

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4877439号  
(P4877439)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月9日(2011.12.9)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B 2 8 B 1/30 (2006.01)</b>	B 2 8 B 1/30 1 O 1
<b>B 3 2 B 27/00 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/00 L
<b>B 3 2 B 27/36 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/00 1 O 1
<b>C 0 8 J 7/04 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/36
<b>C 0 8 L 67/00 (2006.01)</b>	C 0 8 J 7/04 C F D Z
請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2000-397819 (P2000-397819)	(73) 特許権者	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成12年12月27日(2000.12.27)	(74) 代理人	100102211 弁理士 森 治
(65) 公開番号	特開2002-192510 (P2002-192510A)	(72) 発明者	久保 義正 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 フィルム開発研究所 堅田フィルムセンター内
(43) 公開日	平成14年7月10日(2002.7.10)	(72) 発明者	星尾 淳 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 フィルム開発研究所 堅田フィルムセンター内
審査請求日	平成19年11月12日(2007.11.12)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 セラミックシート付き成形用キャリアフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に硬化型シリコンからなる離型層を設け、該離型層表面にセラミックシートを積層したセラミックシート付き成形用キャリアフィルムであって、離型層側表面に積層されるセラミックシートのダイナミック硬度DH(A)と離型層のダイナミック硬度DH(B)との差が下記式(1)の範囲であり、離型層のダイナミック硬度DH(B)が下記式(2)で示される範囲であることを特徴とするセラミックシート付き成形用キャリアフィルム。

$$|DH(A) - DH(B)| \leq 20 \text{ (gf / } \mu\text{m}^2\text{)} \quad \dots (1)$$

$$DH(B) \leq 40 \text{ (gf / } \mu\text{m}^2\text{)} \quad \dots (2)$$

10

【請求項2】

前記セラミックシートの厚みが1~5μmであることを特徴とする請求項1記載のセラミックシート付き成形用キャリアフィルム。

【請求項3】

ポリエステルフィルムがポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルム又はポリテトラメチレンテレフタレートフィルムであることを特徴とする請求項1又は2記載のセラミックシート付き成形用キャリアフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、セラミックシート付き成形用キャリアフィルムに関し、詳しくは、セラミックシートをキャリアフィルムから剥離する際、軽剥離で剥離不良がおこらない、薄層セラミックシート製造の際に用いるのに好適なセラミックシート付き成形用キャリアフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話、パーソナルコンピューターなどの電子機器は軽量、小型化の波が一層高くなりつつある。それにより、使用される電子部品も小型、大容量化が進みつつあり、その開発競争も激しくなっている。その中でもコンデンサー、特に積層セラミックコンデンサーの技術進歩は驚異的である。これは、誘電体層、導電体層の薄層化、多層化の技術により、従来のコンデンサーでは得られなかった小型、大容量化に適した積層セラミックコンデンサーが開発されたことによる。このため、他のコンデンサーからの置き換えによる需要も予想され、さらに、今後他の用途への拡大も大きい。

10

【0003】

一般に、積層セラミックコンデンサーに使用されるセラミック焼成シートはキャリアフィルム上にセラミック泥しょう（泥漿）を一定厚みに塗布、乾燥し、その後、キャリアフィルムから剥離してセラミックシートを得、かかるセラミックシートを焼成することにより得ることができる。

【0004】

上記の方法でセラミックシートを製造するのに用いるキャリアフィルムは、セラミックシートの剥離をスムーズに行うために、一般に離型処理がされているのが通常である。そして、コンデンサーが小型化、大容量化することにより、より厚みの薄いセラミック焼成シートを多積層する必要があるため、その原材料となるセラミックシートの厚みを薄く成形する必要がある。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

市場で求められるセラミック焼成シートが薄層化するとその原材料となるセラミックシートも薄くなるから、キャリアシートにコートするときのセラミック泥しょうのバインダー比率を低くするため、セラミックシートの剥離に大きな力を要する傾向にあり、そのため、剥離不良や破れが発生する。また、セラミック泥しょうを塗布、乾燥後にこれまでの様にセラミックシート成形用キャリアフィルムの収縮に合わせてセラミックシートが収縮せず、両者にずれが生じる。よって、セラミックシート乾燥後にセラミックシート成形用キャリアフィルム側の収縮が大きいいため、カールしたり、収縮に耐えられず、セラミックシートが浮き上がったたりするような問題がおこる。

