域表面平均粗さ（Ｓａ）が１．５ｎｍ以下であることが好ましく、さらに好ましくは１．２ｎｍ以下であり、１．０ｎｍ以下がなお好ましい。また、

離型層表面の最大突起高さ（Ｐ）が５０ｎｍ以下であることが好ましく、４０ｎｍ以下がさらに好ましく、３０ｎｍ以下がなお好ましい。領域表面平均粗さ（Ｓａ）が１．５ｎｍ以下、最大突起高さ（Ｐ）が５０ｎｍ以下であれば、セラミックグリーンシート形成時に、ピンホールなどの欠点の発生がなく、歩留まりが良好で好ましい。領域表面平均粗さ（Ｓａ）は小さいほど好ましいと言えるが、０．１nm以上であっても構わず、０．３nm以上であっても構わない。最大突起高さ（Ｐ）も小さいほど好ましいと言えるが、１nm以上でも構わず、３nm以上であっても構わない。

[0060] 本発明の離型フィルムは、高度に平坦化された基材フィルムを用いているため、離型層の厚みが０．２μｍ、さらには０．０９μｍより薄くしても離型層表面を平滑にすることができるため、使用する溶剤量や樹脂量を少なくすることができ環境にやさしく、安価に超薄層セラミックグリーンシート成型用の離型フィルムを作成することができる。

[0061] 本発明の離型フィルムの離型層表面の最大突起高さ（Ｐ）が５０ｎｍ以下かつ算術平均

粗さ（Ｓａ）が１．５ｎｍ以下にするためには、離型層の塗液を塗工し乾燥するまでにシリコーン系離型剤やバインダー成分の凝集を抑えることが好ましい。そのため、後述の製造方法にて述べるように塗工後から乾燥までの時間を一定の条件下で実施することで目標とする超高平滑な離型層表面を得ることができる。

[0062] （離型フィルムの製造方法）

本発明の離型フィルム製造方法は、少なくともバインダー成分とシリコーン系離型剤を溶媒に溶解もしくは分散させた塗液を基材のポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に塗布等により積層する塗布工程と、塗布後、主に溶媒等を除去する初期乾燥工程と主にバインダー樹脂等を硬化させる加熱硬化工程を経て離型層が積層される方法を用いることが好ましい。ポリエステルフィルムの離型層を設ける側の表面は、実質的に粒子を含有していない表面層Ａであることが好ましく、表面層Ａと離型層の間には他のコート層が

存在しても構わない。

[0063] （塗布工程）

バインダー樹脂とシリコーン系離型剤を溶解もしくは分散させる溶媒としては特に限定されないが、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤を用いることで塗液の表面張力を低くすることができるため塗布後にハジキなどが発生しにくく、離型層表面の平滑性を高く保つことができるため好ましい。

[0064] 本発明の離型フィルムの製造方法に用いる有機溶剤としては特に限定されず、既知のものを使用することができる。溶媒としては、通常、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン等の脂肪酸炭化水素、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、およびメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。基材フィルム表面に塗布する場合の塗布性を考慮すると、限定するものではないが実用上好ましくはトルエンおよびメチルエチルケトンの混合溶媒である。

[0065] 本発明において、離型層形成のための塗布に用いる塗液には、特に限定されないが、２種類以上の沸点が異なる有機溶剤を含むことが好ましい。少なくとも１種類の有機溶剤は沸点が１００℃以上であることが好ましい。沸点が１００℃以上の溶剤を添加することで、乾燥時の突沸を防ぎ、塗膜がレベリングさせることができ、乾燥後の塗膜表面の平滑性を向上させることができる。その添加量としては、塗液全体に対し、１０～５０質量％程度添加することが好ましい。沸点１００℃以上の溶剤の例としては、トルエン、キシレン、ヘオクタン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、酢酸n―プロピルなどが挙
げられる。

[0066] 本発明において、離型層形成用の塗液を塗布するときの塗液の表面張力（２０℃）は、特に限定されないが３０ｍＮ／ｍ以下であることが好ましい。表面張力を前記のようにすることで、塗工後の塗れ性が向上し、乾燥後の塗

膜表面の凹凸を低減することができる。塗液の表面張力を下げるためには、塗液を形成する有機溶剤は表面張力が低いものを用いることが好ましい。少なくとも１種類の有機溶剤の表面張力（２０℃）が２６ｍＮ／ｍ以下であることが好ましく、さらに好ましくは、２３ｍＮ／ｍ以下である。表面張力（２０℃）が２６ｍＮ／ｍ以下の有機溶剤を含むことで塗布時にハジキなどの外観欠点を少なくすることができるため好ましい。その添加量としては、塗液全体に対し、２０質量％以上添加することが好ましい。

[0067] 塗液中に含まれる離型剤の固形分濃度は、０．１質量％以上１０質量％以下が好ましく、より好ましくは、０．２質量％以上８質量％以下である。固形分濃度が０．１質量％以上とすることで塗布後の乾燥が速いため、離型剤の中の成分の凝集などが起こりにくく好ましい。一方、固形分濃度が１０質量％以下であると、塗工液の粘度が低くレベリング性が良好であるため、塗工後の平面性を向上させることができ好ましい。塗工液の粘度は、１ｍＰａ・ｓ以上１００ｍＰａ・ｓ以下が塗工外観の面で好ましく、２ｍＰａ・ｓ以上１０ｍＰａ・ｓ以下がより好ましい。この範囲になるように固形分濃度、有機溶剤等を調整することが好ましい。

[0068] 本発明において、離型層形成用の塗液は塗布前に濾過することが好ましい。濾過方法については、特に限定されず既知の方法を使用することができるが、サーフェスタイプやデプスタイプ、吸着タイプのカートリッジフィルターを用いることが好ましい。カートリッジタイプのフィルターを使用することで塗液をタンクから塗工部に連続的に送液するときに使用することができるため、生産性がよく効率的に濾過できるため好ましい。フィルターの濾過精度としては、１μｍの大きさのものを９９％以上除去するものを用いることが好ましく、さらに好ましくは０．５μｍの大きさのものを９９％以上濾過できるものが好ましい。上記濾過精度のものを用いることで、離型剤に混入する異物を除去することができ、本発明のセラミックグリーンシート成型用離型フィルムの離型フィルムに付着する異物を大幅に減少することができる。そのため、本発明の離型フィルムを用いた成型したセラミックグリーン

