

(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 4 月 29 日(29.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/047253 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/28 (2006.01) *C08L 29/04* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H05K 3/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/067769
- (22) 国際出願日: 2009 年 10 月 14 日(14.10.2009)
- (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 2008-270467 2008 年 10 月 21 日(21.10.2008) JP
特願 2008-303430 2008 年 11 月 28 日(28.11.2008) JP
特願 2009-060540 2009 年 3 月 13 日(13.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高藤 勝啓 (TAKAFUJI, Masahiro) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 磯▲ざき▼ 孝徳(ISOZAKI, Takanori) [JP/JP]; 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (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))

(54) Title: LAMINATED FILM

(54) 発明の名称: 積層フィルム

(57) Abstract: A novel laminated film is provided which is prevented from suffering blocking and has excellent handleability. The laminated film is composed of a polyvinyl alcohol film layer and a protective film layer. The polyvinyl alcohol film layer comprises either (1) at least one member selected from a group consisting of crosslinking agents and silica, polyvinyl alcohol, and an inorganic salt or (2) polyvinyl alcohol having a degree of polymerization of 2,300 or higher and an inorganic salt. The laminated film is suitable for use as a material for forming a cushion for folding an edge of an etching resist film.

(57) 要約: ブロッキングを防止し、取り扱い性に優れた新規な積層フィルムを提供すること。ポリビニルアルコールフィルム層と保護フィルム層とからなる積層フィルムであって、当該ポリビニルアルコールフィルム層は、(1) 架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種、ポリビニルアルコールならびに無機塩を含有するか、または、(2) 重合度が2300以上のポリビニルアルコールおよび無機塩を含有する、積層フィルム。本発明の積層フィルムは、エッチングレジスト膜の端部を折り曲げるクッションを形成するための材料として好ましく使用することができる。



WO 2010/047253 A1

明 細 書

発明の名称： 積層フィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、積層フィルムに関する。より詳細には、架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも１種、ポリビニルアルコールならびに無機塩を含有するか、または特定の重合度を有するポリビニルアルコールおよび無機塩を含有するポリビニルアルコールフィルムと保護フィルムとからなる、取り扱い性に優れた積層フィルムに関する。

背景技術

- [0002] ポリビニルアルコール（以後、ＰＶＡと略称することがある）からなるフィルムは、造膜性、透明性および強度等に優れていることから、その特性を活かして幅広く使用されている。
- [0003] さらに、ＰＶＡフィルムに無機塩を加えることにより、種々の物性を向上しようとする試みが行われている。例えば、特許文献１には、ＰＶＡ等の水溶性高分子を、硝酸マグネシウム等の無機塩を含む水溶液と混合して、フィルム等の含水高分子成形材を得ることが記載されている。また、特許文献２には、ＰＶＡに水溶性無水無機塩または水溶性無機塩水和物を添加することで、透明で弾力性のあるフィルム等を成形することが記載されている。しかしながら、これらのフィルムは水分を吸収して粘着性が増加しやすく、フィルムを重ねて保管するとブロッキングして取り扱い性が乏しくなる問題があった。
- [0004] また、特許文献３には、重合度が５００以上のＰＶＡに二価の金属塩化物を添加してハイドロゲルを成形することが記載されている。さらに特許文献４には結晶水を含有することができる無機塩を添加したＰＶＡを支持体上に積層することが記載されている。しかしながら、特許文献３に記載されている素材は高粘着性を目的としており、また、特許文献４に記載されている積層体は粘着性を有する創傷被覆材や貼付剤としての用途を意図しており、こ