30

【0006】

このことから、キャリアフィルムの離型性は軽剥離のものが好まれるようになった。また、セラミックシートを薄層化することにより、セラミックシートを剥離した場合にキャリアフィルムの離型層表面の凹凸の影響によりセラミック剥離面に凹凸が転写するため、離型層の表面凹凸は小さいものが求められていた。

【0007】

しかし、離型層の表面凹凸が小さいと使用前のキャリアフィルムをロール状で保管した場合、密着ブロッキングがおこり、セラミック塗布の巻き出しと滑り性が悪く、フィルムが部分的にハンチングする。そのため、離型層表面に擦り傷が発生したり、ハンチングによる振動でセラミックシート厚み変動したりする、という問題点があった。

40

【0008】

本発明は、上記従来のセラミックシート成形用キャリアフィルムの有する問題点を解決し、セラミックシート成形用キャリアフィルムにおいて、セラミックシート成形用キャリアフィルムをロール状又は平板状で積層して保存するときに互いに密着ブロッキングすることがなく、セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層から剥離するときのセラミックシートの剥離性が優れ、かつ、離型層から剥離した後のセラミックシートの剥離面

50

の平滑性が優れているセラミックシート付き成形用キャリアフィルムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のセラミックシート付き成形用キャリアフィルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に硬化型シリコンからなる離型層を設け、該離型層表面にセラミックシートを積層したセラミックシート付き成形用キャリアフィルムであって、離型層側表面に積層されるセラミックシートのダイナミック硬度DH(A)と離型層のダイナミック硬度DH(B)との差が下記式(1)の範囲であり、離型層のダイナミック硬度DH(B)が下記式(2)で示される範囲であることを特徴とする。

$$|DH(A) - DH(B)| \leq 20 \text{ (gf/}\mu\text{m}^2\text{)} \quad \dots (1)$$

$$DH(B) \leq 40 \text{ (gf/}\mu\text{m}^2\text{)} \quad \dots (2)$$

【0010】

上記の構成からなる本発明のセラミックシート付き成形用キャリアフィルムは、セラミックシート成形用キャリアフィルムをロール状又は平板状で積層して保存するときに互いに密着ブロッキングすることがなく、セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層から剥離するときのセラミックシートの剥離性が優れ、かつ、離型層から剥離した後のセラミックシートの剥離面の平滑性が優れている。

【0011】

この場合、セラミックシートの厚みを1～5μmとすることができる。

【0012】

また、この場合、ポリエステルフィルムをポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルム又はポリテトラメチレンテレフタレートフィルムとすることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のセラミックシート付き成形用キャリアフィルムの実施の形態を説明する。

【0014】

本発明は、ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に硬化型シリコンを主たる構成成分とする離型層を設け、離型層表面のダイナミック硬度が大であって、かつ、離型層のダイナミック硬度と離型層表面に積層されるセラミックシートのダイナミック硬度との差が特定の範囲にあるセラミックシート成形用キャリアフィルムが、セラミックシート成形用キャリアフィルムをロール状又は平板状で積層して保存するときに互いに密着ブロッキングすることがなく、セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層から剥離するときのセラミックシートの剥離性が優れ、かつ、離型層から剥離した後のセラミックシートの剥離面の平滑性が優れていることを見出したものである。この場合、薄層、特に厚さ1～5μmのセラミックシートを製造するときは、剥離時にセラミックシートの破れや剥離不良を低下させることができ、歩留まりを向上させることができる。

【0015】

本発明においてはセラミックシート成形用キャリアフィルムのベースフィルムとしてポリエステルフィルムを用いる。特に、機械的強度が優れるなどの理由で二軸延伸ポリエステルフィルムが好ましく、ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、芳香族二塩基成分、例えば、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などとジオール成分、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコールなどからなる結晶性の線状飽和ポリエステルであることが好ましく、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、ポリテトラメチレンテレフタレートなどを例示することができる。上記ポリエステルには、フィルムの取り扱い性や滑り性をよくするために、有機や無機の微粒子を配合することができる。特に、平均粒径が0.01～10μmの微粒子を0.005～5重量%の割合で含有させることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0016】