シートの欠点も少なくなりセラミックコンデンサの不良率も低減することができる。

[0069] 上記塗液の塗布法としては、公知の任意の塗布法が適用出来、例えばグラビアコート法やリバースコート法などのロールコート法、ワイヤーバーなどのバーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、エアーナイフコート法、等の従来から知られている方法が利用できる。

[0070] 塗布時の塗液膜厚（Ｗｅｔ膜厚）は、１μｍ以上１０μｍ以下であることが好ましい。１μｍよりも厚いと塗工が安定するためハジキやスジといった欠点が出にくく好ましい。また１０μｍ以下であれば、乾燥が速く離型層に含まれる成分が凝集しにくく好ましい。

[0071] （乾燥工程）

塗布液を基材フィルム上に塗布し、乾燥する方法としては、公知の熱風乾燥、赤外線ヒーター等による加熱乾燥が挙げられるが、乾燥速度が早い熱風乾燥が好ましい。乾燥炉は、乾燥初期の恒率乾燥工程（以下、初期乾燥工程とよぶ）と減率乾燥および樹脂の硬化が進行する工程（以下、加熱硬化工程とよぶ）に分けることができる。初期乾燥工程と加熱硬化工程は、連続していても不連続でも構わないが、連続している方が生産性がよく好ましい。それぞれの工程は、乾燥炉のゾーンを分けることで区別することが好ましい。各工程のゾーン数は１つ以上あればいくつであっても構わない。

[0072] 本発明の離型フィルムの製造方法においては、塗布後１．５秒以内に乾燥炉に入れることが好ましく、より好ましくは１．０秒以内であり、０．８秒以内がさらに好ましい。塗布後１．５秒以内に乾燥炉に入れ乾燥を始めることで離型層に含まれる成分の凝集が起こる前に乾燥させることができるため、凝集による離型層表面の平滑性悪化を防ぐことができるため好ましい。塗布後、乾燥炉に入れるまでの時間は短いことが好ましく、下限は特に設けないが、０．０５秒以上でも構わず、０．１秒以上でも構わない。

[0073] 初期乾燥工程は、特に限定されず既知の乾燥炉を用いることができる。乾燥炉の方式については、ロールサポート方式でもフローティング方式でもど

ちらでも構わないが、ロールサポート方式の方が乾燥時の風量を調整できる範囲が広いため、離型層の種類に合わせて風量などを調整できるため好ましい。

[0074] 初期乾燥工程の温度は、６０℃以上、１４０℃以下であることが好ましく、７０℃以上、１３０℃以下がさらに好ましく、８０℃以上、１２０℃以下がさらに好ましい。６０℃以上、１４０℃以下とすることで、熱による平面性不良なく、塗布後の離型層に含まれる有機溶剤量を効果的に乾燥することができるため好ましい。

[0075] 初期乾燥工程を通過する時間としては、１．０秒以上、３．０秒以下であることが好ましく、１．０秒以上、２．５秒以下より好ましく、１．２秒以上、２．５秒以下がさらに好ましい。１．０秒以上であると塗布後の離型層中に含まれる有機溶剤を十分乾燥させることができるため好ましい。また３．０秒以下であると離型層中の成分の凝集が起こりにくく好ましい。上記時間で乾燥できるように塗液の固形分濃度や有機溶剤種等を調整することで、凝集しやすい塗液を用いても凝集による平滑性の悪化を抑制することができる。

[0076] 初期乾燥工程を通過後の離型層に含まれる有機溶剤量は５質量％以下であることが好ましく、より好ましくは２質量％以下である。有機溶剤量を５質量％以下にすることで、加熱工程で加熱されても突沸などによる外観悪化を防ぐことができるため好ましい。離型層中の有機溶剤量は、初期乾燥工程後のフィルムをサンプリングしガスクロマトグラフィーや熱重量分析などで測定することができるが、乾燥のシュミレーションを用いて推測する方法もとることができる。シュミレーションから求めた方が工程を止めることなく測定することができるため好ましい。シュミレーションについては特に限定されないが既知のシュミレーションソフトを使用することができる。

[0077]（加熱硬化工程）

本発明の離型フィルムは初期乾燥工程後、加熱硬化工程を経ることが好ましい。加熱硬化工程は、特に限定されず既知の乾燥炉を用いることができる

。乾燥炉の方式については、ロールサポート方式でもフローティング方式でもどちらでも構わない。加熱硬化工程は、初期乾燥工程と連続した工程であっても、不連続な工程であっても構わないが、生産性の観点から連続した工程であることが好ましい。

[0078] 加熱硬化工程の温度は、８０℃以上、１８０℃以下であることが好ましく、９０℃以上、１６０℃以下であることがより好ましく、９０℃以上、１４０℃以下であることがもっとも好ましい。１８０℃以下の場合、フィルムの平面性が保たれ、セラミックグリーンシートの厚みムラを引き起こす恐れが小さく好ましい。１４０℃以下であるとフィルムの平面性を損なうことなく加工することができ、セラミックグリーンシートの厚みムラを引き起こす恐れが更に低下するので特に好ましい。８０℃以上であると熱硬化系の樹脂の場合は硬化が十分進行するため好ましい。

[0079] 加熱硬化工程を通過する時間は、２秒以上３０秒以下が好ましく、２秒以上２０秒以下がさらに好ましい。通過時間が２秒以上であると熱硬化系の樹脂の硬化が進行し好ましい。また３０秒以下であると熱によるフィルムの平面性が低下せず好ましい。

