(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
2010 年 7 月 1 日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/074024 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 4/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071234

(22) 国際出願日: 2009 年 12 月 21 日(21.12.2009)

(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 2008-325802 2008 年 12 月 22 日(22.12.2008) JP
特願 2009-064495 2009 年 3 月 17 日(17.03.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 **(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)** [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号　梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 立道　麻有子 **(TATEMICHI, Mayuko)** [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP). 太田　美晴 **(OTA, Miharu)** [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP). 横谷　幸治 **(YOKOTANI, Kouji)** [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP). 小松　信之 **(KOMATSU, Nobuyuki)** [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP). 向井　恵吏 **(MUKAI, Eri)** [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP). 高　明天 **(KOH, Meiten)** [KR/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 朝日奈　宗太 **(ASAHINA, Sohta)**; 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目２番２２号　ＮＳビル Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2010/074024 A1

(54) **Title**: FILM FOR FILM CAPACITOR, AND FILM CAPACITOR

(54) 発明の名称 : フィルムコンデンサ用フィルムおよびフィルムコンデンサ

(57) **Abstract**: Provided is a high-dielectric film for film capacitors which is thin, has excellent mechanical strength, and allows high-dielectric inorganic particles to be compounded with a dielectric resin at a high filling rate. Rubber particles (B), and preferably high-dielectric inorganic particles (C) as well, are dispersed in a thermoplastic resin (A) in the high-dielectric film for film capacitors.

(57) 要約: 薄く機械的強度に優れ、さらには高誘電性無機粒子を高充填率で誘電性樹脂に配合できるフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムであって、熱可塑性樹脂（Ａ）中にゴム粒子（Ｂ）、さらに好ましくは高誘電性無機粒子（Ｃ）が分散しているフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムを提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

フィルムコンデンサ用フィルムおよびフィルムコンデンサ

技術分野

[0001] 本発明は、フィルムコンデンサ用高誘電性フィルムおよびフィルムコンデンサに関する。

背景技術

[0002] 近年、プラスチック絶縁体は、絶縁抵抗が高く、周波数特性に優れ、柔軟性にも優れるという特徴を有しているため、通信用、電子機器用、電力用、中・低圧進相用、インバータ用などのフィルムコンデンサや、圧電素子、焦電素子、転写体担持用誘電体などの膜材料として期待されている。

[0003] フィルムコンデンサは通常、誘電性樹脂フィルムの表面にアルミニウムまたは亜鉛を蒸着した構造のフィルム、またはアルミニウム箔と誘電性樹脂フィルムを積層したフィルムから構成されており、近年、金属蒸着により誘電性樹脂フィルム上に電極を形成したものも多用されている。

[0004] フィルムコンデンサ用の高誘電性フィルムは、通常、誘電性樹脂をフィルム形成樹脂とする単一層として形成されており、フィルム形成樹脂としては、一般的に誘電率の高いポリエステル、ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）などの非フッ素系熱可塑性樹脂やフッ化ビニリデン（ＶｄＦ）などのフッ素系樹脂が検討されている。

[0005] しかし、最近の高エネルギー密度化への要求に対して有機化合物である樹脂だけでは限界があり、高誘電性の無機粒子を配合することも行われている（特許文献１～４）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０００－２９４４４７号公報

特許文献2：特開２００２－３５６６１９号公報

特許文献3：特開２００７－００５５３１号公報

特許文献4：特開２００８－０３４１８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] これまでは高誘電性の無機粒子を樹脂に均一に分散させることによりフィルムの比誘電率や耐電圧の向上を追及してきているが、高誘電性無機粒子を高充填率で誘電性樹脂に配合するとフィルム自体の機械的強度、特に伸びが低下する。この機械的強度を担保するため、フィルムの厚さを厚くしているが、静電容量はフィルムの厚みに反比例するため、静電容量が小さくなるなどの問題がある。さらには高温での絶縁抵抗の低減が著しいという欠点をもつ。

[0008] 一方、フィルムコンデンサの薄膜化への要請も高く、高誘電性無機粒子を高充填率で誘電性樹脂に配合した薄く機械的強度に優れたフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムの出現も強く望まれている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、こうした機械的強度および高温での絶縁抵抗の向上への要望について鋭意検討を重ねたところ、ゴム粒子を配合することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち本発明は、熱可塑性樹脂（Ａ）とゴム粒子（Ｂ）とを含むフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムに関する。

[0011] 配合するゴム粒子（Ｂ）は、平均１次粒子径が０．１～２．０μｍのものが好ましく、また、アクリルゴム、ブタジエンゴムおよびシリコーンゴムよりなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。またゴム粒子（Ｂ）は、ポリメタクリル酸メチル、およびアクリロニトリル／スチレン共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも１種で表面が被覆されているゴム粒子であることが好ましく、また、架橋ゴム粒子であることが好ましい。

[0012] また、熱可塑性樹脂（Ａ）としては、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）系樹脂が好ましい。

[0013] 本発明のフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムは、さらに高誘電性無機粒子（Ｃ）を含むことが好ましい。

[0014] 高誘電性無機粒子（Ｃ）としては、

（Ｃ１）式（Ｃ１）：

$M^{1}_{a1}N_{b1}O_{C1}$

（式中、M^{1}は２族金属元素；Ｎは４族金属元素；ａ１は０．９～１．１；ｂ１は０．９～１．１；ｃ１は２．８～３．２である；M^{1}とＮはそれぞれ複数であってもよい）で示される複合酸化物粒子、

（Ｃ２）式（Ｃ２）：

$M^{2}_{a2}M^{3}_{b2}O_{c2}$

（式中、M^{2}とM^{3}は異なり、M^{2}は周期表の２族金属元素、M^{3}は周期表の第５周期の金属元素；ａ２は０．９～１．１；ｂ２は０．９～１．１；ｃ２は２．８～３．２である）

で示される複合酸化物粒子、および

（Ｃ３）周期表の２族金属元素および４族金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも３種の金属元素を含む複合酸化物粒子

よりなる群から選ばれた少なくとも１種が好ましい。

[0015] 熱可塑性樹脂（Ａ）とゴム粒子（Ｂ）の組合せとしては、たとえば熱可塑性樹脂（Ａ）がＶｄＦ系樹脂であり、ゴム粒子（Ｂ）のゴムがアクリルゴムである組合せ、熱可塑性樹脂（Ａ）がＶｄＦ系樹脂であり、ゴム粒子（Ｂ）のゴムがブタジエンゴムである組合せ、熱可塑性樹脂（Ａ）がＶｄＦ系樹脂であり、ゴム粒子（Ｂ）のゴムがシリコーンゴムである組合せ、また、熱可塑性樹脂（Ａ）がＶｄＦ系樹脂であり、ゴム粒子（Ｂ）がポリメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリル／スチレン共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも１種で表面が被覆されているゴム粒子である組合せが好ましい。

[0016] また、本発明のフィルムは、熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対し、ゴム粒子（Ｂ）を１～３０質量部含むことが好ましく、高誘電性無機粒子（Ｃ）は１０～３００質量部含まれていることが好ましい。

[0017] 高誘電性無機粒子（Ｃ）は、その一部または全部が、比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）が１００以上の高誘電性無機粒子（ｃ１）の表面を比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）が１０以下の低誘電性化合物（ｃ２）で表面処理して得られる表面処理高誘電性無機粒子であってもよい。

[0018] 本発明はまた、本発明のフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムの少なくとも片面に絶縁性樹脂層が設けられてなる積層型のフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムにも関する。

[0019] 本発明はさらに、本発明のフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムの少なくとも片面に電極層が設けられてなるフィルムコンデンサにも関する。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、高誘電性無機粒子を高充填率で誘電性樹脂に配合した薄く機械的強度に優れたフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明のフィルムコンデンサ用フィルムは、熱可塑性樹脂（Ａ）中にゴム粒子（Ｂ）、さらに好ましくは高誘電性無機粒子（Ｃ）が分散している。本発明のフィルムは、これらの熱可塑性樹脂（Ａ）とゴム粒子（Ｂ）と、さらに好ましくは高誘電性無機粒子（Ｃ）とを含むフィルム形成組成物を用いることで製造できる。

[0022] 以下、各成分について説明する。

[0023] （Ａ）熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂（Ａ）は、フッ素系熱可塑性樹脂（ａ１）であっても、非フッ素系熱可塑性樹脂（ａ２）であってもよい。

[0024] （ａ１）含フッ素系熱可塑性樹脂

含フッ素系熱可塑性樹脂（ａ１）としては、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）系樹脂、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体（ＥＴＦＥ

）などが例示できるが、比誘電率が高い点から、ＶｄＦ系樹脂が好ましい。

[0025] ＶｄＦ系樹脂としては、ＶｄＦの単独重合体（ＰＶｄＦ）のほか、ＶｄＦと共重合可能な他の単量体の１種または２種以上との共重合体が例示でき、これらのうち、比誘電率が４以上、さらには６以上、なかでも７以上、特に８以上のものが、耐電圧、絶縁性、誘電率の向上、さらにはフィルムとしたときの比誘電率が高い点から好ましい。

[0026] ＶｄＦ系樹脂としては、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）の単独重合体（ＰＶｄＦ）でも、ＶｄＦと共重合可能な他の単量体との共重合体であってもよい。また、ＶｄＦの単独重合体とＶｄＦ共重合体とのブレンド、またはＶｄＦ共重合体同士のブレンドであってもよい。