本発明において用いる上記ポリエステルフィルムは、従来から知られている方法で製造することができる。例えば、溶融ポリエステルを押し出し機にて溶融フィルム状に押し出し、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ることができ、該未延伸フィルムを縦方向あるいは横方向に一軸延伸することにより一軸延伸フィルムを得ることができる。また二軸延伸フィルムは縦方向又は横方向に延伸された一軸延伸フィルムを横方向又は縦方向に逐次二軸延伸する方法、ある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できる。上記の延伸温度はポリエステルの二次転移点(T<sub>g</sub>)以上とすることが好ましい。また、二軸延伸フィルムの場合は各々の方向に1.1~8倍、特に2~6倍の延伸倍率とすることが好ましい。ポリエステルフィルムの厚みとしては、例えば、2~300μmであることが好ましく、特に10~125μmであることが好ましい。

10

## 【0017】

本発明において用いるセラミックシート成形用キャリアフィルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に硬化型シリコンを主たる構成成分とする離型層を設ける。そして、セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層表面のダイナミック硬度DH(B)は40(gf/μm<sup>2</sup>)以上であることが必要であり、45(gf/μm<sup>2</sup>)以上、さらに好ましくは50(gf/μm<sup>2</sup>)以上であるのが好ましい。この値が40(gf/μm<sup>2</sup>)未満であると、セラミックシート製造時の剥離工程におけるセラミック剥離の平滑性が低下し、薄層、特に厚みが1~5μmのセラミックシートの場合、剥離時にセラミックシートの破れや剥離不良が多く発生し、歩留まりが低下するなどの問題が発生する。

20

## 【0018】

また、ポリエステルフィルム的一方の面又は両方の面に硬化型シリコンを主たる構成成分とする離型層を設け、該離型層表面に積層されるセラミックシートのダイナミック硬度DH(A)と離型層のダイナミック硬度DH(B)との差が20(gf/μm<sup>2</sup>)以下であることを要件の1つとしている。上記のダイナミック硬度の差の絶対値が20(gf/μm<sup>2</sup>)を越えると、後記のようなセラミックシート製造時の剥離工程におけるセラミックシート剥離性能が低下し、薄層、特に厚さ1~5μmのセラミックシートを製造する場合、剥離時にセラミックシートの破れや剥離不良が多く発生し、歩留まりが低下するなどの問題が発生する。

30

## 【0019】

本発明において用いるセラミックシート成形用キャリアフィルムは、ロール状で保管した場合でも、巻き圧力により密着ブロッキングがおこることがなく、このため、セラミックシート成形用キャリアフィルム背面の凹凸が離型層に転写されず離型層表面の凹凸が大きくなることのないので、セラミック泥しょうを塗布、乾燥してセラミックシートを製造する際に容易に剥離することができるため剥離面が平滑なセラミックシートを得ることができる。

## 【0020】

セラミックシートなどのような硬い表面に対する剥離性の評価は、通常用いられる粘着剤剥離評価法では、明確な剥離力値が得られない。すなわち、セラミックシートが硬い場合又はセラミックシートの厚みが薄い場合には、セラミックシート層を剥離する際にセラミックシート層の粘性の影響はほとんど見られないため、セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層の構成成分である硬化型シリコンを硬くすることが好ましい。

40

## 【0021】

セラミックシートとセラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層との界面の剥離挙動は、通常の粘着シートとセラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層との界面の剥離挙動とは異なる。すなわち、粘着シートの粘着剤層とセラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層との界面の剥離の場合には、界面の凝集エネルギーが支配的となる。一方、硬いセラミックシートとセラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層との

50

界面の剥離の場合には、離型層が硬い場合には剥離時の離型層の変形が小さく、結果として剥離力が小さくなる。また、離型層が柔らかい場合には剥離時の離型層の変形が大きく、結果として剥離力が大きくなる。

【0022】

したがって、硬いセラミックシートと硬いセラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層との剥離挙動は、粘着シートと通常のキャリアフィルムの離型層との剥離のような界面剥離力ではなく、界面剪断力に支配されているものと考えられる。

【0023】

セラミックシート成形用キャリアフィルムにおける離型層は、セラミック薄膜のような硬い剥離に対し、軽剥離が要求されるものである。そのため、離型層としてはある程度硬度を有する樹脂層である必要がある。このようなことから、適度な軽剥離性を達成するには、離型層のダイナミック硬度と離型層表面に積層されるセラミックシートのダイナミック硬度が同じような値であることが好ましい。

【0024】

そして、前記ダイナミック硬度差の絶対値  $|DH(A) - DH(B)|$  を  $20 \text{ gf} / \mu\text{m}^2$  以下とするためには、セラミックシートの硬さに応じてセラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層の硬さを設計することが必要である。