[0080] 加熱硬化工程の最終では、熱風温度を基材フィルムのガラス転移温度以下にし、フラットの状態で基材フィルムの実温をガラス転移温度以下にすることが好ましい。基材フィルムの実温がガラス転移温度以上のまま乾燥炉を出た場合には、ロール表面に接触した際に滑りが不良となり、キズ等が発生するだけでなく、カール等が発生する場合がある。

[0081] 本発明の離型フィルムは、加熱硬化工程通過後、ロール状に巻き取ることが好ましい。加熱硬化工程通過後、ロール状に巻き取るまでの時間は２秒以上とることが好ましく、３秒以上がさらに好ましい。２秒以上であると加熱硬化工程で温度が上昇した離型フィルムが冷却されてロールに巻き取られるため平面性が損なわれるおそれがなく好ましい。

[0082] 本発明の離型フィルムおよびその製造方法においては、加熱硬化工程後ロール状に巻き取るまでの間に、各種処理をしてもよく、除電処理、コロナ処

理、プラズマ処理、紫外線照射処理、電子線照射処理などを行うことができる。

[0083] （セラミックグリーンシートとセラミックコンデンサ）

一般に、積層セラミックコンデンサは、直方体状のセラミック素体を有する。セラミック素体の内部には、第１の内部電極と第２の内部電極とが厚み方向に沿って交互に設けられている。第１の内部電極は、セラミック素体の第１の端面に露出している。第１の端面の上には第１の外部電極が設けられている。第１の内部電極は、第１の端面において第１の外部電極と電気的に接続されている。第２の内部電極は、セラミック素体の第２の端面に露出している。第２の端面の上には第２の外部電極が設けられている。第２の内部電極は、第２の端面において第２の外部電極と電気的に接続されている。

[0084] 本発明のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムは、このような積層セラミックコンデンサを製造するために用いられる。例えば、以下のようにして製造される。まず、本発明の離型フィルムをキャリアフィルムとして用い、セラミック素体を構成するためのセラミックスラリーを塗布、乾燥させる。塗布、乾燥したセラミックグリーンシートの上に、第１又は第２の内部電極を構成するための導電層を印刷する。セラミックグリーンシート、第１の内部電極を構成するための導電層が印刷されたセラミックグリーンシート及び第２の内部電極を構成するための導電層が印刷されたセラミックグリーンシートを適宜積層し、プレスすることにより、マザー積層体を得る。マザー積層体を複数に分断し、生のセラミック素体を作製する。生のセラミック素体を焼成することによりセラミック素体を得る。その後、第１及び第２の外部電極を形成することにより積層セラミックコンデンサを完成させることができる。

実施例

[0085] 以下に、実施例を用いて本発明のさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。本発明で用いた特性値は下記の方法を用いて評価した。

[0086]（表面粗さ）

非接触表面形状計測システム（菱化システム社製、ＶｅｒｔＳｃａｎ　Ｒ５５０Ｈ－Ｍ１００）を用いて、下記の条件で測定した値である。領域表面平均粗さ（Ｓａ）は、５回測定の平均値を採用し、最大突起高さ（Ｐ）は７回測定し最大値と最小値を除いた５回の最大値を使用した。

（測定条件）

・測定モード：ＷＡＶＥモード

・対物レンズ：１０倍

・０．５×Ｔｕｂｅレンズ

・測定面積　９３６μｍ×７０２μｍ

（解析条件）

・面補正：　　４次補正

・補間処理：　完全補間

[0087]（離型層厚み）

切り出した離型フィルムを樹脂包埋し、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片化した。その後、日本電子製JEM2100透過電子顕微鏡を用いて、直接倍率20,000倍で観察を行い

、観察したＴＥＭ画像から離型層の膜厚を測定した。

[0088]（表面自由エネルギー）

２５℃、５０％ＲＨの条件下で接触角計（協和界面科学株式会社製： 全自動接触角計　ＤＭ－７０１）を用いて離型フィルムの離型面に水（液滴量１．８μＬ）、ジヨードメタン（液適量０．９μＬ）、エチレングリコール（液適量０．９μＬ）の液滴を作成しその接触角を測定した。接触角は、各液を離型フィルムに滴下後１０秒後の接触角を採用した。前記方法で得られた、水、ジヨードメタン、エチレングリコールの接触角データを「北崎－畑」理論より計算し離型フィルムの表面自由エネルギーの分散成分γｓｄ、極性成分γｓｐ、水素結合成分γｓｈを求め、各成分を合計したものを表面自由エネルギーγｓとした。本計算には、本接触角計ソフトウェア（ＦＡＭＡＳ

）内の計算ソフトを用いて行った。

[0089]（塗液の表面張力）

塗液の表面張力は、表面張力計（協和界面科学株式会社製：高機能表面張力計　ＤＹ－５００）を用いて、２０℃条件下、白金プレートを用いてＷｉｌｈｅｌｍｙ法で測定を行った。３回測定し平均値を採用した。

[0090]（塗液の粘度）

塗液の粘度は、回転式粘度計（東機産業株式会社製：ＴＶＢ－１５Ｍ）を使用し２０℃条件下で測定を行った。１０ｍＰａ・ｓ以下の低粘度液を測定する場合はオプションの低粘度アダプターを使用して測定を行った。３回測定を行い平均値を採用した。

[0091]（セラミックスラリーの塗工性評価）

下記、材料からなる組成物を攪拌混合し、直径０．５ｍｍのガラスビーズを分散媒とするビーズミルを用いて３０分間分散し、セラミックスラリーを得た。

トルエン	７６．３質量部
エタノール	７６．３質量部
チタン酸バリウム（富士チタン社製　ＨＰＢＴ－１）	３５．０質量部
ポリビニルブチラール（積水化学社製　エスレック（登録商標）ＢＭ－Ｓ）	３．５質量部
ＤＯＰ（フタル酸ジオクチル）	１．８質量部

次いで得られた離型フィルムサンプルの離型面にアプリケーターを用いて乾燥後のスラリーが１μｍになるように塗工し９０℃で１分乾燥後、以下の基準で塗工性を評価した。○：ハジキなどがなく全面に塗工できている。