[0027] ＶｄＦと共重合可能な他の単量体としては、たとえば、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）、トリフルオロエチレン（ＴｒＦＥ）、モノフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）などの含フッ素オレフィン類；含フッ素アクリレート、官能基含有含フッ素単量体などがあげられる。これらのうち、溶剤溶解性が良好な点から、ＴＦＥ、ＣＴＦＥ、ＨＦＰが好ましい。共重合割合は、ＶｄＦが５０モル%以上、好ましくは６０モル%以上であることが、比誘電率が高い点、溶剤溶解性が高い点から好ましい。

[0028] なかでも、ＶｄＦ単位６０～１００モル%、ＴＦＥ単位０～４０モル%およびＨＦＰ０～４０モル%を含む重合体であることが、比誘電率が８以上であり好ましい。

[0029] 具体的には、ＶｄＦの単独重合体（ＰＶｄＦ）、ＶｄＦ／ＴＦＥ系共重合体、ＶｄＦ／ＴＦＥ／ＨＦＰ系共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ系共重合体、ＶｄＦ／ＣＴＦＥ系共重合体などが例示でき、特に比誘電率が高い点、溶剤溶解性が良好な点から、ＰＶｄＦ、ＶｄＦ／ＴＦＥ系共重合体、ＶｄＦ／ＨＦＰ系共重合体が好ましい。

[0030] ＶｄＦ／ＴＦＥ系共重合体の場合、その組成比は、ＶｄＦ単位が６０～９

５モル%でＴＦＥ単位が５～４０モル%であることが、特にＶｄＦ単位が７０～９０モル%でＴＦＥ単位が１０～３０モル%であることが、耐電圧が高くなる点から好ましい。また、ＶｄＦ系樹脂自体の誘電損失を下げるために、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、CH_2＝ＣＨＣＦ$_3$、CH_2＝ＣＦＣＦ$_3$などと共重合することも好ましい。この場合、ＶｄＦとは直接反応しにくいので、ＴＦＥのような上記の共重合可能な他の単量体とともに共重合することもできる。また、ＶｄＦ系樹脂自体の比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）は比誘電率が４以上、さらには６以上、なかでも７以上、特に８以上のものがフィルムの誘電率をさらに高める点から好ましい。なお、上限値はとくに制限はないが、通常１２、好ましくは１０である。

[0031] （ａ２）非フッ素系熱可塑性樹脂

非フッ素系の熱可塑性樹脂（ａ２）としては、誘電率の向上と誘電損失の低減に有効である点からは、セルロース系樹脂が好ましく例示できる。

[0032] セルロース系樹脂としては、たとえばモノ酢酸セルロース、ジ酢酸セルロース、トリ酢酸セルロース、酢酸セルロースプロピオネートなどのエステル置換セルロース；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのエーテルで置換されたセルロースなどが例示できる。これらの中でも、誘電損失の温度係数が低い点から、（モノ、ジ、トリ）酢酸セルロース、メチルセルロースが好ましい。

[0033] そのほか、たとえば可撓性、加工性が良好な点からポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）などのポリエステル樹脂、ポリスチレン、ポリ（スチレン－メタアクリレート）共重合体などのポリスチレン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリシクロオレフィンなどのポリオレフィン樹脂が好ましい。さらに強度を高めるためにはポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）などのアクリル樹脂が好ましい。さらに、耐熱性が良好な点から、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリフェニレンオキシド（ＰＰＯ）、ポリ

エーテルケトン（ＰＥＫ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）などがあげられる。そのほか絶縁性を高めるためにはポリカーボネート（ＰＣ）、シリコーン樹脂、ポリ酢酸ビニル、エポキシ樹脂、ポリサルホン（ＰＳＦ）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、ポリプロピレンオキシド、ポリアミド（ＰＡ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、ポリベンゾイミダゾール（ＰＢＩ）、また高誘電性を補足する点から奇数ポリアミド、シアノプルラン、銅フタロシアニン系ポリマーなどがあげられる。

[0034] これらのなかでも、溶剤への溶解性に優れている点からセルロース系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン樹脂およびアクリル樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも１種、特にセルロース系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン系樹脂およびアクリル樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも１種が特に好ましい。

[0035] また、非フッ素系熱可塑性樹脂（ａ２）は、ＶｄＦ系樹脂（ａ１）とブレンドして用いてもよく、その場合それぞれの特性を有効に発揮できる。

[0036] ブレンドする場合、ＶｄＦ系樹脂（ａ１）と親和性が高い点から、セルロース系樹脂、ポリエステルおよびポリメタクリル酸メチルよりなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0037] セルロース系樹脂をブレンドする場合、ＶｄＦ系樹脂（ａ１）とセルロース系樹脂の合計質量に占めるセルロース系樹脂の割合は、誘電率が高く、誘電損失が低い点から９９．９質量%以下、さらに機械特性が良好な点から８０質量%以下が好ましい。また、誘電損失が低く機械特性が良好で誘電率が高い点から０．１質量%以上、さらに誘電損失の温度依存性が低い点から２質量%以上が好ましい。

[0038] 他の非フッ素系熱可塑性樹脂（ａ２）は、ＶｄＦ系樹脂（ａ１）の特徴である高い誘電率を損なわない範囲で混合できるが、（ａ１）／（ａ２）の比率（質量比）を３０／７０～１００／０、好ましくは７０／３０～１００／０とすることが好ましい。

[0039] （Ｂ）ゴム粒子

本発明において、ゴム粒子（Ｂ）はフィルムに機械的強度、特に伸びを与え、さらにゴム弾性などの性質を付与する役割をもっている。

[0040] そうした役割を果たすのに好適なゴム粒子のゴムとしては、限定的ではないが、アクリルゴム、ブタジエンゴム、シリコーンゴム、シリコンアクリル複合ゴム、天然ゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、スチレンーブタジエンゴム、イソプレンゴムなどのジエン系ゴム；ＶｄＦーテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）系ゴムなどのフッ素系ゴムなどが例示できる。

[0041] これらのうち比誘電率が高く、分散性が良好な点から、アクリルゴム、ブタジエンゴムおよびシリコーンゴムが好ましい。

[0042] また、これらのゴム粒子の表面をポリメタクリル酸メチル、およびアクリロニトリル／スチレン共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも１種で被覆した、いわゆるコアーシェルゴム粒子であってもよい。このコアーシェルゴム粒子を用いるときは、フッ化ビニリデン系樹脂との相溶性の点で優れている。

[0043] また、ゴム粒子は未架橋ゴム（生ゴム）粒子でもよいし、架橋されたゴム粒子でもよいが、耐溶剤性が良好な点から、架橋ゴム粒子が好ましい。ゴムの架橋は公知の定法に従って行えばよい。

[0044] ゴム粒子（Ｂ）の粒子径は、平均一次粒子径で０．１～２．０μｍ、さらには０．１５～１．５μｍ、特に０．２～１．０μｍ程度であることが、樹脂への分散性とフィルムの強度向上を両立させることができる点から好ましい。

[0045] ゴム粒子（Ｂ）の配合量は、熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１質量部以上、好ましくは５質量部以上、特に好ましくは１０質量部以上である。少なすぎるとフィルムの機械的強度、特に伸びの向上効果が小さくなる傾向にある。上限は３０質量部である。多くなりすぎると樹脂への分散性が不良となる傾向にある。好ましい上限は２０質量部である。

[0046] （Ｃ）高誘電性無機粒子

高誘電性無機粒子（Ｃ）は、熱可塑性樹脂（Ａ）を含むフィルムに、より

一層高い誘電率を付与することができる。

[0047] 高誘電性無機粒子（Ｃ）としては、高誘電性の無機粒子であれば特に制限されないが、つぎの（Ｃ１）～（Ｃ３）よりなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0048] （Ｃ１）式（Ｃ１）：

$M^{1}_{a1}N_{b1}O_{C1}$

（式中、M^{1}は２族金属元素；Ｎは４族金属元素；ａ１は０．９～１．１；ｂ１は０．９～１．１；ｃ１は２．８～３．２である；M^{1}とＮはそれぞれ複数であってもよい）で示される複合酸化物粒子。

[0049] ２族金属元素M^{1}としては、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａなどが、４族金属元素ＮとしてはＴｉ、Ｚｒなどが好ましく例示できる。

[0050] 具体的には、チタン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸カルシウム、ジルコン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸ストロンチウムなどが例示でき、特にチタン酸バリウムが比誘電率が高い点から好ましい。

[0051] （Ｃ２）式（Ｃ２）：

$M^{2}_{a2}M^{3}_{b2}O_{c2}$

（式中、M^{2}とM^{3}は異なり、M^{2}は周期表の２族金属元素、M^{3}は周期表の第５周期の金属元素；ａ２は０．９～１．１；ｂ２は０．９～１．１；ｃ２は２．８～３．２である）で示される複合酸化物粒子。

[0052] 複合酸化物（Ｃ２）としては、具体的には、スズ酸マグネシウム、スズ酸カルシウム、スズ酸ストロンチウム、スズ酸バリウム、アンチモン酸マグネシウム、アンチモン酸カルシウム、アンチモン酸ストロンチウム、アンチモン酸バリウム、ジルコン酸マグネシウム、ジルコン酸カルシウム、ジルコン酸ストロンチウム、ジルコン酸バリウム、インジウム酸マグネシウム、インジウム酸カルシウム、インジウム酸ストロンチウム、インジウム酸バリウムなどがあげられる。