【0025】

例えば、セラミックシートはセラミック粒子（チタン酸バリウム、アルミナ、窒化アルミニウムなど）とバインダー（ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなど）とから構成された未焼成のシートであるが、セラミック粒子に対するバインダーの含有量比（重量比）が大きい場合、またはセラミックシートの厚みが厚い場合には、セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層表面にセラミックシートを積層した際のセラミックシートのダイナミック硬度は小さくなる。また、セラミックスラリー中でのセラミック粒子の分散性もセラミックシートのダイナミック硬度に影響し、セラミックスラリー調合時のセラミック粒子の分散性が不十分であると、セラミックシートのダイナミック硬度は小さくなる。

【0026】

上記のような硬度の小さいセラミックシートを剥離する場合には、硬化型シリコーンを主たる構成成分とする離型層のダイナミック硬度を小さくすることが必要であり、例えば 1) 硬化型シリコーン中の疎水基の含有量を可能な限り多くする、2) 硬化型シリコーン中に導入する架橋基の含有量を少なくする、3) リニアな分子構造を有する硬化型シリコーンを使用する、ことなどによって達成することができる。また、セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層の厚みを厚くすることも有効である。

【0027】

また、セラミック粒子に対するバインダーの含有量比（重量比）が小さい場合、またはセラミックシートの厚みが薄い場合には、セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層表面にセラミックシートを積層した際のセラミックシートの硬度は大きくなる。

【0028】

上記のような、ダイナミック硬度の大きいセラミックシートを剥離する場合には、硬化型シリコーンを主たる構成成分とする離型層のダイナミック硬度を大きくすることが必要であり、これは、例えば硬化型シリコーン中に導入する疎水基の含有量の調整は必要であるが、硬化型シリコーン中に導入する架橋基の含有量を多くするなどの方法で硬化型シリコーンの架橋密度を大きくすることにより達成することができる。

【0029】

また、硬化型シリコーンを主たる構成成分とする離型層の厚みがポリエステルフィルム面上で均一であれば、厚みが薄いほど一定の硬化エネルギーでも架橋密度が大きくなるため、厚みを可能な限り小さくすることにより、離型層の硬度を大きくすることもできる。さらに、ポリエステルフィルムの機械的強度を高くすることで離型層のダイナミック硬度を大きくしてもよい。

10

20

30

40

50

## 【0030】

さらに、離型層の硬化条件によってもダイナミック硬度を制御することができ、例えば、紫外線又は電子線硬化型のシリコーンなどの活性エネルギー線硬化系シリコーンを離型層の構成成分として用いる場合には、活性エネルギー線照射時の温度及び照射量が高いほど、離型層を構成する紫外線又は電子線硬化型のシリコーンの架橋密度が大きくなり、離型層のダイナミック硬度を高くすることができる。

## 【0031】

また、離型層は平滑な方が、セラミックシート剥離後に表面が平滑なセラミックシートを得ることができるが、離型層背面も同じように平滑であると、セラミック泥しょうを塗布するときのセラミックシート成形用キャリアフィルムの巻き出しのときの滑り性が悪い。このため、セラミックシート成形用キャリアフィルムの背面はある程度表面に凹凸をつけることで滑り性をもたせ、ハンチングなどによっておこる振動を抑え、厚みの変動のないセラミックシートを製造することができる。

## 【0032】

ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に硬化型シリコーンをコートして硬化させる工程においては、手段としてそれ自体公知の熱硬化や活性エネルギー線硬化法で、離型層を形成させることができる。

## 【0033】

硬化型シリコーンとしては、特に限定されるものでないが、例えば、溶剤付加型、無溶剤付加型などの付加反応系のもの、溶剤縮合型、無溶剤縮合型などの縮合反応系のもの、溶剤紫外線硬化型、無溶剤紫外線硬化型、無溶剤電子線硬化型などの活性エネルギー線硬化系のものなどのいずれの硬化反応タイプでも好適に使用することができる。また、これらは、1種だけでなく2種以上を併用して用いることができる。

## 【0034】

付加反応系のシリコーンとしては、例えば、末端にビニル基を導入したポリジメチルシロキサンとヒドロジェンシランを白金触媒を用いて反応させ、3次元架橋構造をつくることにより塗膜を形成するものが挙げられる。