△：塗工端部でややハジキがあるが、ほぼ全面に塗工できている。

×：ハジキが多く、塗工できていない。

[0092]（セラミックグリーンシートのピンホール評価）

前記セラミックスラリーの塗工性評価と同様にして離型フィルムの離型面に厚さ１μｍのセラミックグリーンシートを成型した。

次いで得られた離型フィルムサンプルの離型面にアプリケーターを用いて乾燥後のスラリーが１μｍの厚みになるように塗布し９０℃で１分乾燥後、離型フィルムを剥離し、セラミックグリーンシートを得た。

得られたセラミックグリーンシートのフィルム幅方向の中央領域において２５ｃｍ^{2}の範囲でセラミックスラリーの塗布面の反対面から光を当て、光が透過して見えるピンホールの発生状況を観察し、下記基準で目視判定した。

○：ピンホールの発生なし

△：ピンホールの発生がほぼなし

×：ピンホールの発生が多数あり

[0093]（セラミックグリーンシートの剥離性評価）

下記、材料からなる組成物を攪拌混合し、直径０．５ｍｍのガラスビーズを分散媒とするビーズミルを用いて６０分間分散し、セラミックスラリーを得た。トルエン　３８．３質量部

エタノール　３８．３質量部

チタン酸バリウム（富士チタン社製　ＨＰＢＴ－１）　６４．８質量部

ポリビニルブチラール　６．５質量部

（積水化学社製　エスレック（登録商標）ＢＭ－Ｓ）

ＤＯＰ（フタル酸ジオクチル）　３．３質量部

次いで得られた離型フィルムサンプルの離型面にアプリケーターを用いて乾燥後のスラリーが１０μｍの厚みになるように塗布し９０℃で１分乾燥しセラミックグリーンシートを離型フィルム上に成型した。得られたセラミックグリーンシート付き離型フィルムを除電機（キーエンス社製、ＳＪ－Ｆ０２０）を用いて除電した後に３０ｍｍの幅で剥離角度９０度、剥離速度１０ｍ／ｍｉｎで剥離した。剥離時にかかる応力を測定し剥離力とした。

[0094]（離型フィルムのカール評価）

離型フィルムサンプルを１０ｃｍ×１０ｃｍサイズにカットし、離型フィルムに張力がかからないようにして熱風オーブンで１００℃１５分間熱処理

を行った。その後、オーブンから取り出し室温まで冷却したのち、離型面が上になるようにガラス板の上に離型フィルムサンプルを置いて、ガラス板から浮いている部分の高さを測定した。このときガラス板から一番大きく浮いている部分の高さを測定値とした。以下の基準でカール性の評価を行った。

○：カールが１ｍｍ以下であり、ほとんどカールしていない。

△：カールが１ｍｍよりも大きく、２ｍｍ以下であり、少しカールが見られた。

×：カールが２ｍｍよりも大きくカールしていた。

[0095] （ポリエチレンテレフタレートペレット（ＰＥＴ（Ｉ））の調製）

エステル化反応装置として、攪拌装置、分縮器、原料仕込口及び生成物取出口を有する３段の完全混合槽よりなる連続エステル化反応装置を用いた。ＴＰＡ（テレフタル酸）を２トン／時とし、ＥＧ（エチレングリコール）をＴＰＡ１モルに対して２モルとし、三酸化アンチモンを生成ＰＥＴに対してＳｂ原子が１６０ｐｐｍとなる量とし、これらのスラリーをエステル化反応装置の第１エステル化反応缶に連続供給し、常圧にて平均滞留時間４時間、２５５℃で反応させた。次いで、第１エステル化反応缶内の反応生成物を連続的に系外に取り出して第２エステル化反応缶に供給し、第２エステル化反応缶内に第１エステル化反応缶から留去されるＥＧを生成ＰＥＴに対して８質量％供給し、さらに、生成ＰＥＴに対してＭｇ原子が６５ｐｐｍとなる量の酢酸マグネシウム四水塩を含むＥＧ溶液と、生成ＰＥＴに対してＰ原子が４０ｐｐｍのとなる量のＴＭＰＡ（リン酸トリメチル）を含むＥＧ溶液を添加し、常圧にて平均滞留時間１時間、２６０℃で反応させた。次いで、第２エステル化反応缶の反応生成物を連続的に系外に取り出して第３エステル化反応缶に供給し、高圧分散機（日本精機社製）を用いて３９ＭＰａ（４００ｋｇ／ｃｍ^2）の圧力で平均処理回数５パスの分散処理をした平均粒径が０．９μｍの多孔質コロイダルシリカ０．２質量％と、ポリアクリル酸のアンモニウム塩を炭酸カルシウムあたり１質量％付着させた平均粒径が０．６μｍの合成炭酸カルシウム０．４質量％とを、それぞれ１０％のＥＧスラリーと

して添加しながら、常圧にて平均滞留時間０．５時間、２６０℃で反応させた。第３エステル化反応缶内で生成したエステル化反応生成物を３段の連続重縮合反応装置に連続的に供給して重縮合を行い、９５％カット径が２０μｍのステンレススチール繊維を焼結したフィルターで濾過を行ってから、限外濾過を行って水中に押出し、冷却後にチップ状にカットして、固有粘度０．６０ｄｌ／ｇのＰＥＴチップを得た（以後、ＰＥＴ（Ｉ）と略す）。ＰＥＴチップ中の滑剤含有量は０．６質量％であった。

[0096]（ポリエチレンテレフタレートペレット（ＰＥＴ（II））の調製）

一方、上記ＰＥＴチップの製造において、炭酸カルシウム、シリカ等の粒子を全く含有しない固有粘度０．６２ｄｌ／ｇのＰＥＴチップを得た（以後、ＰＥＴ（II）と略す。）。