[0053] （Ｃ３）周期表の２族金属元素および４族金属元素よりなる群から選ばれる

少なくとも３種の金属元素を含む複合酸化物粒子。

[0054] 複合酸化物（Ｃ３）において、周期表の２族金属元素の具体例としては、たとえばBe、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａなどがあげられ、周期表の４族金属元素の具体例としては、たとえば、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆなどがあげられる。

[0055] 周期表の２族金属元素と４族金属元素から選ばれる３種以上の好ましい組合せとしては、たとえば、Ｓｒ、Ｂａ、Ｔｉの組合せ、Ｓｒ、Ｔｉ、Ｚｒの組合せ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｒの組合せ、Ｂａ、Ｔｉ、Ｚｒの組合せ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｔｉ、Ｚｒの組合せ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｚｒの組合せ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｚｒの組合せ、Ｃａ、Ｂａ、Ｔｉの組合せ、Ｃａ、Ｂａ、Ｚｒの組合せ、Ｃａ、Ｂａ、Ｔｉ、Ｚｒの組合せ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｚｒの組合せ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｔｉ、Ｚｒの組合せ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｚｒの組合せ、Ｍｇ、Ｓｒ、Ｔｉ、Ｚｒの組合せ、Ｍｇ、Ｂａ、Ｔｉ、Ｚｒの組合せ、Ｍｇ、Ｂａ、Ｚｒの組合せなどがあげられる。

[0056] 複合酸化物（Ｃ３）としては、具体的には、チタン酸ジルコン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ジルコン酸マグネシウム、チタン酸ジルコン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウムなどがあげられる。

[0057] なお、これらの複合酸化物粒子に加えて、チタン酸ジルコン酸鉛、アンチモン酸鉛、チタン酸亜鉛、チタン酸鉛、酸化チタンなどの他の複合酸化物粒子を併用してもよい。

[0058] 高誘電性無機粒子（Ｃ）の粒子径は、平均粒子径で２μｍ以下、さらには１．２μｍ以下、特に０．０１～０．５μｍ程度であることが、フィルムの表面平滑性や均一分散性に優れる点から好ましい。

[0059] また、高誘電性無機粒子（Ｃ）は、その一部または全部が、比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）が１００以上の高誘電性無機粒子（ｃ１）の表面を比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）が１０以下の低誘電性化合物（ｃ２）で表面処理して得られる表面処理高誘電性無機粒子であってもよい。

[0060] 高誘電性無機粒子（ｃ１）としては、比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）が１

００以上の高誘電性の無機粒子であれば特に制限されない。好ましい比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）は５００以上、さらには１０００以上である。高誘電性無機粒子（ｃ１）の比誘電率に上限は特にないが、現状では３０００程度である。

[0061] 高誘電性無機粒子（ｃ１）としては、具体的には前記（Ｃ１）～（Ｃ３）よりなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0062] 高誘電性無機粒子（ｃ１）の粒子径は、平均粒子径で２μｍ以下、さらには１．２μｍ以下、特に０．０１～０．５μｍ程度であることが、フィルムの表面平滑性や均一分散性に優れる点から好ましい。

[0063] 低誘電性化合物（ｃ２）は、樹脂との相溶性、密着性を高め、絶縁性を向上させる役割を有しており、比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）が１０以下の低誘電性の化合物であれば特に制限されず、無機化合物でも、有機化合物でもよい。好ましい比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）としては誘電正接が低く良好な点から５以下、さらには４以下である。高温での誘電特性が良好な点から、さらには３以下が好ましい。低誘電性化合物（ｃ２）の比誘電率の下限は特にないが、通常２程度である。

[0064] また、高誘電性無機粒子（ｃ１）と低誘電性化合物（ｃ２）の比誘電率の差は、９０以上、また１００以上、さらには２００以上、特に３００以上であることが、高誘電性かつ低誘電正接を実現できる点から好ましい。

[0065] さらには、熱可塑性樹脂（Ａ）の比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）と低誘電性化合物の比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）との差は、１０以下、さらには５以下、特に３以下であることが、熱可塑性樹脂への高誘電性無機粒子の分散性が良好な点から好ましい。

[0066] 低誘電性化合物（ｃ２）の具体例としては、有機化合物、特につぎの（ｃ２ａ）～（ｃ２ｅ）よりなる群から選ばれる少なくとも１種の有機化合物が高誘電性かつ誘電正接が低い点から好ましい。

[0067] （ｃ２ａ）有機チタン化合物

有機チタン化合物としては、たとえば、アルコキシチタニウム、チタニウ

ムキレート、チタニウムアシレートなどのカップリング剤があげられ、とくに高誘電性無機粒子（ｃ１）との親和性が良好な点から、アルコキシチタニウム、チタニウムキレートが好ましい。

[0068] 具体例としては、テトライソプロピルチタネート、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコレート、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタン、ジイソプロポキシチタンジイソステアレート、テトライソプロピルビス（ジオクチルフォスファイト）チタネート、イソプロピルトリ（ｎ－アミノエチル－アミノエチル）チタネート、テトラ（２，２－ジアリルオキシメチル－１－ブチル）ビス（ジ－トリデシル）ホスファイトチタネートなどがあげられる。とくに高誘電性無機粒子（ｃ１）との親和性が良好な点からテトラ（２，２－ジアリルオキシメチル－１－ブチル）ビス（ジ－トリデシル）ホスファイトチタネートが好ましい。

[0069] （ｃ２ｂ）有機シラン化合物

有機シラン化合物としては、たとえば、高分子型、低分子型があり、また官能基の数の点からモノアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランなどのカップリング剤があげられ、とくに高誘電性無機粒子（ｃ１）との親和性が良好な点から低分子型のアルコキシシランが好ましい。

[0070] また、ビニルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メタクロキシシラン、メルカプトシランなども好適に使用できる。

[0071] （ｃ２ｃ）有機ジルコニウム化合物

有機ジルコニウム化合物としては、たとえば、アルコキシジルコニウム、ジルコニウムキレートなどのカップリング剤があげられる。

[0072] （ｃ２ｄ）有機アルミニウム化合物

有機アルミニウム化合物としては、たとえば、アルコキシアルミニウム、アルミニウムキレートなどのカップリング剤があげられる。

[0073] （ｃ２ｅ）有機リン化合物

有機リン化合物としては、亜リン酸エステル、リン酸エステル、リン酸キ

レートなどがあげられる。

[0074] これらのなかでも、高誘電性無機粒子（ｃ１）との親和性が良好な点から、アルコキシチタニウム、チタニウムキレートおよびアルコキシシランよりなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0075] 高誘電性無機粒子（ｃ１）の低誘電性化合物（ｃ２）による表面処理方法としては、たとえばつぎの方法が例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0076] （表面処理方法１）湿式処理法

高誘電性無機粒子（ｃ１）に水溶性有機溶剤を加え、高速撹拌機やホモジナイザーで撹拌しスラリーを調製する。この高誘電性無機粒子（ｃ１）のスラリーに低誘電性化合物（ｃ２）を必要に応じて水で希釈して添加し、高速撹拌機やホモジナイザーで撹拌する。ついでこのスラリーをそのまま、または加熱しながら撹拌する。得られた分散液をろ過し乾燥処理を行い、表面処理を施した高誘電性無機粒子（Ｃ）を製造する。乾燥後、凝集している場合は、ボールミル、ビーズミルなどで粉砕処理を行なえばよい。

[0077] （表面処理方法２）乾式処理法

高誘電性無機粒子（ｃ１）を乾式ミキサーや乾式ビーズミル、ヘンシェルミキサーなどの混合装置を用いて撹拌しながら、必要により溶剤で希釈した低誘電性化合物（ｃ２）を仕込み、撹拌を続けた後乾燥処理することにより表面処理を施した高誘電性無機粒子（Ｃ）を製造する。乾燥後、凝集している場合は、ボールミル、ビーズミルなどで粉砕処理を行なえばよい。

[0078] 低誘電性化合物（ｃ２）の量は、高誘電性無機粒子（ｃ１）１００質量部に対して０．１～２０質量部、さらには０．５～１０質量部、特に１～５質量部が好ましい。多くなりすぎると、過剰分の低誘電性化合物（ｃ２）が電気特性などに悪影響を与える場合があり、少なくなりすぎると、表面処理が施されていない高誘電性無機粒子（ｃ１）が残存する可能性が高くなる。

[0079] 表面処理された高誘電性無機粒子（Ｃ）は、高誘電性無機粒子（ｃ１）の表面の全部または一部が低誘電性化合物（ｃ２）で覆われている。

[0080] 高誘電性無機粒子（Ｃ）の配合量は、熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１０質量部以上、好ましくは３０質量部以上、特に好ましくは５０質量部以上、さらには１００質量部以上である。少なすぎるとフィルムの誘電率の向上効果が小さくなる。上限は３００質量部である。多くなりすぎるとフィルムとしての強度の点、表面荒れの点で問題が生じる。好ましい上限は２００質量部である。

[0081] （Ｄ）他の成分

高誘電性無機粒子（Ｃ）と熱可塑性樹脂（Ａ）との親和性を高めるために、親和性向上剤を配合してもよい。親和性向上剤は、高誘電性無機粒子（Ｃ）を熱可塑性樹脂（Ａ）に均一に分散させると共に、高誘電性無機粒子（Ｃ）と熱可塑性樹脂（Ａ）をフィルム中でしっかり結合させる役割を果たし、ボイドの発生を抑制し、誘電率を高めることができる。