これらの材料のいずれもが粘着性の付与を目的としたものであって取り扱い性に関する検討は行われていなかった。

- [0005] ところで、基板上に配線回路を形成する方法として、導体層上にレジスト膜を形成し、これを露光・現像するなどしてパターン化されたエッチングレジスト膜とした後、導体層を所定の深さまでエッチング（ハーフエッチング）し、その後、ハーフエッチングによりひさし状になったエッチングレジスト膜の端部をエッチングの深さ方向に折り曲げてエッチング面に密着させ、さらにエッチングを行う技術が知られている（特許文献5を参照）。当該技術において、ハーフエッチング後のエッチングレジスト膜の端部を折り曲げるのに使用されるクッション板等のクッションの材料として高分子合成樹脂シートを使用することができるが、近年では配線ピッチが小さくなり続けており、配線のピッチがより小さくなると、エッチングレジスト膜の端部を均一に折り曲げるために、さらにはエッチングレジスト膜の端部を折り曲げた後にクッションを取り除く際に当該エッチングレジスト膜が剥離するのを防ぐために、クッションには柔軟性に加えて弾力性や低粘着性も要求される。そのため、配線のピッチがより小さい場合であってもエッチングレジスト膜の端部を均一に折り曲げることができるとともに、取り扱い性にも優れるクッションの材料が求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭61-115936号公報
特許文献2：特開2004-149694号公報
特許文献3：特開平1-230659号公報
特許文献4：特開2008-238556号公報
特許文献5：特開平11-214826号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、ブロッキングを防止し、取り扱い性に優れる新規な積層フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも１種、ＰＶＡならびに硝酸マグネシウム等の無機塩を含有するＰＶＡフィルム層と保護フィルム層とからなる積層フィルムによれば、取り扱い性が大幅に改善され、それにより上記目的を達成することができることを見出した。また、重合度が２３００以上のＰＶＡおよび硝酸マグネシウム等の無機塩を含有するＰＶＡフィルム層と保護フィルム層とからなる積層フィルムによっても、取り扱い性が大幅に改善され、それにより上記目的を達成することができることを見出した。本発明者らはこれらの知見に基づいてさらに検討を重ねて本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、

[１] ポリビニルアルコールフィルム層と保護フィルム層とからなる積層フィルムであって、当該ポリビニルアルコールフィルム層は、

(１) 架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも１種、ポリビニルアルコールならびに無機塩を含有するか、または、

(２) 重合度が２３００以上のポリビニルアルコールおよび無機塩を含有する、

積層フィルム、

[２] 前記ポリビニルアルコールフィルム層が、ポリビニルアルコール１００質量部に対して無機塩を２０～１００質量部含有する、上記[１]の積層フィルム、

[３] 前記無機塩が硝酸マグネシウムである、上記[１]または[２]の積層フィルム、

[４] 前記ポリビニルアルコールフィルム層が架橋剤を含有し、当該架橋剤がホウ酸である、上記[１]～[３]のいずれか１つの積層フィルム、

[５] 前記ポリビニルアルコールフィルム層が、ポリビニルアルコール１０

0質量部に対してホウ酸を1～30質量部含有する、上記〔4〕の積層フィルム、

〔6〕前記ポリビニルアルコールフィルム層が、前記ポリビニルアルコール100質量部に対して前記シリカを0.1～15質量部含有する、上記〔1〕～〔5〕のいずれか1つの積層フィルム、

〔7〕前記ポリビニルアルコールフィルム層の水分率が10～40質量%である、上記〔1〕～〔6〕のいずれか1つの積層フィルム、

〔8〕前記ポリビニルアルコールフィルム層が架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、前記ポリビニルアルコールの重合度が1500以上である、上記〔1〕～〔7〕のいずれか1つの積層フィルム、

〔9〕前記ポリビニルアルコールのけん化度が97モル%以上である、上記〔1〕～〔8〕のいずれか1つの積層フィルム、

〔10〕前記ポリビニルアルコールフィルム層がさらに界面活性剤を含有する、上記〔1〕～〔9〕のいずれか1つの積層フィルム、

〔11〕積層フィルムの一側の表面に前記ポリビニルアルコールフィルム層が配置され、もう一方の表面に前記保護フィルム層が配置されている、上記〔1〕～〔10〕のいずれか1つの積層フィルム、