[0097]（ポリエチレンテレフタレートペレット（ＰＥＴ（III））の調製）

ＰＥＴ（Ｉ）の粒子の種類、含有量をポリアクリル酸のアンモニウム塩を炭酸カルシウムあたり１質量％付着させた平均粒径が０．９μｍの合成炭酸カルシウム０．７５質量％に変更した以外は、ＰＥＴ（Ｉ）と同様にしてＰＥＴチップを得た（以後、ＰＥＴ（III）と略す）。ＰＥＴチップ中の滑剤含有量は０．７５質量％であった。

[0098]（積層フィルムＸ１の製造）

これらのＰＥＴチップを乾燥後、２８５℃で溶融し、別個の溶融押出し機押出機により２９０℃で溶融し、９５％カット径が１５μｍのステンレススチール繊維を焼結したフィルターと、９５％カット径が１５μｍのステンレススチール粒子を焼結したフィルターの２段の濾過を行って、フィードブロック内で合流して、ＰＥＴ（I）を表面層Ｂ（反離型面側層）、ＰＥＴ（II）を表面層Ａ（離型面側層）となるように積層し、シート状に４５ｍ／分のスピードで押出（キャスティング）し、静電密着法により３０℃のキャスティングドラム上に静電密着・冷却させ、固有粘度が０．５９ｄｌ／ｇの未延伸ポリエチレンテレフタレートシートを得た。層比率は各押出機の吐出量計算でＰＥＴ（I）／ＰＥＴ（II

）＝６０％／４０％となるように調整した。次いで、この未延伸シートを赤外線ヒーターで加熱した後、ロール温度８０℃でロール間のスピード差により縦方向に３．５倍延伸した。その後、テンターに導き、１４０℃で横方向に４．２倍の延伸を行なった。次いで、熱固定ゾーンにおいて、２１０℃で熱処理した。その後、横方向に１７０℃で２．３％の緩和処理をして、厚さ３１μｍの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムＸ１を得た。得られたフィルムＸ１の表面層ＡのＳａは２ｎｍ、表面層ＢのＳａは２８ｎｍであった。

[0099] （積層フィルムＸ２の製造）

積層フィルムＸ１と同様の層構成、延伸条件は変更せずに、キャスティング時の速度を変更することで厚みを調整し、２５μｍの厚みの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムＸ２を得た。得られたフィルムＸ２の表面層ＡのＳａは３ｎｍ、表面層ＢのＳａは２９ｎｍであった。

[0100] （積層フィルムＸ３）

積層フィルムＸ３としては、厚み２５μｍのＡ４１００（コスモシャイン（登録商標）、東洋紡社製）を使用した。Ａ４１００は、フィルム中に粒子を実質的に含有せず、表面層Ｂ側にインラインコートで粒子を含んだコート層を設けた構成をしている。積層フィルムＸ３の表面層ＡのＳａは１ｎｍ、表面層ＢのＳａは２ｎｍであった。

[0101] （積層フィルムＸ４）

積層フィルムＸ４としては、厚み２５μｍのＥ５１０１（東洋紡エステル（登録商標）フィルム、東洋紡社製）を使用した。Ｅ５１０１は、フィルムの表面層Ａ及びＢ中に粒子を含有した構成になっている。積層フィルムＸ４の表面層ＡのＳａは２４ｎｍ、表面層ＢのＳａは２４ｎｍであった。

[0102] （積層フィルムＸ５の製造）

ＰＥＴ（III）を表面層Ｂ（反離型面側層）、ＰＥＴ（II）を表面層Ａ（離型面側層）

となるように積層し、層比率を各押出機の吐出量計算でＰＥＴ（III）／（II

）＝８０％

／２０％にした以外は積層フィルムＸ１と同様の方法で厚さ３１μｍの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムＸ５を得た。得られたフィルムＸ５の表面層ＡのＳａは２ｎｍ、表面層ＢのＳａは３０ｎｍであった。

[0103] （樹脂溶液Ａ）長鎖アルキル基含有アクリルポリオール

ステアリル（メタ）アクリレート２０モル％とヒドロキシエチル（メタ）アクリレート４０モル％、メチル（メタ）アクリレート４０モル％の比になるように混合し、固形分濃度が４０質量％になるようにトルエンで希釈し、窒素気流下でアゾビスイソブチロニトリルを０．５モル％添加し共重合させ、樹脂溶液Ａを得た。このとき得られたポリマーの重量平均分子量は３００００であった。

[0104] （実施例１）

積層フィルムＸ１の表面層Ａ上に以下組成の塗液１を、０．５μｍ以上の異物を９９％以上除去できるフィルターを通した後に、リバースグラビアを用いて塗布膜厚（wet膜厚）が５μｍになるように塗工後、０．５秒で初期乾燥炉に入るように調整した。初期乾燥炉にて１００℃で２秒乾燥後、連続して加熱硬化工程に入れ１３０℃で７秒加熱した。加熱硬化工程後、８秒後にロール状に巻き取り超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。得られた離型フィルムの膜厚、表面粗さ、表面自由エネルギー、カールを測定した結果を表３に記載した。また得られた離型フィルムにセラミックスラリーを塗工し塗工性、剥離性、ピンホールを評価したところ、良好な評価結果が得られた。

（塗液１） 固形分１．０質量％、表面張力：２７ｍＮ／ｍ、粘度５ｍＰａ・ｓ

メチルエチルケトン	５７．９３質量部
トルエン	４０．００質量部
樹脂溶液Ａ	１．７５質量部

（長鎖アルキル基含有アクリルポリオール、固形分４０％）

架橋剤　０．２５質量部

（ヘキサメトキシメチロールメラミン、固形分１００％）

シリコーン系離型剤　０．０５質量部

（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ＴＳＦ４４４６、固形分１００％、モメンティブ製）

酸触媒（パラトルエンスルホン酸）　０．０２質量部

[0105]（実施例２～４、比較例１）

塗液１の組成を表１に記載の比率になるように変更した以外は実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。得られた離型フィルムを評価したところ、シリコーン系離型剤が入っている実施例については剥離力もよく良好な結果が得られたが、シリコーン系離型剤を含まない比較例１では剥離力が高くなり離型フィルムからセラミックグリーンシートを剥離するときにピンホールなどの欠点が生じやすくなる結果となった。