[0082] 親和性向上剤としては、カップリング剤、界面活性剤またはエポキシ基含有化合物が有効である。

[0083] カップリング剤としては、たとえば、チタン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤などが例示できる。

[0084] チタン系カップリング剤としては、たとえば、モノアルコキシ型、キレート型、コーディネート型などがあげられ、とくに高誘電性無機粒子（Ｃ）との親和性が良好な点から、モノアルコキシ型、キレート型が好ましい。

[0085] シラン系カップリング剤としては、たとえば、高分子型、低分子型があり、また官能基の数の点からモノアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、ダイポーダルアルコキシシランなどがあげられ、とくに高誘電性無機粒子（Ｃ）との親和性が良好な点から低分子型のアルコキシシランが好ましい。

[0086] ジルコニウム系カップリング剤としては、たとえば、モノアルコキシジルコニウム、トリアルコキシジルコニウムなどがあげられる。

[0087] ジルコアルミネート系カップリング剤としては、たとえば、モノアルコキ

シジルコアルミネート、トリアルコキシジルコアルミネートなどがあげられる。

[0088] 界面活性剤としては、高分子型、低分子型があり、官能基の種類の点から非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤があり、これらが使用でき、熱安定性が良好な点から、高分子型の界面活性剤が好ましい。

[0089] 非イオン性界面活性剤としては、たとえば、ポリエーテル誘導体、ポリビニルピロリドン誘導体、アルコール誘導体などがあげられ、とくに、高誘電性無機粒子（Ｃ）との親和性が良好な点から、ポリエーテル誘導体が好ましい。

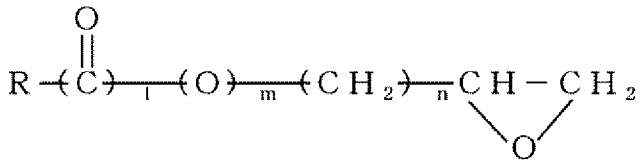
[0090] アニオン性界面活性剤としては、たとえば、スルホン酸やカルボン酸、およびそれらの塩を含有するポリマーなどがあげられ、とくに、熱可塑性樹脂（Ａ）との親和性が良好な点から、具体的にはアクリル酸誘導体系ポリマー、メタクリル酸誘導体系ポリマー、無水マレイン酸系共重合体が好ましい。

[0091] カチオン性界面活性剤としては、たとえば、アミン系化合物やイミダゾリンなどの含チッ素系複合環を有する化合物やそのハロゲン化塩があげられるが、熱可塑性樹脂（Ａ）への攻撃性が低い点から、含チッ素系複合環を有する化合物が好ましい。塩型としては、塩化アルキルトリメチルアンモニウムなどのハロゲンアニオンを含むアンモニウム塩があげられる。誘電率が高い点からハロゲンアニオンを含むアンモニウム塩が好ましい。

[0092] エポキシ基含有化合物としては、エポキシ化合物またはグリシジル化合物などがあげられ、低分子量化合物でも高分子量化合物でもよい。なかでも、熱可塑性樹脂（Ａ）との親和性がとくに良好な点から、エポキシ基を１個有する低分子量の化合物が好ましい。なお、カップリング剤に分類されるエポキシ基含有カップリング剤（たとえばエポキシシランなど）は、本発明ではエポキシ基含有化合物には含めず、カップリング剤に含める。

[0093] エポキシ基含有化合物の好ましい例としては、とくに熱可塑性樹脂（Ａ）との親和性に優れている点から、式：

[化1]

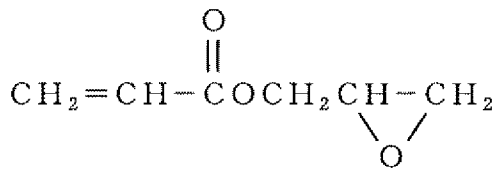


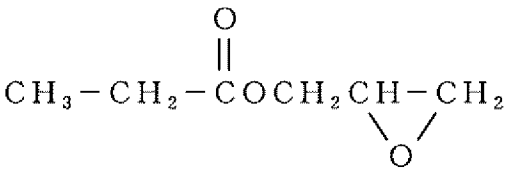
（式中、Ｒは水素原子、または酸素原子、チッ素原子もしくは炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい炭素数１～１０の１価の炭化水素基または置換基を有していてもよい芳香環；ｌは０または１；ｍは０または１；ｎは０～１０の整数）

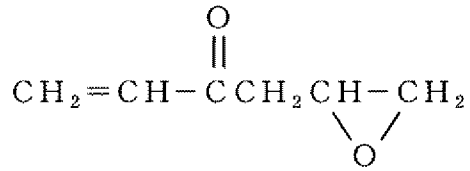
で示される化合物があげられる。

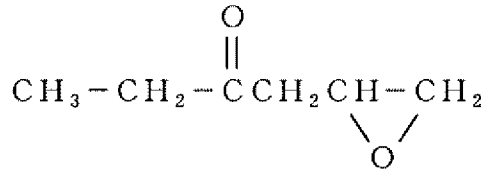
[0094] 具体例としては、

[化2]









などのケトン基やエステル基を有するものがあげられる。

[0095] 親和性向上剤は、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができるが、具体的には、その配合量は、高誘電性無機粒子（Ｃ）１００質量部に対して、０．０１～３０質量部が、さらには０．１～２５質量部が、とくには１～２０質量部が、均一に分散させることができ、得られるフィルムの誘電

率が高い点から好ましい。

[0096] さらに本発明において、任意成分として、他の補強用フィラーなどの添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲内で含ませてもよい。

[0097] 補強用フィラーとしては、たとえばシリカ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、チタン酸カリウム、ガラス、アルミナ、硼素化合物の粒子または繊維があげられる。

[0098] そのほか、可塑剤、レベリング剤、消泡剤などを本発明の効果を損なわない範囲で添加してもよい。

[0099] 本発明のフィルム形成組成物は、以上に説明した熱可塑性樹脂（Ａ）（必要に応じて以上説明した他の成分（Ｄ）などを含有していてもよい。以下同様）と高誘電性無機粒子（Ｃ）とゴム粒子（Ｂ）を混合することにより調製することができる。

[0100] フィルムは、従来公知の種々の公知の方法により形成することができるが、簡便さや得られるフィルムの均質性に優れる点からコーティング法（キャスト法）で製造することが有利である。

[0101] コーティング法では、熱可塑性樹脂（Ａ）に、高誘電性無機粒子（Ｃ）およびゴム粒子（Ｂ）、さらに必要に応じて他の添加剤（Ｄ）などを加えて溶剤に溶解または分散させたコーティング用組成物から、各種のコーティング法に従ってフィルムを作製する。

[0102] コーティング用溶剤としては、熱可塑性樹脂（Ａ）を溶解または均一に分散し得る任意の溶媒を使用できるが、特に、極性有機溶媒が好ましい。なかでも極性有機溶媒としては、たとえばケトン系溶剤、エステル系溶媒、カーボネート系溶媒、環状エーテル系溶媒、アミド系溶剤が好ましい。具体的には、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、アセトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド（

ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド等が好ましくあげられる。

[0103] コーティング方法としては、ナイフコーティング法、キャストコーティング法、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、ブレードコーティング法、ロッドコーティング法、エアドクタコーティング法、カーテンコーティング法、ファクンランコーティング法、キスコーティング法、スクリーンコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、押出コーティング法、電着コーティング法などが使用できるが、これらのうち操作性が容易な点、膜厚のバラツキが少ない点、生産性に優れる点からロールコーティング法、グラビアコーティング法、キャストコーティング法が好ましい。

[0104] コーティング法によれば、高濃度の均一な組成物が調製でき、コーティングが容易である点から、得られる高誘電性フィルムの膜厚を２０μｍ以下、好ましくは１５μｍ以下、さらには１０μｍ以下にすることができる。膜厚の下限は機械的強度の維持の点から約２μｍである。

[0105] かくして得られる本発明のフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムは、熱可塑性樹脂（Ａ）中に高誘電性無機粒子（Ｃ）と平均１次粒子径が０．１～２．０μｍのゴム粒子（Ｂ）が分散しているフィルムである。

[0106] 本発明のフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムには、さらに電気絶縁性を向上させるために、絶縁性樹脂塗膜層をフィルムの少なくとも片面に設けてもよい。

[0107] この絶縁性樹脂塗膜層は、高誘電性無機粒子を含有するフィルムコンデンサ用フィルムの課題である低い電気絶縁性を向上させると同時に耐電圧も向上させる。その理由は明らかではないが、電圧の分圧により相対的に膜厚が薄い方により電圧がかかる。つまり高い絶縁性を有する絶縁性樹脂の方に高電圧がかかり、フィルムへの電圧負荷が低減されるからと推定される。

[0108] 片面のみに設ける場合は、絶縁抵抗を向上させかつ高誘電率を維持する点で有利であり、両面に設ける場合はより電気絶縁性を向上させる点で有利である。

[0109] 絶縁性樹脂塗膜層を構成する絶縁性樹脂は、体積抵抗率１０^{13}Ω・ｃｍ以上、好ましくは１０^{14}Ω・ｃｍ以上、特に１０^{15}Ω・ｃｍ以上の非フッ素系の樹脂であることが、電気絶縁性と耐電圧の向上効果が優れる点から好ましい。上限は、できるだけ電気絶縁性が高い（体積抵抗率が大きい）方が好ましいことから、できるだけ大きいものが好ましい。