〔12〕前記ポリビニルアルコールフィルム層および前記保護フィルム層の2層のみからなる、上記〔11〕の積層フィルム、

〔13〕前記保護フィルム層において、表面でない側の面の、水に対する接触角が50°以下であり、かつ表面側の面の、水に対する接触角が60°以上である、上記〔11〕または〔12〕の積層フィルム、

〔14〕前記保護フィルムがポリエステルフィルムである、上記〔1〕～〔13〕のいずれか1つの積層フィルム、

〔15〕エッチングレジスト膜の端部を折り曲げるクッション形成用積層フィルムである、上記〔1〕～〔14〕のいずれか1つの積層フィルム、に関する。

発明の効果

- [0010] 本発明によると、無機塩を含有するPVAフィルムのブロッキングが防止され、取り扱い性が向上した積層フィルムが提供される。

発明を実施するための形態

- [0011] 以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の積層フィルムは、PVAフィルム層と保護フィルム層とからなる。そして、当該PVAフィルム層は、

(1) 架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種、PVAならびに無機塩を含有するか、または、

(2) 重合度が2300以上のPVAおよび無機塩を含有する。

- [0012] 本発明において使用されるPVAは、ビニルエステルを重合して得られるポリビニルエステル系重合体をけん化することにより製造することができる。ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等を例示することができる。これらの中でも酢酸ビニルが、入手の容易性、PVAの製造の容易性、コスト等の点から好ましく用いられる。

- [0013] 上記のPVAは、ビニルエステルの単独重合体のけん化物に限定されず、本発明の効果が損なわれることがない限り、ビニルエステルと少量の他の共重合性単量体との共重合体のけん化物（変性PVAと呼ばれることがある）、PVAの水酸基の一部を架橋したポリビニルアセタール系重合体等であってもよい。

- [0014] ビニルエステルとの共重合に用いることができる他の共重合性単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の炭素数2~30の α -オレフィン類；（メタ）アクリル酸またはその塩；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸i-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ

）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル等の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド、N－メチル（メタ）アクリルアミド、N－エチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸またはその塩、（メタ）アクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその塩、N－メチロール（メタ）アクリルアミドまたはその誘導体等の（メタ）アクリルアミド誘導体；N－ビニルホルムアミド、N－ビニルアセトアミド、N－ビニルピロリドン等のN－ビニルアミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n－プロピルビニルエーテル、i－プロピルビニルエーテル、n－ブチルビニルエーテル、i－ブチルビニルエーテル、t－ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸またはその塩もしくはエステル；イタコン酸またはその塩もしくはエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル；不飽和スルホン酸等を挙げることができる。これらの共重合性単量体は、１種または２種以上を組み合わせ用いることができる。

[0015] PVAの水酸基の一部が架橋されたポリビニルアセタール系重合体の例としては、ホルマリン、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類でPVAの水酸基の一部を架橋したポリビニルアセタール系重合体を挙げることができる。

[0016] PVAフィルム層が架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも１種を含有する場合において、当該PVAフィルム層が含有するPVAの重合度は、１５００以上であることが好ましく、１８００以上であることがより好ましく、２３００以上であることがさらに好ましい。PVAの重合度が１５００未満であると、粘着性が高くブロッキングしやすくなり、取り扱い

い性が悪くなるおそれがある。重合度の上限としては特に制限はないが、PVAの製造が工業的に困難であることから10000以下であることが好ましく、8000以下であることがより好ましく、6000以下であることがさらに好ましい。なお、本発明でいうPVAの重合度は、JIS K 6726に準じて測定した平均重合度を意味する。

[0017] またPVAフィルム層が架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有しない場合であっても、当該PVAフィルム層が含有するPVAの重合度が2300以上であることにより、得られる積層フィルムの取り扱い性が改善される。当該PVAの重合度は、3000以上であることが好ましく、4000以上であることがより好ましく、5000以上であることがさらに好ましい。PVAフィルム層が架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有しない場合においてPVAの重合度が2300未満であると、粘着性が高くブロッキングしやすくなり、取り扱い性が悪くなるため不適である。重合度の上限としては特に制限はないが、PVAの製造が工業的に困難であることから10000以下であることが好ましく、8000以下であることがより好ましく、6000以下であることがさらに好ましい。