[0106]（実施例５～７、比較例２）

塗液１の樹脂比率はそのままに固形分を表１記載に変更し離型層の膜厚を変更した以外は実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

得られた離型フィルムを評価したところ、離型層の厚みが０．２μｍ以下の実施例についてはカールもなく良好な結果であったが、離型層の厚みが０．５μｍの比較例２についてはカールが大きく悪化する結果であった。

[0107]（実施例８）

塗液１を塗液８に変更した以外は、実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

（塗液８）

メチルエチルケトン　５７．３５質量部

トルエン　４０．００質量部

サイマック（登録商標）ＵＳ２７０　２．３３質量部

（シリコーン基含有アクリルポリオール、東亞合成社製、固形分３０％）

架橋剤　０．２５質量部

（ヘキサメトキシメチロールメラミン、固形分１００％）

シリコーン系離型剤　０．０５質量部

（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ＴＳＦ４４４６、固形分１００％、モメンティブ製）

酸触媒（パラトルエンスルホン酸）　０．０２質量部

[0108] （実施例９）

塗液１を塗液９に変更した以外は、実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

（塗液９）

メチルエチルケトン　５８．０３質量部

トルエン　４０．００質量部

テスファイン３０５　１．９０質量部

（長鎖アルキル基含有アミノアルキッド樹脂、日立化成社製、固形分５０％）

シリコーン系離型剤　０．０５質量部

（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ＴＳＦ４４４６、固形分１００％、モメンティブ製）

酸触媒（パラトルエンスルホン酸）　０．０２質量部

[0109] （実施例１０）

塗液１を塗液１０に変更した以外は、実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

（塗液１０）

メチルエチルケトン　５７．５５質量部

トルエン　４０．００質量部

テスファイン３２２　２．３８質量部

（長鎖アルキル基含有アミノアクリル樹脂、日立化成社製、固形分４０％）

シリコーン系離型剤　０．０５質量部

（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ＴＳＦ４４４６、固形分１００％、モメンティブ製）

酸触媒（パラトルエンスルホン酸）　０．０２質量部

[0110]（実施例１１）

塗液１の樹脂溶液Ａを塗液１０の６ＡＮ－５０００（長鎖アルキル基を含有しないアクリル樹脂）に変更した塗液１１を用いる以外は、実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

（塗液１１）

メチルエチルケトン　５７．９３質量部

トルエン　４０．００質量部

６ＡＮ－５０００　１．７５質量部

（アクリルポリオール、大成ファインケミカル社製、固形分４０％）

架橋剤　０．２５質量部

（ヘキサメトキシメチロールメラミン、固形分１００％）

シリコーン系離型剤　０．０５質量部

（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ＴＳＦ４４４６、固形分１００％、モメンティブ製）

酸触媒（パラトルエンスルホン酸）　０．０２質量部

[0111]（実施例１２）

塗液１を塗液１２に変更した以外は、実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

（塗液１２）

メチルエチルケトン　５８．９５質量部

トルエン　４０．００質量部

ヘキサメトキシメチロールメラミン　０．９５質量部

（固形分１００％）

シリコーン系離型剤　０．０５質量部

（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ＴＳＦ４４４６、固形分１００％、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）

酸触媒（パラトルエンスルホン酸）　０．０５質量部

[0112] 実施例８～１２のようにバインダー成分を変更しても良好な結果が得られた。バインダー成分に長鎖アルキル基もしくはシリコーン骨格を含む樹脂の方が同条件で加工しても表面突起がより低くなる傾向が見られた。

[0113] （実施例１３）

塗液１を塗液１３に変更した以外は、実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

（塗液１３）

メチルエチルケトン　５７．７８質量部

トルエン　４０．００質量部

樹脂溶液Ａ　１．７５質量部

（長鎖アルキル基含有アクリルポリオール、固形分４０％）

架橋剤　０．２５質量部

（ヘキサメトキシメチロールメラミン、固形分１００％）

シリコーン系離型剤　０．２０質量部

（ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、ＢＹＫ‐３１０、固形分２５％、ビックケミー・ジャパン社製）

酸触媒（パラトルエンスルホン酸）　０．０２質量部

[0114] （実施例１４）

塗液１を塗液１４に変更した以外は、実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

（塗液１４）

メチルエチルケトン　５７．９３質量部

トルエン　４０．００質量部

樹脂溶液Ａ　１．７５質量部

（長鎖アルキル基含有アクリルポリオール、固形分４０％）

架橋剤　０．２５質量部

（ヘキサメトキシメチロールメラミン、固形分１００％）

シリコーン系離型剤　０．０５質量部

（カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、Ｘ２２－３７１０、固形分１００％、信越化学社製）

酸触媒（パラトルエンスルホン酸）　０．０２質量部

[0115] （実施例１５）

塗液１を塗液１５に変更した以外は、実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

（塗液１５）

メチルエチルケトン　５７．７８質量部

トルエン　４０．００質量部

樹脂溶液Ａ　１．７５質量部

（長鎖アルキル基含有アクリルポリオール、固形分４０％）

架橋剤　０．２５質量部

（ヘキサメトキシメチロールメラミン、固形分１００％）

シリコーン系離型剤　０．２０質量部

（ポリエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、ＢＹＫ－３７０、固形分２５％、ビックケミー・ジャパン社製）

酸触媒（パラトルエンスルホン酸）　０．０２質量部

[0116] シリコーン系離型剤の種類を変更した実施例１３～１５では、どれもよい評価結果を得られたが、架橋剤（本実施例ではメラミン）と反応する水酸基を含有していないものの方が同条件では剥離性がよくなる傾向が見られた。

[0117] （実施例１６～１８、比較例３）

実施例１の基材フィルムを表１記載の基材フィルムに変更した以外は、実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを

作成した。

得られた離型フィルムを評価したところ、基材フィルムの表面層Ａに粒子を含有しないＸ１、Ｘ２、Ｘ３、Ｘ５を使用した実施例１～１５及び１６～１８では、離型層表面のＳａ，Ｐが低くピンホール評価が良好であったのに対し、基材フィルムの表面層Ａに粒子を含有するＸ４を用いた比較例３では、離型層表面のＳａ，Ｐともに高く、ピンホール評価が悪化する結果であった。

[0118] （実施例１９～２２、比較例４、５）

実施例１の製造条件について、塗布後～初期乾燥炉に入るまでの時間、または初期乾燥炉の温度、通過時間を表２に記載の条件に変更した以外は実施例１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

[0119] （比較例６）

実施例１１の製造条件を表２に記載の条件に変更した以外は、実施例１１と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを作成した。

[0120] 得られたフィルムを評価したところ、塗布後、初期乾燥炉に入るまでの時間を１．５秒以下にし初期乾燥炉の通過時間を１．０秒以上３．０秒以下した実施例では離型層表面の表面粗さＳａや最大突起高さＰは低くピンホール評価が良好であったのに対し、前記条件外にした比較例では、離型層の凝集が見られ離型層の表面粗さＳａや最大突起高さＰが高くなる結果であった。

[0121]

[表1]

	ポリエステルフィルム	離型層						塗液		
		バインダー成分				シリコーン系離型剤		固形分（質量%）	表面張力（mN/m）	粘度（mPa・s）
		樹脂		架橋剤						
		種類	離型層中の割合（質量%）	種類	離型層中の割合（質量%）	種類	離型層中の割合（質量%）			
実施例1	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例2	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	74	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	1	1	28	5
実施例3	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	65	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	10	1	27	5
実施例4	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	55	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	20	1	26	5
実施例5	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	0.4	27	4
実施例6	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1.8	27	6
実施例7	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	4	28	7
実施例8	X1	シリコーン基含有アクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例9	X1	長鎖アルキル基含有アミノアルキッド樹脂	95	—	0	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例10	X1	長鎖アルキル基含有アミノアクリル樹脂	95	—	0	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例11	X1	アクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例12	X1	—	—	ヘキサメトキシメチロールメラミン	95	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例13	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	エステル変性PDMS	5	1	27	5
実施例14	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	カルボキシル変性PDMS	5	1	27	5
実施例15	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエステル変性OH基含有PDMS	5	1	27	5
実施例16	X2	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例17	X3	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例18	X5	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例19	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例20	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例21	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
実施例22	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
比較例1	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	75	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	—	—	1	29	5
比較例2	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	10	28	11
比較例3	X4	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
比較例4	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
比較例5	X1	長鎖アルキル基を有するアクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5
比較例6	X1	アクリル樹脂	70	ヘキサメトキシメチロールメラミン	25	ポリエーテル変性PDMS	5	1	27	5

PDMS ： ポリジメチルシロキサン

[0122]

[表2]

	製造条件					
	塗布後～乾燥炉までの時間（s）	初期乾燥工程		加熱硬化工程		加熱後、巻取までの時間（s）
		温度（℃）	通過時間（s）	温度（℃）	通過時間（s）	
実施例1	0.5	100	2	130	7	8
実施例2	0.5	100	2	130	7	8
実施例3	0.5	100	2	130	7	8
実施例4	0.5	100	2	130	7	8
実施例5	0.5	100	2	130	7	8
実施例6	0.5	100	2	130	7	8
実施例7	0.5	100	2	130	7	8
実施例8	0.5	100	2	130	7	8
実施例9	0.5	100	2	130	7	8
実施例10	0.5	100	2	130	7	8
実施例11	0.5	100	2	130	7	8
実施例12	0.5	100	2	130	7	8
実施例13	0.5	100	2	130	7	8
実施例14	0.5	100	2	130	7	8
実施例15	0.5	100	2	130	7	8
実施例16	0.5	100	2	130	7	8
実施例17	0.5	100	2	130	7	8
実施例18	0.5	100	2	130	7	8
実施例19	0.8	100	2	130	7	8
実施例20	1.2	100	2	130	7	8
実施例21	0.5	100	1.5	130	7	8
実施例22	0.5	120	1.2	130	7	8
比較例1	0.5	100	2	130	7	8
比較例2	0.5	100	2	130	7	8
比較例3	0.5	100	2	130	7	8
比較例4	0.5	100	0.8	130	7	8
比較例5	1.7	100	2	130	7	8
比較例6	1.7	100	2	130	7	8

[0123]

[表3]