[0110] この点から、具体的には、たとえばセルロース系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン樹脂およびアクリル樹脂などがあげられる。具体例については、非フッ素系熱可塑性樹脂（ａ２）で前記したものがあげられる。

[0111] さらに、耐熱性が良好な点から、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリフェニレンオキシド（ＰＰＯ）、ポリエーテルケトン（ＰＥＫ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）など、そのほか絶縁性を高めるためにはポリカーボネート（ＰＣ）、シリコーン樹脂、ポリ酢酸ビニル、エポキシ樹脂、ポリサルホン（ＰＳＦ）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、ポリプロピレンオキシド、ポリアミド（ＰＡ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、ポリベンゾイミダゾール（ＰＢＩ）などもあげられる。

[0112] また別の観点から、溶剤可溶型の非フッ素系樹脂であることが、絶縁性樹脂層の形成が容易な点から好ましい。

[0113] 特に好ましい具体例は、たとえばセルロース系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン系樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも１種である。

[0114] 絶縁性樹脂層は、絶縁性樹脂のみで構成されていてもよいし、他の添加剤が含まれていてもよい。

[0115] 他の添加剤としては、たとえば可塑剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、チタン酸バリウムなどの無機酸化物、ゴム微粒子などが例示できる。その種類および配合量は、本発明の効果である絶縁性および耐電圧の向上効果を損なわない範囲で選定すればよい。

[0116] 本発明に用いる絶縁性樹脂層は、以上に説明した絶縁性樹脂（必要に応じて以上説明した他の添加剤などを含有する非フッ素系樹脂組成物も含めて言

う。以下同様）を用いて、従来公知の溶融押出法やコーティング法により、フィルム上に積層（形成）することができる。簡便さや得られる積層型フィルムが均質性に優れる点からコーティング法（キャスト法）で積層することが有利である。

[0117] コーティング法では、絶縁性樹脂に、必要に応じて他の添加剤を加えて溶剤に溶解または分散させたコーティング用組成物から、各種のコーティング法に従ってフィルムを作製する。

[0118] 絶縁性樹脂層の形成用溶剤としては、絶縁性樹脂を溶解し得る任意の溶媒を使用できるが、熱可塑性樹脂（Ａ）、特にＶｄＦ系樹脂に親和性を有する溶剤を用いるときは、密着性や耐久性に優れた絶縁性樹脂層を形成できる。

[0119] 好ましい溶剤としては、極性有機溶媒が好ましい。なかでも極性有機溶媒としては、たとえばケトン系溶剤、エステル系溶媒、カーボネート系溶媒、環状エーテル系溶媒、アミド系溶剤が好ましい。具体的には、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が好ましくあげられる。

[0120] コーティング方法としては、ナイフコーティング法、キャストコーティング法、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、ブレードコーティング法、ロッドコーティング法、エアドクタコーティング法、カーテンコーティング法、ファクンランコーティング法、キスコーティング法、スクリーンコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、押出コーティング法、電着コーティング法などが使用できるが、これらのうち操作性が容易な点、膜厚のバラツキが少ない点、生産性に優れる点からロールコーティング法、グラビアコーティング法、キャストコーティング法が好ましい。

[0121] 得られる絶縁性樹脂層の厚さは、良好な絶縁性および耐電圧の向上が得られる点から、０．５μｍ以上、好ましくは１μｍ以上、さらには２μｍ以上が好ましい。上限は、高誘電性を維持する点から、５μｍ、好ましくは３μｍである。

[0122] 本発明の高誘電性フィルムの少なくとも片面に電極層を積層することにより、フィルムコンデンサを作製することができる。

[0123] フィルムコンデンサの構造としては、たとえば、電極層と高誘電性フィルムが交互に積層された積層型（特開昭６３－１８１４１１号公報、特開平３－１８１１３号公報など）や、テープ状の高誘電性フィルムと電極層を巻き込んだ巻回型（高誘電性フィルム上に電極が連続して積層されていない特開昭６０－２６２４１４号公報などに開示されたものや、高誘電性フィルム上に電極が連続して積層されている特開平３－２８６５１４号公報などに開示されたものなど）などがあげられる。構造が単純で、製造も比較的容易な、高誘電性フィルム上に電極層が連続して積層されている巻回型フィルムコンデンサの場合は、一般的には片面に電極を積層した高誘電性フィルムを電極同士が接触しないように２枚重ねて巻き込んで、必要に応じて、巻き込んだ後に、ほぐれないように固定して製造される。

[0124] 電極層は、特に限定されないが、一般的に、アルミニウム、亜鉛、金、白金、銅などの導電性金属からなる層であって、金属箔として、または蒸着金属被膜として用いる。本発明においては、金属箔と蒸着金属被膜のいずれでも、また、両者を併用しても構わない。電極層を薄くでき、その結果、体積に対して容量を大きくでき、誘電体との密着性に優れ、また、厚さのバラつきが小さい点で、通常は、蒸着金属被膜が好ましい。蒸着金属被膜は、一層のものに限らず、たとえば、耐湿性を持たせるためにアルミニウム層にさらに半導体の酸化アルミニウム層を形成して電極層とする方法（たとえば特開平２－２５０３０６号公報など）など、必要に応じて積層にしてもよい。蒸着金属被膜の厚さも特に限定されないが、好ましくは１００～２，０００オングストローム、より好ましくは２００～１，０００オングストロームの範

囲とする。蒸着金属被膜の厚さがこの範囲である時に、コンデンサの容量や強度がバランスされ好適である。

[0125] 電極層として蒸着金属被膜を用いる場合、被膜の形成方法は特に限定されず、たとえば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを採用することができる。通常は、真空蒸着法が用いられる。

[0126] 真空蒸着法としては、たとえば成形品のバッチ方式と、長尺品で使用される半連続（セミコンテニアス）方式と連続（ａｉｒ　ｔｏ　ａｉｒ）方式などがあり、現在は、半連続方式が主力として行われている。半連続方式の金属蒸着法は、真空系の中で金属蒸着、巻き取りした後、真空系を大気系に戻し、蒸着されたフィルムを取り出す方法である。

[0127] 半連続方式については、具体的にはたとえば、特許第３６６４３４２号明細書に図１を参照して記載されている方法で行うことができる。

[0128] 高誘電性フィルム上に金属薄膜層を形成する場合、あらかじめ高誘電性フィルム表面に、コロナ処理、プラズマ処理など、接着性向上のための処理を施しておくこともできる。電極層として金属箔を用いる場合も、金属箔の厚さは特に限定されないが、通常は、０．１～１００μｍ、好ましくは１～５０μｍ、より好ましくは３～１５μｍの範囲である。

[0129] 固定方法は、特に限定されず、たとえば、樹脂で封止したり絶縁ケースなどに封入したりすることにより、固定と構造の保護とを同時に行えばよい。リード線の接続方法も限定されず、溶接、超音波圧接、熱圧接、粘着テープによる固定などが例示される。巻き込む前から電極にリード線を接続しておいてもよい。絶縁ケースに封入する場合など、必要に応じて、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で開口部などを封止して酸化劣化などを防止してもよい。

[0130] 本発明の高誘電性フィルムが絶縁性樹脂塗膜層を有する積層型の場合、電極層は絶縁性樹脂塗膜層上に設けてもよいし、他方の面に設けてもよい。

[0131] このようにして得られたフィルムコンデンサは、高誘電性、高絶縁性でかつ高耐電圧であって、機械的強度、特に伸びに優れたものである。

実施例

[0132] つぎに本発明を実施例などをあげて具体的に説明するが、本発明はかかる例のみに限定されるものではない。

[0133] なお、本明細書で使用している特性値は、つぎの方法で測定したものである。

[0134] （厚さ）

デジタル測長機（（株）仙台ニコン製のＭＦ－１００１）を用いて、基板に載せたフィルムを室温下にて測定する。絶縁性樹脂塗膜層を設ける場合の絶縁性樹脂塗膜層の厚さは、最終的な積層型フィルムの全厚を同様にして測定し、フィルムの厚さを引いた厚さとする。

[0135] （誘電損失および比誘電率）

複合フィルムを真空中で両面にアルミニウムを蒸着しサンプルとする。このサンプルをＬＣＲメーター（（株）エヌエフ回路設計ブロック製のＺＭ２３５３）にて、ドライエアー雰囲気下、室温（２０℃）および８０℃下で、周波数１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚでの静電容量と誘電正接を測定する。得られた各静電容量と誘電正接の測定値から比誘電率および誘電損失（％）を算出する。

[0136] （電気絶縁性）

デジタル超絶縁計/微小電流計にて、体積抵抗率（Ω・ｃｍ）をドライエアー雰囲気下、ＤＣ５００Ｖで測定する。

[0137] （耐電圧）

耐電圧・絶縁抵抗試験器（菊水電子工業（株）製のＴＯＳ９２０１）を用いて、基板に載せたフィルムをドライエアー雰囲気下にて測定する。昇圧速度は１００Ｖ／ｓで測定する。