## 【0035】

縮合反応系のシリコーンとしては、有機錫触媒下（例えば、有機錫アシレート触媒）、ベースシリコーンポリマーにあるシラノール基（Si-OH基）と架橋剤の官能基（例えば、末端-OH基をもつポリジメチルシロキサンと末端に-H基をもつポリジメチルシロキサン（ヒドロジェンシラン））との間で、脱水素縮合して、シロキサン結合（Si-O-Si）を形成することにより架橋し、三次元架橋構造をつくるものが挙げられる。

## 【0036】

活性エネルギー線硬化系シリコーンとしては紫外線硬化型又は電子線硬化型のシリコーンが代表的であるが、例えば、最も基本的なタイプとしては、1)アルケニル基とメルカプト基を含有するシロキサンに、光重合開始剤を加え架橋反応させるラジカル付加型、2)メタクリル基やアクリル基を含有するシロキサンに光重合開始剤を加えラジカル重合により硬化させるラジカル重合型、3)白金系触媒の存在化でビニルシロキサンをヒドロシリル化反応させる付加反応型、4)紫外線でオニウム塩光開始剤を分解してブレンステッド酸を生成させ、これでエポキシ基を開裂させて架橋させるカチオン重合型などが挙げられる。なかでも、紫外線カチオン硬化型シリコーンは、官能基にエポキシ基を有しており、コロナ処理したフィルムへの密着性に優れることから特に好適である。また、電子線硬化型シリコーンの場合、電子線は紫外線よりもエネルギーが強いため、紫外線硬化型のように開始剤を用いなくてもラジカルによる架橋反応がおこる。

## 【0037】

本発明において、硬化型シリコーンを主たる構成成分とする離型層を形成するために用いるシリコーン系剥離剤の具体例としては、剥離性を有する層を形成することができる公知の硬化型シリコーンはいずれも使用することができるが、軽剥離タイプの硬化型シリコーンを用いることが望ましい。

10

20

30

40

50

## 【0038】

具体例を挙げると、紫外線硬化型シリコーンでは、東芝シリコーン社製シリコーンTPR6500、TPR6501、UV9300、UV9315、UV9425、XS56-A1652、XS56-A2775、XS56-A2982、UV9430、東レダウコーニングシリコーン社製シリコーンBY24-535、BY24-542、BY24-551A/B、BY24-538など、信越化学工業社製シリコーンX-62-7296、X-62-7305、KS-5504、KS-5505、KS-5514、X-62-5039、X-62-5040、KNS-5100、X-62-7028、KNS-5300、X-62-7540、X-62-7192などが挙げられる。

## 【0039】

熱硬化型シリコーンでは、具体例を挙げると、信越化学工業社製シリコーンKS-718、KS-708A、KS-774、KS-830、KS-775、KS-778、KS-779H、KS-847H、KS-847、KS-776、X-62-2422、X-62-2461、KS-3600、KS-856など、ダウ・コーニング・アジア社製シリコーンDKQ3-202、DKQ3-203、DKQ3-204、DKQ3-205、DKQ3-210、東レダウコーニングシリコーン社製シリコーンSRX-357、SRX-211、SREX211、SP7243Sなど、東芝シリコーン社製シリコーンTPR-6700、TPR-6701、TPR-6721、TPR-6720などが挙げられる。

## 【0040】

本発明において、ポリエステルフィルムの表面に硬化型シリコーンを主たる構成成分とする離型層を設ける方法は特に限定されない。例えば、1)無溶剤型の硬化型シリコーンをポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に塗布し、次いで活性エネルギー線を照射して硬化させる、あるいは熱硬化する方法、2)硬化型シリコーンを溶剤に溶解あるいは分散したものをポリエステルフィルムに塗布し溶剤を乾燥除去した後、活性エネルギー線を照射して硬化させる、あるいは熱硬化させる方法などが挙げられる。塗布の方法としては、ワイヤーバーコート法、ドクターブレード法、マイクログラビアコート法、グラビアロールコート法、リバースロールコート法、エアナイフコート法、ロッドコート法、ダイコート法、キスコート法、リバースキスコート法、含浸法、カーテンコート法、スプレーコート法などを単独又は組み合わせて適用することができる。硬化型シリコーンの硬化条件及び溶剤の乾燥条件は、使用する硬化型シリコーンの種類、離型層の厚み、セラミックシート成形用キャリアフィルムのサイズなどにより、適宜選択すればよい。