[0018] また、PVAのけん化度は、得られるPVAフィルムの耐水性、粘着性等の観点から、97モル%以上であることが好ましく、98モル%以上であることがより好ましく、99モル%以上であることがさらに好ましい。PVAのけん化度が97モル%未満であると、得られるPVAフィルムの粘着性が高くなるおそれがある。なお、PVAのけん化度とは、重合体（ポリビニルエステル系重合体）を構成する構造単位のうちで、けん化によってビニルアルコール単位に変換され得る単位（典型的にはビニルエステル単位）の全モル数に対して実際にビニルアルコール単位にけん化されている単位の割合（モル%）をいう。PVAのけん化度は、JIS K 6726に記載されている方法に準じて測定することができる。

[0019] 本発明において使用される無機塩としては、本発明の効果が損なわれるこ

とがない限り、いずれの無機塩を使用することもでき、その例としては、ハロゲン化物、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩、リン酸塩、一水素リン酸塩、二水素リン酸塩、酸化物等が挙げられ、これらのアニオン種に対応するカチオン種としては、例えば、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。具体的な無機塩の例としては、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム等が挙げられる。これらの無機塩は、取り扱い性の観点から、いずれも水和物の形で使用することが好ましい。これらの無機塩は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。上記の無機塩の中でも、積層フィルムの柔軟性および弾力性を向上させることができることや安全性の観点から、硝酸マグネシウムが特に好ましい。硝酸マグネシウムは、6水和物の形で用いることができる。

[0020] PVAフィルム層は、PVA100質量部に対して無機塩を20～100質量部含有することが好ましく、22～98質量部含有することがより好ましく、25～95質量部含有することがさらに好ましく、40～93質量部含有することが特に好ましく、55～90質量部含有することが最も好ましい。PVAフィルム層における無機塩の含有量がPVA100質量部に対して20質量部未満であると、未添加品と比べ有意な差がでにくく、柔軟な積層フィルムが得られないおそれがある。また、PVAフィルム層における無機塩の含有量がPVA100質量部に対して100質量部を超えると、無機塩がPVAフィルム層の表面にブリードアウトしやすくなり、またPVAフィルム層がブロッキングしやすくなるおそれがある。

[0021] 本発明の積層フィルムを構成するPVAフィルム層が架橋剤を含有すると、当該積層フィルムの取り扱い性が改善される。架橋剤は水酸基（中でもPVAが有する水酸基）と反応して架橋を形成することができる。架橋剤の中でも、架橋に際して光照射や高熱処理などの工程を必要としないホウ素化合物が好ましく、取り扱い性や安全性の点でホウ酸がより好ましい。

PVAフィルム層が架橋剤を含有する場合、その含有量は、架橋剤の種類によって異なるが、例えば架橋剤がホウ酸であるときには、PVA100質

量部に対して1～30質量部であることが好ましく、5～25質量部であることがより好ましく、10～20質量部であることがさらに好ましい。ホウ酸の含有量がPVA100質量部に対して1質量部未満であると、得られる積層フィルムの取り扱い性が未添加品と比べて有意に改善されにくくなるおそれがある。また、ホウ酸の含有量がPVA100質量部に対して30質量部を超えると、製膜の段階でPVAのゲル化により製膜ができなくなるおそれがある。

[0022] また、本発明の積層フィルムを構成するPVAフィルム層がシリカを含有することによっても、当該積層フィルムの取り扱い性が改善される。ここで使用されるシリカの形状に特に制限はなく、例えば球状シリカ、円柱状シリカ、直方状シリカ等を使用することができる。これらの中でも、分散性の点で球状シリカが好ましい。