[0138] （機械的強度）

引張試験機（ＯＲＩＥＮＴＥＣ（株）製のＲＴＣ－１２２５Ａ）を用いて、引張破断伸度（％）を測定する。

[0139] 実施例１

１Ｌセパラブルフラスコ中にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（キシダ化学（株）製）６４０質量部とポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）（ＡＲＫＥＭＡ社製のＫＡＹＮＡＲ７６１。比誘電率９．２（１ｋＨｚ、２０℃））１６０質量部を入れ、８０℃、３時間スリーワンモーターにて攪拌し、２０質量%濃度のＰＶｄＦ溶液を得た。このＰＶｄＦ溶液は透明の均一溶液であった。

[0140] 得られたＰＶｄＦ溶液２０質量部に、コアがアクリルゴムでシェルがポリメタクリル酸メチルであるゴム粒子（ローム・アンド・ハース・ジャパン（株）製のＥＸＬ２３１３。平均１次粒子径０．６μｍ。ゴム粒子Ｎｏ．１）０．８質量部、ＤＭＡｃ４質量部、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）（キシダ化学（株）製）１６質量部を加えた。この混合物に直径１ｍｍのジルコニアビーズを同質量加えて卓上遊星ボールミル（（有）Ｇｏｋｉｎ　Ｐｌａｎｅｔａｒｉｎｇ製のＰｌａｎｅｔ　Ｍ）に入れ、室温下、回転数６００ｒｐｍで１０分間分散処理を行った。分散処理後の混合物をステンレススチール製のメッシュ（真鍋工業（株）製の８０メッシュ）に通してジルコニアビーズを取り除いて、ゴム分散溶液を作製しフィルム形成組成物とした。この組成物をマイクログラビアコーターを用いて、離型処理を施した３８μｍ厚のＰＥＴフィルム上にキャストし、１５０℃の６ｍの乾燥炉、続いて１８０℃の６ｍの乾燥炉に通すことにより、ＰＥＴフィルム上に膜厚６．８μｍのキャストフィルムを形成した。ついで、ＰＥＴフィルムから剥離することにより、膜厚６．８μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0141] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表１に示す。

[0142] 実施例２

実施例１において、ゴム粒子としてコアがブタジエンゴムでシェルがポリメタクリル酸メチルであるゴム粒子（ローム・アンド・ハース・ジャパン（

株）製のＫＣＡ８０１Ｎ。平均１次粒子径０．２μｍ。ゴム粒子Ｎｏ．２）を用いたほかは同様にして膜厚７．０μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0143] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表１に示す。

[0144] 実施例３

実施例１において、ＰＶｄＦに代えてＶｄＦ／ＴＦＥ共重合体（ダイキン工業（株）製のＶＰ－５０。比誘電率８．４（１ｋＨｚ、２０℃））を用いたほかは同様にして膜厚７．１μｍのＶｄＦ系樹脂（ＶｄＦ／ＴＦＥ共重合体）のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0145] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表１に示す。

[0146] 比較例１

ゴム粒子を配合しなかったほかは実施例１と同様にして高誘電性フィルムを作製した。

[0147] 得られた比較用の高誘電性フィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表１に示す。

[0148]

[表1]

表 1

	実施例				比較例	
	1		2	3	1	
組成物(質量部)						
熱可塑性樹脂						
PVdF	100		100	—	100	
VdF／TFE	—		—	100	—	
ゴム粒子						
No. 1	20		—	20	—	
No. 2	—		20	—	—	
膜厚(μm)	6.8		7.0	7.1	7.0	
体積抵抗率(Ω・cm)						
(20℃)	1.5×10^{14}		1.5×10^{14}	7.5×10^{13}	1.2×10^{14}	
(80℃)	7.1×10^{13}		6.4×10^{13}	2.4×10^{13}	2.5×10^{13}	
耐電圧(V／μm)	570		550	500	500	
引張破断伸度(%)	82		75	110	50	
測定温度	(20℃)	(80℃)	(20℃) (80℃)	(20℃) (80℃)	(20℃)	(80℃)
比誘電率						
100Hz	7	10	7 9	9 10	11	14
1kHz	7	9	7 9	9 9	10	13
10kHz	7	8	7 8	8 9	10	11
誘電損失(%)						
100Hz	3.3	9.9	3.5 9.5	2.3 4.2	5.9	6.2
1kHz	1.8	10.1	2.0 9.7	1.9 3.0	3.1	9.2
10kHz	2.2	5.8	2.3 6.0	1.9 2.9	2.9	8.4

[0149] 表１から、ゴム粒子を配合することにより、ＶｄＦ系樹脂の単独使用に比して耐電圧、体積抵抗率、および伸びの向上が図れていることが分かる。

[0150] 実施例４

１Ｌセパラブルフラスコ中にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（キシダ化学（株）製）６４０質量部とポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）（ＡＲＫＥＭＡ社製のＫＡＹＮＡＲ７６１。比誘電率９．２（１ｋＨｚ、２０℃））１６０質量部を入れ、８０℃、３時間スリーワンモーターにて攪拌

し、２０質量%濃度のＰＶｄＦ溶液を得た。このＰＶｄＦ溶液は透明の均一溶液であった。

[0151] 別途、平均粒子１μｍのチタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム（日本化学工業（株）製のＢＣＴＺ。比誘電率１０００（１ｋＨｚ、２０℃））１８質量部をＤＭＡｃ９質量部、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）（キシダ化学（株）製）５質量部、上記２０質量%濃度のＰＶｄＦ溶液２質量部に加えた。この混合物に直径１ｍｍのジルコニアビーズを同質量加えて卓上遊星ボールミル（（有）Ｇｏｋｉｎ　Ｐｌａｎｅｔａｒｉｎｇ製のＰｌａｎｅｔＭ）に入れ、室温下、回転数８００ｒｐｍで５分間分散処理を行った。ついで、コアがアクリルゴムでシェルがポリメタクリル酸メチルであるゴム粒子No.１を２質量部添加し、さらに回転数８００ｒｐｍで１０分間分散処理を行った。分散処理後の混合物をステンレススチール製のメッシュ（真鍋工業（株）製の８０メッシュ）に通してジルコニアビーズを取り除いて、複合酸化物分散液とした。

[0152] この分散液３４質量部と上記ＰＶｄＦ溶液を５０質量部（ＰＶｄＦ１０質量部、ＤＭＡｃ４０質量部含有）、ＭＩＢＫを２６．７質量部混合し、フィルム形成組成物を調製した。

[0153] この組成物をマイクログラビアコーターを用いて、離型処理を施した３８μｍ厚のＰＥＴフィルム上にキャストし、１５０℃の６ｍの乾燥炉、続いて１８０℃の６ｍの乾燥炉に通すことにより、ＰＥＴフィルム上に膜厚７．７μｍのキャストフィルムが形成された積層フィルムを得た。ついで、ＰＥＴフィルムから剥離することにより、膜厚７．７μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0154] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表２に示す。

[0155] 実施例５

実施例４において、ゴム粒子としてコアがブタジエンゴムでシェルがポリ

メタクリル酸メチルであるゴム粒子Ｎｏ．２を用いたほかは同様にして膜厚８．０μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0156] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表２に示す。

[0157] 実施例６

実施例４において、ゴム粒子としてコアがシリコンアクリル複合ゴムでシェルがアクリロニトリル／スチレン共重合体（三菱レイヨン（株）製のＳＸ－００５。平均１次粒子径０．２μｍ。ゴム粒子Ｎｏ．３）を用いたほかは同様にして膜厚７．３μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0158] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表２に示す。

[0159] 実施例７

実施例４において、ゴム粒子としてコアがアクリルゴムでシェルがポリメタクリル酸メチルであるゴム粒子（ローム・アンド・ハース・ジャパン（株）製のＥＸ２３１５。平均１次粒子径０．３μｍ。ゴム粒子Ｎｏ．４）を用いたほかは同様にして膜厚７．１μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0160] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表２に示す。

[0161] 実施例８

実施例４において、ゴム粒子としてコアがブタジエンゴムでシェルがポリメタクリル酸メチルであるゴム粒子Ｎｏ．５（三菱レイヨン（株）製のＫＷ４４２６。平均１次粒子径０．５～１．０μｍ）を用いたほかは同様にして膜厚７．３μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0162] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表２に示す。

[0163] 比較例２

ゴム粒子を配合しなかったほかは実施例４と同様にして高誘電性フィルムを作製した。

[0164] 得られた比較用の高誘電性フィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表２に示す。

[0165]

[表2]

表 2

	実施例							比較例	
	4		5	6	7		8	2	
組成物(質量部)									
熱可塑性樹脂									
PVdF	100		100	100	100		100	100	
高誘電性無機粒子									
チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム	175		175	175	175		175	175	
ゴム粒子									
No. 1	20		—	—	—		—	5	
No. 2	—		20	—	—		—	—	
No. 3	—		—	20	—		—	—	
No. 4	—		—	—	20		—	—	
No. 5									
膜厚(μm)	7.7		8.0	7.3	7.1		7.3	6.3	
体積抵抗率(Ω・cm)									
(20℃)	5.5×10^{14}		3.6×10^{14}	5.5×10^{14}	3.1×10^{14}		4.3×10^{14}	1.0×10^{14}	
(80℃)	2.3×10^{14}		1.4×10^{14}	1.9×10^{14}	1.1×10^{14}		1.0×10^{14}	3.0×10^{13}	
耐電圧(V／μm)	250		220	220	240		230	200	
引張破断伸度(%)	41		29	37	34		42	22	
測定温度	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)
比誘電率												
100Hz	28	37	29	37	26	34	30	37	27	35	39	50
1kHz	27	32	28	32	25	29	29	33	26	32	37	43
10kHz	26	28	27	28	24	26	28	29	26	31	36	38
誘電損失(%)												
100Hz	5.5	7.8	4.5	8.0	4.7	7.9	4.3	7.5	3.1	6.0	5.2	7.4
1kHz	2.9	10.8	2.1	10.6	2.4	10.4	2.4	9.5	2.0	4.1	2.5	10.0
10kHz	2.4	7.4	1.8	6.2	1.9	6.3	2.0	5.7	2.1	4.5	2.0	7.1