## 【0041】

硬化型シリコーンの塗布量としては、通常 $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $2 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 程度であることが望ましい。硬化型シリコーンを主たる構成成分とする離型層の厚さとしては、乾燥状態で $0.01 \sim 0.30 \mu\text{m}$ 、さらには $0.03 \sim 0.15 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この厚さが、 $0.01 \mu\text{m}$ より薄いと離型性能が悪くなり、満足する性能が得られにくく、セラミックシートをセラミックシート成形用キャリアフィルムから剥離する際、剥離に大きな力を要するようになり、破れたりする。また均一な離型層を得ることが困難であるため、部分的に剥離力がばらつき安定性に欠ける傾向となる。また、 $0.30 \mu\text{m}$ より厚くなると、塗膜の乾燥に時間がかかり、生産上不都合が生じるだけでなく、硬化型シリコーンを主たる構成成分とする離型層の硬化が不十分となり、背面非転写性の不足、ブロッキングなど剥離性能以外でも問題が生じ好ましくない。

## 【0042】

本発明において、硬化型シリコーンを主たる構成成分とする離型層を成形するには、シリコーン単独もしくは、溶剤に希釈して使用することができる。例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタンなどの脂肪族炭化水素、酢酸エチル、ケトンなどの有機溶媒に使用濃度に合わせ溶解することができる。

## 【0043】

本発明で、形成された硬化型シリコーンの硬化方法としては、シリコーン溶液を塗布した後、乾燥温度として熱硬化型シリコーンでは、100～160 で30秒程度が好ましい。乾燥温度が160 を越えると平面性が損なわれる。また紫外線硬化型シリコーンでは120 以下で30秒程度が好ましい。120 を越えるとUV硬化触媒が失活して照射時にうまく硬化が進まない。照射は積算照射量で100～500mj/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは150～500mj/cm<sup>2</sup>であるのが好ましい。紫外線硬化型シリコーンは、ポリエステルフィルムに塗布させた後、紫外線又は電子線などの活性エネルギーを照射することにより、硬化皮膜を得ることができる。

#### 【0044】

硬化型シリコーンを硬化させるのに使用される光源としては、例えば高圧水銀灯（オゾン、オゾンレス）、メタルハライドランプ、フュージョンランプなどを使用することができる。使用ランプ数は必要とする積算照射量に合わせ、適宜使用できる。光硬化の波長としては、200～300nmの短波長域に吸収域をもっており、その範囲内で照射を行うことが好ましい。本発明で行った評価は下記方法で測定した。

#### 【0045】

セラミックシートは、まず、チタン酸バリウム、アルミナ、窒化アルミニウムなどのセラミック粉末を水系ないし有機系溶剤に混合・分散させる。有機系溶剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、トルオールなどを用いる。次いでポリメチルメタクリレート、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどの高分子バインダー、フタル酸エステル、ポリエチレングリコールなどの可塑剤、グリセリン、オレイン酸エステルなどの分散剤を加え、高速ミキサーやボールミルにより混合分散し、次いで濾過処理（例えば、孔径3μmのフィルター）を行い、得られたセラミック泥しょうをセラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層面に乾燥後の厚みが約十～数十μmとなるように塗布・乾燥させた後、このキャリアフィルムから剥離して巻き取ることにより製造することができる。

#### 【0046】

セラミック泥しょうを塗布する方法としては、例えば、ドクターブレード法、マイクログラビアロール法、リバースロール法、スロットダイコーターやブレードコーターなどが挙げられ、具体的には、両面コートの場合は、セラミック泥しょうを入れた容器にキャリアフィルムを浸漬し、引き上げ時に金属バーやドクターブレードにて余分な泥しょうをかきとり、均一な厚みとなるようにレベリングをする。次いで、乾燥機を通して溶剤を蒸発させることにより得ることができる。片面コートの場合は、走行しているキャリアフィルム上に泥しょうを流し、ドクターブレードで余分な泥しょうをかきとり、一定厚みにして、乾燥させてセラミックシートにした後、キャリアフィルムごと巻き取ることにより得ることができる。

#### 【0047】

##### 【実施例】

以下に実施例を用いてさらに詳細に本発明の説明をするが、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。なお、本発明で使用する特性及び物性評価は、下記の方法により測定した。

#### 【0048】

##### (1) ダイナミック硬度

島津ダイナミック超微小硬度計（島津製作所製、DUH-201-202）を用いて、荷重2gfの三角錐を試料（セラミックシート又は離型層）に押しつけ、2秒保持した後、下式により求めた値。ダイナミック硬度DHは、離型層表面に積層されるセラミックシートのダイナミック硬度DH(A)と離型層のダイナミック硬度DH(B)の値をそれぞれ求めた。