PVAフィルム層がシリカを含有する場合、その含有量は、PVA100質量部に対して0.1～15質量部であることが好ましく、3～10質量部であることがより好ましい。シリカの含有量がPVA100質量部に対して0.1質量部未満であると、得られる積層フィルムの取り扱い性が未添加品と比べて有意に改善されにくくなるおそれがある。また、シリカの含有量がPVA100質量部に対して15質量部を超えると、添加による取り扱い性の改善効果が頭打ちとなるので、コスト的に不利になるおそれがある。

[0023] PVAフィルム層の水分率は、PVAフィルム層に対して10～40質量%であることが好ましく、12～38質量%であることがより好ましく、13～35質量%であることがさらに好ましく、14～32質量%であることが特に好ましく、15～29質量%、さらには18～26質量%であってもよい。本発明の積層フィルムを構成するPVAフィルム層は、架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するか、または架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有しない場合であっても重合度が2300以上のPVAを含有することにより、従来のPVAフィルム層よりも粘着性が低くなるので、より多くの水分を保持することが

できるようになる。PVAフィルム層の水分率が10質量%未満であると、PVAフィルム層が保護フィルム層から剥離しやすくなるおそれがあり、一方、40質量%を超えると、PVAフィルム層がブロッキングして積層フィルムの取り扱い性が低下するおそれがある。

[0024] ここで積層フィルムの取り扱い性とは、積層フィルムのロール形状からの巻き出しをイメージしたものであり、後述する引き剥がし粘着力試験で評価することができる。すなわち、粘着力が低いほど取り扱い性は良好と判断することができる。無機塩を含有するPVAフィルムは、無機塩の添加量が多くなるか、または水分率が高いときに粘着力が高く取り扱い性が悪くなる傾向があり、架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種の添加、またはPVAの重合度による取り扱い性の改善がより重要となる。本発明の積層フィルムの取り扱い性については、近年ますますそのレベルが厳しくなっており、粘着力が12 mN/10 mm以下であることが好ましく、11.0 mN/10 mm以下であることがより好ましく、10.0 mN/10 mm以下であることがさらに好ましく、9.8 mN/10 mm以下であることが特に好ましく、9.5 mN/10 mm以下、9.0 mN/10 mm以下、さらには8 mN/10 mm以下であってもよい。粘着力が12 mN/10 mmより大きいと粘着力が高くなり、PVAフィルム層と保護フィルム層とのブロッキングが起こるなどして積層フィルムの取り扱い性が低下するおそれがある。

[0025] 上記のPVAフィルム層には、架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種、PVAならびに無機塩の他に、可塑剤を配合することができる。可塑剤としては、多価アルコールが好ましく用いられ、その具体例としては、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジグリセリン、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。これらの可塑剤は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、揮発性と可塑性の観点からグリセリンが好ましい。

PVAフィルム層における可塑剤の含有量は、可塑化の効果を十分に発揮することができ、また可塑剤が表面にブリードアウトしにくいことから、PVA 100質量部に対して3～20質量部であることが好ましく、5～15質量部であることがより好ましい。

[0026] また、PVAフィルム層には、積層フィルムの取り扱い性をより向上させるために界面活性剤を含有させることが好ましい。中でも、アニオン系またはノニオン系の界面活性剤が好ましい。アニオン系の界面活性剤としては、トリエトキシドデカンスルホン酸ナトリウム等のアルキルエーテルスルホン酸ナトリウムが好ましく、ノニオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。これらの界面活性剤を併用してもよい。

PVAフィルム層における界面活性剤の含有量は、取り扱い性の向上および表面へのブリードアウトを抑制する観点から、PVA 100質量部に対して0.01～1.0質量部であることが好ましく、0.05～0.5質量部であることがより好ましい。

[0027] さらに、PVAフィルム層は必要に応じて、酸化防止剤、凍結防止剤、pH調整剤、隠蔽剤、着色防止剤、油剤、無機フィラー等の、上記したPVA、無機塩、架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種、水分、可塑剤および界面活性剤以外の他の成分を含有していてもよい。