[0166] 表２から、高誘電性無機粒子を配合した場合でも、さらにゴム粒子を配合することにより、耐電圧、体積抵抗率、および伸びの向上が図れていること

が分かる。

[0167] 実施例９

実施例４において、ゴムＮｏ．１の添加量を０．２質量部（ＰＶｄＦ１００質量部に対して５質量部）にしたほかは同様にして膜厚６．９μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0168] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表３に示す。

[0169] 実施例１０

実施例４において、ゴムＮｏ．１の添加量を１．０質量部（ＰＶｄＦ１００質量部に対して１０質量部）にしたほかは同様にして膜厚８．６μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0170] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表３に示す。

[0171] 実施例１１

実施例４において、チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウムの添加量を５．１質量部（ＰＶｄＦ１００質量部に対して５０質量部）にしたほかは同様にして膜厚６．６μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0172] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表３に示す。

[0173] 実施例１２

実施例４において、チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウムの添加量を２５．７質量部（ＰＶｄＦ１００質量部に対して２５０質量部）にしたほかは同様にして膜厚７．２μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0174] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表３に示す。

[0175] 実施例１３

実施例４において、ＰＶｄＦに代えてＶｄＦ／ＴＦＥ共重合体（ダイキン工業（株）製のＶＰ－５０。比誘電率８．４（１ｋＨｚ、２０℃））を使用したほかは同様にして膜厚７．５μｍのＶｄＦ系樹脂（ＶｄＦ／ＴＦＥ共重合体）のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0176] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表３に示す。

[0177]

[表3]

表 3

	実施例													
	9		10		11		12		13					
組成物(質量部)														
熱可塑性樹脂														
PVdF	100		100		100		100		—					
VdF／TFE	—		—		—		—		100					
高誘電性無機粒子														
チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム	175		175		50		250		175					
ゴム粒子														
No. 1	5		10		20		20		20					
膜厚(μm)	6. 9		8. 6		6. 6		7. 2		7. 5					
体積抵抗率(Ω・cm)														
(20℃)	2.3×10^{14}		2.3×10^{14}		1.4×10^{14}		4.5×10^{14}		8.1×10^{13}					
(80℃)	8.5×10^{13}		9.1×10^{13}		9.3×10^{13}		3.0×10^{14}		1.8×10^{13}					
耐電圧(V／μm)	240		230		270		230		210					
引張破断伸度(%)	25		34		45		28		32					
測定温度	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)				
比誘電率														
100Hz	35	44	32	41	13	15	35	45	29	33				
1kHz	32	38	31	35	13	14	34	41	28	31				
10kHz	32	34	30	31	13	14	32	36	28	29				
誘電損失(%)														
100Hz	4. 3	9. 0	3. 8	9. 9	4. 4	8. 6	4. 5	7. 5	2. 6	4. 3				
1kHz	2. 3	9. 9	2. 1	10. 1	2. 5	10. 3	2. 6	9. 5	2. 1	4. 2				
10kHz	2. 2	6. 5	2. 1	5. 2	2. 4	6. 2	2. 5	6. 2	2. 0	3. 1				

[0178] 表３から、ゴム粒子の配合量が多い方が、伸びの向上が図れていることが

分かる。また高誘電性無機粒子の配合量を増加した場合でも（実施例１２）、必要な耐電圧、電気絶縁性と伸びが確保されていることが分かる。

[0179] 実施例１４

３Ｌセパラブルフラスコ中にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（キシダ化学（株）製）６４０質量部と酢酸セルロース（ＡＣ）（ダイセル化学工業（株）製のＬ－２０）１６０質量部を入れ、８０℃、３時間メカニカルスターラーにて攪拌し、２０質量%濃度のＡＣ溶液を得た。

[0180] ＰＶｄＦ溶液に代えてこのＡＣ溶液を用いたほかは実施例４と同様にして複合酸化物分散液、さらにはフィルム形成組成物を調製した。

[0181] この組成物をマイクログラビアコーターを用いて、離型処理を施した３８μｍ厚のＰＥＴフィルム上にキャストし、１５０℃の６ｍの乾燥炉、続いて１８０℃の６ｍの乾燥炉に通すことにより、ＰＥＴフィルム上に膜厚７．８μｍのキャストフィルムが形成された積層フィルムを得た。ついで、ＰＥＴフィルムから剥離することにより、膜厚７．８μｍのＡＣ樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0182] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表４に示す。

[0183] 実施例１５

３Ｌセパラブルフラスコ中にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）（キシダ化学（株）製）６４０質量部とポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）（キシダ化学（株）製）１６０質量部を入れ、８０℃、３時間メカニカルスターラーにて攪拌し、２０質量%濃度のＰＭＭＡ溶液を得た。

[0184] ＡＣ溶液に代えてこのＰＭＭＡ溶液を用いたほかは実施例１４と同様にして複合酸化物分散液、さらにはフィルム形成組成物を調製した。

[0185] この組成物をマイクログラビアコーターを用いて、離型処理を施した３８μｍ厚のＰＥＴフィルム上にキャストし、１３０℃の１２ｍの乾燥炉に通すことにより、ＰＥＴフィルム上に膜厚７．６μｍのキャストフィルムが形成

された積層フィルムを得た。ついで、ＰＥＴフィルムから剥離することにより、膜厚７．６μｍのＰＭＭＡ樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0186] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表４に示す。

[0187] 実施例１６

実施例１４において、ＡＣ溶液に代えて、ＰＶｄＦ溶液４５質量部（ＰＶｄＦ９質量部、ＤＭＡｃ３６質量部含有）およびＡＣ溶液５質量部（ＡＣ１質量部、ＤＭＡｃ４質量部含有）を併用したほかは同様にして、膜厚７．５μｍのＰＶｄＦ／ＡＣのブレンドのフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0188] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表４に示す。

[0189] 実施例１７

実施例４において、高誘電性無機粒子としてチタン酸ストロンチウム（堺化学工業（株）製のＳＴ－０３。平均粒子径０．３μｍ）を用いたほかは同様にして膜厚７．５μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0190] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表４に示す。

[0191] 実施例１８

実施例４において、高誘電性無機粒子としてジルコン酸ストロンチウム（高純度化学（株）製。平均粒子径１μｍ）を用いたほかは同様にして膜厚７．０μｍのＶｄＦ系樹脂のフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0192] 得られたフィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、引張破断伸度、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での

誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表４に示す。

[0193] [表4]

表 4

	実施例					
	14	15	16	17	18	
組成物(質量部)						
熱可塑性樹脂						
PVdF	—	—	90	100	100	
VdF／TFE	—	—	—	—	—	
AC	100	—	10	—	—	
PMMA	—	100	—	—	—	
高誘電性無機粒子						
チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム	175	175	175	—	—	
チタン酸ストロンチウム	—	—	—	175	—	
ジルコン酸ストロンチウム	—	—	—	—	175	
ゴム粒子						
No. 1	20	20	20	20	20	
膜厚(μm)	7.8	7.6	7.5	7.5	7.0	
体積抵抗率(Ω・cm)						
(20℃)	3.4×10^{14}	1.5×10^{14}	5.6×10^{14}	4.5×10^{14}	1.4×10^{14}	
(80℃)	1.7×10^{14}	1.1×10^{14}	2.6×10^{14}	1.0×10^{14}	7.1×10^{13}	
耐電圧(V／μm)	280	180	240	250	240	
引張破断伸度(%)	15	15	30	40	40	
測定温度	(20℃) (80℃)	(20℃) (80℃)	(20℃) (80℃)	(20℃) (80℃)	(20℃) (80℃)	
比誘電率						
100Hz	11 10	10 11	25 35	18 27	15 19	
1kHz	10 9	9 9	24 30	17 23	14 18	
10kHz	10 9	9 8	23 27	16 19	14 18	
誘電損失(%)						
100Hz	2.7 2.5	4.7 4.3	4.9 7.1	4.5 6.8	4.4 6.3	
1kHz	2.6 2.1	4.1 4.1	2.6 9.2	1.9 8.8	2.3 8.9	
10kHz	3.1 2.6	6.8 8.8	2.3 6.7	1.8 6.3	2.2 6.0	

[0194] 表４から、熱可塑性樹脂として酢酸セルロース（ＡＣ）を用いた場合（実施例１４）、メチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）を用いた場合（実施例１５）、さらにはＰＶｄＦとＡＣをブレンドして併用した場合（実施例１６）でも必要な耐電圧と電気絶縁性が確保されており、高誘電性無機粒子をチタン

酸ストロンチウムに変更した場合（実施例１７）およびジルコン酸ストロンチウムに変更した場合（実施例１８）でも耐電圧と電気絶縁性と伸びに大きな変化はないことが分かる。