なお、測定はそれぞれ10回行い、それらの平均値を使用した。また、セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層におけるダイナミック強度の測定はセラミック層を設ける前の離型層に対して行ってもよいし、セラミックシートを設けた後にセラミックシ

10

20

30

40

50

トを剥離した離型層に対して行ってもよい。

$$\text{ダイナミック硬度 } D H = ( P / D^2 ) ( g f / \mu m^2 )$$

$P ( g f )$  : 試験荷重

$D ( \mu m )$  : 圧子の試料への侵入量

: 圧子形状による定数、115度三角錐の場合は37.838、実施例は115度三角錐を使用した。

#### 【0049】

##### (2) セラミックシートの剥離性

溶剤(トルエン)中に、セラミック原料( $B a T i O_3$ 、平均一次粒径 $0.6 \mu m$ 、富士チタン社製)100重量部、バインダー(ポリビニルブチラール、積水化学工業社製)10重量部、可塑剤(フタル酸ジオクチル)4重量部を混合し、ペースト状にした後、ボールミル(粒径 $10 mm$ のセラミックボール、充填量 $200 g$ )にて24時間分散し、セラミック泥しょうを得た。セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層の表面にドクターブレード法にて、上記セラミック泥しょうを乾燥厚みが $5 \mu m$ となるようコートし、 $120 \times 1$ 分で乾燥してセラミックシートを得た。このセラミックシートを $5 cm$ 巾にカットし、ピール法(剥離速度 $500 mm/min$ でT型剥離する)により剥離して、下記基準により評価した。なお、測定はそれぞれ5回行った。

セラミックシートが1回も破れることなく、剥離した。 . . . 1 (級)

セラミックシートが1回又はそれ以上一部分が破れた。 . . . 2 (級)

セラミックシートが1回又はそれ以上完全に破れ、破損した。 . . . 3 (級)

#### 【0050】

##### (3) 密着ブロッキング

離型層を形成、乾燥させて得たセラミックシート成形用キャリアフィルムを $10 cm$ 角にサンプリングし、このキャリアフィルムの離型層の表面とキャリアフィルムを形成するポリエステルフィルムの他方の面を抱き合わせ、10枚重ね合わせた。これを温度 $25$ 、湿度 $65\% RH$ の条件下で10分、 $300 kg$ の荷重下に保持した後、離型層とフィルム背面との密着性を確認し、下記の基準で判断した。

A: 密着が見られなかった。 . . .

B: 密着しているが、簡単に剥がれた。 . . .

C: 密着して、剥離後の離型層表面にニキビが生じた。 . . . x

#### 【0051】

##### (実施例1)

紫外線カチオン硬化型シリコーン(東芝シリコーン社製XS56-A1652)を溶剤(ノルマルヘキサン)に分散し(2重量%濃度)、シリコーンレジン100重量部に対し、1重量部のビス(アルキルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートを硬化触媒として添加し、シリコーン塗液を製造した。次いで、コーターを使用して $50 \mu m$ 厚みの二軸延伸ポリエステルフィルム(東洋紡績社製)の一方の面に上記塗液を塗布し、 $100$ の乾燥機で溶剤を除去後、 $150 W/cm$ の高圧水銀灯3灯を備えた紫外線照射設備に通し、積算照射量 $500 mJ/cm^2$ の紫外線を照射させて塗布量(乾燥後) $0.1 g/m^2$ の硬化被膜を有するポリエステルフィルムを得た。上記で得られたセラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層面上にセラミックシート(セラミック原料/結着剤=100/8;重量比)層を $5 \mu m$ (乾燥後)の厚みで設けた。設定条件及び得られたセラミックシート付き成形用キャリアフィルムの評価を表1に示す。

#### 【0052】

##### (実施例2)

実施例1のセラミックシート成形用キャリアフィルムの代わりに熱硬化型シリコーン樹脂(信越化学社製KS830)を溶剤(トルエン)に分散し(3重量%濃度)、シリコーンレジン100重量部に対し、2重量部の白金触媒を添加してシリコーン塗液を作成して、ワイヤーバーにて塗布し、 $160 \times 30$ 秒で乾燥し、セラミックシート成形用キャリアフィルム(シリコーン離型層の乾燥後塗布量 $0.05 g/m^2$ )を得た。このセラミッ