PVAフィルム層における上記他の成分の含有率は、取り扱い性の観点から、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましく、1質量%以下であることが特に好ましい。

[0028] 本発明の積層フィルムにおいては、上記のPVAフィルム層を外力によるキズ、汚れ等から保護するために、またPVAフィルム層を重ねた際のブロッキングを防止するために、さらには他部材に押し付けた際の弾力性向上のために、保護フィルム層を設ける。層構成としては、PVAフィルム層の両面に保護フィルム層が配置されていてもよいし、積層フィルムを重ねて、ま

たはロール状に巻いた状態にして保存する場合を考慮して、片面のみに保護フィルム層が配置されていてもよいし、PVAフィルム層と保護フィルム層とが交互に積層されていてもよい。中でも、積層フィルム的一方の表面に上記PVAフィルム層が配置され、もう一方の表面に当該保護フィルム層が配置されている態様が好ましく、PVAフィルム層および保護フィルム層の2層のみからなる態様がより好ましい。

PVAフィルム層と保護フィルム層との間には、例えばPVAやウレタンからなる接着層を設けてもよいが、製造工程を簡便にし、かつ製造コストを低く抑えるという観点から、PVAフィルム層と保護フィルム層とが直接接触するように配置することが好ましい。保護フィルム層の厚みは、1～100 μm の範囲内にあることが好ましく、5～75 μm の範囲内にあることがより好ましく、8～60 μm の範囲内にあることがさらに好ましく、10～50 μm の範囲内にあることが特に好ましい。保護フィルムの厚みが1 μm 未満であると得られる積層フィルムの強度が弱くなる傾向があり、また保護フィルムの厚みが100 μm を超えると得られる積層フィルムをロール状に巻く際に巻きにくくなり取り扱い性が低下する傾向がある。

[0029] 積層フィルム的一方の表面に上記PVAフィルム層が配置され、もう一方の表面に当該保護フィルム層が配置されている態様（例えば、PVAフィルム層および保護フィルム層の2層のみからなる態様）において、保護フィルム層とPVAフィルム層とが接着しやすくなるように、保護フィルム層の表面でない側の面（PVAフィルム層と接する面）の水に対する接触角は50°以下であることが好ましく、47°以下であることがより好ましく、45°以下であることがさらに好ましい。一方、積層フィルムを重ねた場合、またはロール状に巻いた場合の剥離を容易にするために、保護フィルム層の表面側の面（PVAフィルム層と接する面に対して反対側の面）の水に対する接触角は60°以上であることが好ましく、63°以上であることがより好ましく、65°以上であることがさらに好ましい。なお、フィルム面における上記接触角とは、水の自由表面がフィルムに接する場所で、水面とフ

ィルム面とのなす角（水の内部にある角をとる）をいう。

[0030] 上記のような接触角を有するフィルム面を得るために、保護フィルム層として疎水性の樹脂フィルムを使用することが好ましい。そして、保護フィルム層の表面でない側の面（PVAフィルム層と接する面）に対して、コロナ処理、プラズマ処理、アンカーコート等を実施して親水性を向上させることが好ましい。なお、表面側の面（PVAフィルム層と接する面に対して反対側の面）は疎水性を保つことが好ましい。

[0031] 上記の疎水性の樹脂フィルムの種類としては、特に制限はないが、例えばポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに代表されるポリエステルフィルム等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステルフィルムが好ましい。