[0195] 実施例１９

実施例４で得られた高誘電性フィルムの片面に１５質量%濃度のポリエステル溶液からなるコーティング用組成物をバーコーターで塗布し、１８０℃で３分間熱風乾燥して絶縁性樹脂層を形成し、積層型高誘電性フィルムを作製した。絶縁性樹脂層の厚さは、１．１μｍであった。

[0196] 得られた積層型高誘電性フィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表５に示す。

[0197] 実施例２０

平均粒子径１．０μｍのチタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム（日本化学工業（株）製のＢＣＴＺ）１００質量部を純水１００質量部に加え撹拌し、スラリーを調製した。

[0198] このスラリーに低誘電性化合物であるテトラメトキシシラン（比誘電率３（１ｋＨｚ、２０℃））１質量部をＤＭＡｃに溶解した溶液（濃度１質量%）を加え、さらに直径１ｍｍのジルコニアビーズを同質量加えて卓上遊星ボールミルに入れ、室温下、回転数８００ｒｐｍで１５分間分散処理を行い、表面処理高誘電性無機粒子のスラリーを調製した。このスラリーをステンレススチール製のメッシュに通してジルコニアビーズを取り除いた後、真空乾燥機にて１００℃で乾燥することで表面処理高誘電性無機粒子を得た。

[0199] 実施例４において、高誘電性無機粒子として上記の表面処理高誘電性無機粒子を用いたほかは同様にして膜厚７．２μｍのフィルムコンデンサ用フィルムを得た。

[0200] 得られた積層型高誘電性フィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表５に示す。

[0201] 実施例２１

実施例２０で得られた高誘電性フィルムの片面に１５質量%濃度のポリエステル溶液からなるコーティング用組成物をバーコーターで塗布し、１８０℃で３分間熱風乾燥して絶縁性樹脂層を形成し、積層型高誘電性フィルムを作製した。絶縁性樹脂層の厚さは、１．３μｍであった。

[0202] 得られた積層型高誘電性フィルムについて、体積抵抗率、耐電圧、２０℃および８０℃における各周波数（１００Ｈｚ、１ｋＨｚ、１０ｋＨｚ）での誘電損失および比誘電率を算出した。結果を表５に示す。

[0203] [表5]

表 5

	実施例					
	19		20		21	
組成物(質量部)						
熱可塑性樹脂						
PVdF	100		100		100	
高誘電性無機粒子						
チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム	175		175		175	
低誘電性無機化合物						
テトラメトキシシラン	—		2		2	
ゴム粒子						
No. 1	20		20		20	
膜厚(μm)	8. 8		7. 2		8. 5	
電気絶縁層(μm)	1. 1		—		1. 3	
体積抵抗率(Ω・cm)						
(20℃)	4.2×10^{15}		5.8×10^{14}		4.4×10^{15}	
(80℃)	3.3×10^{14}		3.0×10^{14}		3.2×10^{14}	
耐電圧(V／μm)	300		260		300	
引張破断伸度(%)	45		39		46	
測定温度	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)	(20℃)	(80℃)
比誘電率						
100Hz	15	17	26	34	14	15
1kHz	14	17	26	30	13	15
10kHz	14	16	25	27	13	14
誘電損失(%)						
100Hz	2. 0	3. 4	5. 2	7. 3	2. 0	3. 2
1kHz	1. 8	3. 2	2. 7	9. 8	1. 8	3. 1
10kHz	1. 7	2. 9	2. 3	7. 1	1. 7	2. 7

[0204] 表５から、電気絶縁層をさらに設けた場合（実施例１９、２１）は高い電気絶縁性に加えて耐電圧が大きく向上しており、また、高誘電性無機粒子を低誘電性化合物で表面処理した場合（実施例２０、２１）は電気絶縁性が向上していることが分かる。

[0205] 実施例２２（フィルムコンデンサの作製）

実施例４で製造した高誘電性フィルムの両面に、真空蒸着装置（（株）真空デバイス製のＶＥ－２０３０）により３Ω／□を目標にしてアルミニウムを蒸着して電極を形成した。これらのアルミニウム電極に電圧印加用のリード線を取り付け、スタンプ型（簡易評価用）のフィルムコンデンサを作製した。

請求の範囲

[請求項1] 熱可塑性樹脂（Ａ）中にゴム粒子（Ｂ）が分散しているフィルムコンデンサ用高誘電性フィルム。

[請求項2] 熱可塑性樹脂（Ａ）が、フッ化ビニリデン系樹脂を含む請求項１記載のフィルム。

[請求項3] ゴム粒子（Ｂ）が、アクリルゴム、ブタジエンゴムおよびシリコーンゴムよりなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１または２記載のフィルム。

[請求項4] ゴム粒子（Ｂ）の表面がポリメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリル／スチレン共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも１種で被覆されている請求項１～３のいずれかに記載のフィルム。

[請求項5] ゴム粒子（Ｂ）の平均１次粒子径が０．１～２．０μｍである請求項１～４記載のフィルム。

[請求項6] 熱可塑性樹脂（Ａ）がフッ化ビニリデン系樹脂であり、ゴム粒子（Ｂ）がアクリルゴム、ブタジエンゴムおよびシリコーンゴムよりなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１～５のいずれかに記載のフィルム。

[請求項7] 熱可塑性樹脂（Ａ）がフッ化ビニリデン系樹脂であり、ゴム粒子（Ｂ）がポリメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリル／スチレン共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも１種で表面が被覆されているゴム粒子である請求項１～６のいずれかに記載のフィルム。

[請求項8] 熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対し、ゴム粒子（Ｂ）を１～３０質量部含む請求項１～７のいずれかに記載のフィルム。

[請求項9] 熱可塑性樹脂（Ａ）中にゴム粒子（Ｂ）と高誘電性無機粒子（Ｃ）が分散している請求項１～８のいずれかに記載のフィルム。

[請求項10] 高誘電性無機粒子（Ｃ）が、

（Ｃ１）式（Ｃ１）：

$M^{1}_{a1}N_{b1}O_{c1}$

（式中、M^1は２族金属元素；Ｎは４族金属元素；ａ１は０．９～１．１；ｂ１は０．９～１．１；ｃ１は２．８～３．２である；M^1とＮはそれぞれ複数であってもよい）で示される複合酸化物粒子、

（Ｃ２）式（Ｃ２）：

$M^2_{a2}M^3_{b2}O_{c2}$

（式中、M^2とM^3は異なり、M^2は周期表の２族金属元素、M^3は周期表の第５周期の金属元素；ａ２は０．９～１．１；ｂ２は０．９～１．１；ｃ２は２．８～３．２である）

で示される複合酸化物粒子、および

（Ｃ３）周期表の２族金属元素および４族金属元素よりなる群から選ばれる少なくとも３種の金属元素を含む複合酸化物粒子

よりなる群から選ばれた少なくとも１種である請求項９記載のフィルム。

[請求項11] 熱可塑性樹脂（Ａ）１００質量部に対し、ゴム粒子（Ｂ）を１～３０質量部、および高誘電性無機粒子（Ｃ）を１０～３００質量部含む請求項８または９記載のフィルム。

[請求項12] 高誘電性無機粒子（Ｃ）の一部または全部が、比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）が１００以上の高誘電性無機粒子（ｃ１）の表面を比誘電率（２０℃、１ｋＨｚ）が１０以下の低誘電性化合物（ｃ２）で表面処理して得られる表面処理高誘電性無機粒子である請求項８～１０のいずれかに記載のフィルム。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれかに記載のフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムの少なくとも片面に絶縁性樹脂層が設けられてなる積層型のフィルムコンデンサ用高誘電性フィルム。

[請求項14] 請求項１～１３のいずれかに記載のフィルムコンデンサ用高誘電性フィルムの少なくとも片面に電極層が設けられてなるフィルムコンデンサ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/071234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G4/18(2006.01)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)
H01G4/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X Y A	JP 01-204959 A (Toray Industries, Inc.), 17 August 1989 (17.08.1989), claims; page 1, right column (Family: none)	1,3,5,8 2,6,9-14 4,7
Y	WO 2007/088924 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims 1, 9; paragraphs [0058], [0074] & US 2009/0306264 A	1-14
Y	JP 2008-291152 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims 1, 3, 4, 6; paragraphs [0025], [0030], [0044] (Family: none)	1-14

☐ 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 16 March, 2010 (16.03.10)	Date of mailing of the international search report 23 March, 2010 (23.03.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０７１２３４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G4/18(2006.01)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.　H01G4/18

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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
X Y A	JP 01-204959 A（東レ株式会社）1989.08.17, 特許請求の範囲,第１頁右欄 （ファミリーなし）	１，３，５，８ ２，６， ９－１４ ４，７
Y	WO 2007/088924 A1（ダイキン工業株式会社）2007.08.09, 請求項１，９,段落【００５８】,【００７４】 & US 2009/0306264 A	１－１４

☑　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 １６．０３．２０１０	国際調査報告の発送日 ２３．０３．２０１０
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）　５Ｒ　３６６２ 小池　秀介 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５６５

Ｃ（続き）．　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
Ｙ	JP 2008-291152 A（日立化成工業株式会社）2008.12.04, 請求項１，３，４，６，段落【００２５】，【００３０】，【００４４】 (ファミリーなし)	１－１４