10

20

30

40

50

クシート成形用キャリアフィルムを使用した以外は、実施例 1 と同様にした。設定条件及び得られたセラミックシート付き成形用キャリアフィルムの評価を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

( 比較例 1 )

実施例 2 において、白金触媒の添加量を 1 重量部とし、乾燥を  $140 \times 30$  秒とした以外は実施例 2 と同様にした。上記で得られたセラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層面上にセラミックシート(セラミック原料/結着剤 = 100/10 ; 重量比)層を  $5 \mu\text{m}$  (乾燥後)の厚みで設けた。設定条件及び得られたセラミックシート付き成形用キャリアフィルムの評価を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

( 比較例 2 )

実施例 1 において、積算照射量を  $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  にした以外は、実施例 1 と同様にした。設定条件及び得られたセラミックシート付き成形用キャリアフィルムの評価を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

( 比較例 3 )

実施例 1 において、離型層面上のセラミックシート(セラミック原料/結着剤 = 100/10 ; 重量比)層を  $10 \mu\text{m}$  (乾燥後)の厚みで設けた以外は、実施例 1 と同様にした。設定条件及び得られたセラミックシート付き成形用キャリアフィルムの評価を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

( 比較例 4 )

実施例 2 のセラミックシート成形用キャリアフィルムの代わりに熱硬化型シリコーン樹脂(信越化学社製 KS847H)を溶剤(トルエン)に分散し(3重量%濃度)、シリコーンレジン 100 重量部に対し、2 重量部の白金触媒を添加してシリコーン塗液を作成して、ワイヤーバーにて塗布し、 $160 \times 30$  秒で乾燥して得たセラミックシート成形用キャリアフィルム(シリコーン離型層の乾燥後塗布量  $0.05 \text{ g} / \text{m}^2$ )を使用した以外は、実施例 2 と同様にした。設定条件及び得られたセラミックシート付き成形用キャリアフィルムの評価を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

10

20

30

	硬化型 シリコーン	ダイナミック硬度		DH(A)-DH(B)  (gf/ $\mu\text{m}^2$ )	密着ブロッ ッキング	セラミックシ ート剥離性 (級)
		DH(A) (gf/ $\mu\text{m}^2$ )	DH(B) (gf/ $\mu\text{m}^2$ )			
実施例 1	①	40	45	5	◎	1
実施例 2	②	40	42	5	◎	1
比較例 1	②	28	30	2	×	1
比較例 2	①	40	6	34	×	3
比較例 3	①	18	45	28	◎	3
比較例 4	③	40	10	30	×	3

\* 硬化型シリコーン ①: X S S - 5 6 - A 1 6 5 2  
 ②: K S S - 8 3 0  
 ③: K S 8 4 7 H

#### 【0058】

実施例 1、2 ではセラミックシートと離型層のダイナミック硬度の差が  $20$  (gf/ $\mu\text{m}^2$ ) 以下であり、セラミックの剥離不良の発生はなかった。また、離型層のダイナミック硬度が  $40$  (gf/ $\mu\text{m}^2$ ) 以上であり密着ブロッキングがおこらず、セラミック剥離面の平滑なセラミックシートが作成できた。

#### 【0059】

比較例 1 は ダイナミック硬度の差が  $20$  (gf/ $\mu\text{m}^2$ ) 以下で、セラミックの剥離不良は発生しなかったが、離型面のダイナミック硬度が低く、密着ブロッキングが発生し、セラミック剥離面に凹凸を生じた。

比較例 2、3、4 ではダイナミック硬度の差が  $20$  (gf/ $\mu\text{m}^2$ ) 以上でセラミックシートの剥離不良が生じた。

#### 【0060】

##### 【発明の効果】

本発明のセラミックシート付き成形用キャリアフィルムは、セラミックシート成形用キャリアフィルムをロール状又は平板状で積層して保存するとき互いに密着ブロッキングすることがなく、セラミックシート成形用キャリアフィルムの離型層から剥離するときの

10

20

30

40

50

セラミックシートの剥離性が優れ、かつ、離型層から剥離した後のセラミックシートの剥離面の平滑性が優れている。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 L 67:00

(72)発明者 黒岩 晴信  
大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 特開平09-248890(JP,A)  
特開平11-348187(JP,A)  
特開平11-170440(JP,A)  
特開2002-096311(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B28B 1/00-1/54  
B32B 27/00