	離型層厚み（μm）	離型フィルムの特性										
		表面粗さ（nm）		表面自由エネルギー（mJ/m²）				剥離力（mN/mm²）	カール		塗工性	ピンホール
		Sa	P	γsd	γsp	γsh	γs		高さ（mm）	評価		
実施例1	0.05	1	36	20	4.4	0.9	25.3	1.3	1未満	○	○	○
実施例2	0.05	0.9	34	20.5	5.1	1.1	26.7	1.4	1未満	○	○	○
実施例3	0.05	1.1	36	18.6	4.9	0.8	24.3	1.3	1未満	○	○	○
実施例4	0.05	1.2	39	18.1	4.3	0.9	23.3	1.1	1未満	○	△	○
実施例5	0.02	0.9	30	21.2	4.6	0.8	26.6	1.3	1未満	○	○	○
実施例6	0.09	1	37	19.9	4.3	0.9	25.1	1.3	1未満	○	○	○
実施例7	0.2	1	36	18.7	4.3	0.8	23.8	1.2	1	△	○	○
実施例8	0.05	1	38	20.5	2.2	0.2	22.9	1.2	1未満	○	△	○
実施例9	0.05	0.9	35	19.4	5.6	1	26	1.2	1未満	○	○	○
実施例10	0.05	0.9	33	20	5.7	1	26.7	1.2	1未満	○	○	○
実施例11	0.05	1.3	41	21	5.5	1.3	27.8	1.6	1未満	○	○	△
実施例12	0.05	1.3	42	20.2	5.2	1.3	26.7	1.6	1未満	○	○	△
実施例13	0.05	1	38	20.3	4.5	1.1	25.9	1.4	1未満	○	○	○
実施例14	0.05	1	37	18.6	9	1.1	28.7	1.6	1未満	○	○	○
実施例15	0.05	1	35	21.1	7.3	1.2	29.6	1.9	1未満	○	○	△
実施例16	0.05	1.1	39	20.2	5	0.8	26	1.3	1未満	○	○	○
実施例17	0.05	0.9	29	20.8	4.1	0.8	25.7	1.2	1未満	○	○	○
実施例18	0.05	1	32	20.3	3.9	1.4	25.6	1.3	1未満	○	○	○
実施例19	0.05	1.1	39	20.1	3.9	1.1	25.1	1.3	1未満	○	○	○
実施例20	0.05	1.4	46	20	4.1	1.2	25.3	1.3	1未満	○	○	○
実施例21	0.05	1	38	19.4	5.1	0.9	25.4	1.4	1未満	○	○	○
実施例22	0.05	1.1	40	18.9	4.9	1.4	25.2	1.4	1未満	○	○	○
比較例1	0.05	0.9	30	21.3	20.3	2.7	44.3	3.5	1未満	○	○	×
比較例2	0.5	1.4	46	19.6	3.8	0.9	24.3	1.2	3	×	△	○
比較例3	0.05	25	732	20.1	4.6	0.8	25.5	1.4	1未満	○	○	×
比較例4	0.05	1.7	69	20.1	5.6	0.9	26.6	1.5	1未満	○	○	×
比較例5	0.05	1.6	56	21	4.2	1.2	26.4	1.4	1未満	○	○	×
比較例6	0.05	1.8	64	20.5	5.1	1.4	27	1.6	1未満	○	○	×

産業上の利用可能性

[0124] 本発明によれば、セラミックグリーンシート製造用離型フィルムの離型層として、少なくともバインダー成分とシリコーン系離型剤を含むものとすることにより、上記成分の乾燥時の凝集による表面粗さの悪化を抑制し高い平滑性を有し、かつ剥離性に優れた離型フィルムおよび当該離型フィルムの効率的な製造方法を提供することが可能となった。

請求の範囲

[請求項1] ポリエステルフィルムを基材とし、前記基材が少なくとも片面に粒子を実質的に含有していない表面層Ａを有し、少なくとも片面の表面層Ａの表面上に直接又は他の層を介して膜厚が０．２μｍ以下の離型層が積層されている離型フィルムであって、離型層にバインダー成分とシリコーン系離型剤を含有し、離型層表面の最大突起高さ（Ｐ）が５０ｎｍ以下であり、かつ、算術平均粗さ（Ｓａ）が１．５ｎｍ以下であることを特徴とするセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

[請求項2] 離型層に含まれるバインダー成分が長鎖アルキル基および／またはシリコーン骨格を有する樹脂を含むことを特徴とする請求項１に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

[請求項3] 前記シリコーン系離型剤がポリエーテル部位を有しており、離型層に０．１～２０質量％含有していることを特徴とする請求項１または２に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

[請求項4] ポリエステルフィルムを基材とし、前記基材が少なくとも片面に粒子を実質的に含有していない表面層Ａを有し、少なくとも片面の表面層Ａの表面上に直接又は他の層を介して膜厚が０．２μｍ以下の離型層が積層されているセラミックグリーンシート製造用離型フィルムの製造方法であって、バインダー成分とシリコーン系離型剤を含有した塗液をポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗布する工程と、塗布後にフィルムを乾燥炉で加熱する工程を有し、塗布後１．５秒以内に初期乾燥炉に入れ、初期乾燥炉で１．０秒以上３．０秒以下の時間乾燥後、加熱乾燥炉で加熱硬化することを特徴とするセラミックグリーンシート製造用離型フィルムの製造方法。

[請求項5] 請求項１～３のいずれかに記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム、または、請求項４に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムの製造方法を用いてセラミックグリーンシートを

成型するセラミックグリーンシートの製造方法であって、成型されたセラミックグリーンシートが０．２μｍ～１．０μｍの厚みを有することを特徴とするセラミックグリーンシートの製造方法。

[請求項6] 請求項５に記載のセラミックグリーンシートの製造方法を採用することを特徴とするセラミックコンデンサの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/004342

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B28B1/30(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i, H01G13/00(2013.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. B28B1/30, B05D5/00, B05D7/00, B05D7/24, B32B27/00, B32B27/20, B32B27/36, C08J7/04, H01G4/12, H01G4/30, H01G13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-17932 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 28 January 2010, entire specification (Family: none)	1-6
A	WO 2016/133092 A1 (LINTEC CORP.) 25 August 2016, entire specification & CN 107249879 A & KR 10-2017-0118730 A & TW 201634287 A	1-6
A	JP 2014-12417 A (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) 23 January 2014, entire specification (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 02 March 2018 (02.03.2018)	Date of mailing of the international search report 13 March 2018 (13.03.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００４３４２

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B28B1/30(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, H01G4/12(2006.01)i, H01G4/30(2006.01)i, H01G13/00(2013.01)i

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B28B1/30, B05D5/00, B05D7/00, B05D7/24, B32B27/00, B32B27/20, B32B27/36, C08J7/04, H01G4/12, H01G4/30, H01G13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-17932 A（東洋紡績株式会社）2010.01.28, 明細書全文（ファミリーなし）	1-6
A	WO 2016/133092 A1（リンテック株式会社）2016.08.25, 明細書全文 & CN 107249879 A & KR 10-2017-0118730 A & TW 201634287 A	1-6
A	JP 2014-12417 A（東レフィルム加工株式会社）2014.01.23, 明細書全文（ファミリーなし）	1-6

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．０３．２０１８	１３．０３．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　３４４３
末松　佳記
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５