[0032] 本発明の積層フィルムを製造する方法としては、例えば、PVA、無機塩、ならびに所望によりさらに架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種や他の成分を含有する製膜原液を保護フィルム上にコートして乾燥する方法、PVA、無機塩、ならびに所望によりさらに架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種や他の成分からなる配合物を溶融混練して保護フィルム上に押し出す方法、PVA、無機塩、ならびに所望によりさらに架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種や他の成分を含有するフィルムを公知の方法で作製してから、保護フィルムと貼り合わせる方法等が挙げられる。保護フィルム層をPVAフィルム層の両側に設ける場合、保護フィルム層とPVAフィルム層との間に接着層を設ける場合も、上記の積層方法やその他の公知の積層方法を適宜選択して繰り返すことにより、所望の層構成を有する積層フィルムを製造することができる。これらの中でも、PVA、無機塩、ならびに所望によりさらに架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種や他の成分を含有する製膜原液を保護フィルム上にコートして乾燥する方法が好ましい。

[0033] 上記の製膜原液においては、PVA 100質量部に対して無機塩を20～100質量部含有することが好ましく、22～98質量部含有することがよ

り好ましく、25～95質量部含有することがさらに好ましく、40～93質量部含有することが特に好ましく、55～90質量部含有することが最も好ましい。製膜原液中のPVAの濃度は、3～20質量%の範囲内にあることが好ましい。

[0034] こうして得られるPVAフィルム層の厚みは、2～200 μ mの範囲内にあることが好ましく、15～150 μ mの範囲内にあることがより好ましく、20～100 μ mの範囲内にあることがさらに好ましい。当該厚みが2 μ m未満になると柔軟性および弾力性が不足する傾向があり、200 μ mを超えると得られる積層フィルムをロール状に巻く際に巻きにくくなり取り扱い性が低下する傾向がある。

[0035] 本発明の積層フィルムの厚みは、3～300 μ mの範囲内にあることが好ましく、20～225 μ mの範囲内にあることがより好ましく、28～160 μ mの範囲内にあることがさらに好ましい。当該厚みが3 μ m未満になると柔軟性および弾力性が不足する傾向があり、300 μ mを超えるとロール状に巻く際に巻きにくくなり特に取り扱い性が低下する傾向がある。

[0036] 本発明の積層フィルムの用途に特に制限はないが、本発明の積層フィルムは、柔軟性および弾力性に優れると共に取り扱い性にも優れ、しかも親水性のポリビニルアルコールを含む層を有することにより、本発明の積層フィルムを取り除いた後に残存した積層フィルムの破片は水洗により容易に除去することができることから、配線回路を形成する際にエッチングレジスト膜の端部を折り曲げるのに使用されるクッションを形成するための材料として好ましく使用することができる。

実施例

[0037] 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例において採用されたPVAフィルム層の水分率、硝酸マグネシウム含有量、ホウ酸含有量およびシリカ含有量；保護フィルム層の接触角；ならびに積層フィルムの取り扱い性の各測定方法を以

下に示す。

[0038] [PVAフィルム層の水分率の測定方法]

適当な大きさの積層フィルムを切り出し、質量を測定した（Aとする）。次に、この積層フィルムを105℃で12時間乾燥し、質量を測定した（Bとする）。さらに、乾燥後の積層フィルムを95℃の熱水で6時間煮沸してPVAフィルム層を溶解させ、残った保護フィルム層を105℃で12時間乾燥し、質量を測定した（Cとする）。PVAフィルム層の水分率H（質量％）は、下記式で算出した。

$$H = 100 - 100 \times (B - C) / (A - C)$$

[0039] [PVAフィルム層の硝酸マグネシウム（無機塩）含有量の測定方法]

積層フィルムから3gのPVAフィルム層を剥離し、メタノール500mLを使用してPVAフィルムから硝酸マグネシウム以外の添加剤を4時間抽出して除去し、105℃で12時間乾燥し、質量を測定した（Dとする）。次に、乾燥したPVAフィルムを30℃の蒸留水1000mLに1時間浸漬し、硝酸マグネシウムを溶出させた。この硝酸マグネシウムが溶出した蒸留水を50℃のエバポレーターにかけて水分を留去し、得られた硝酸マグネシウム水和物を150℃で12時間乾燥し、質量を測定した（Eとする）。PVAフィルム層のPVA100質量部に対する硝酸マグネシウム含有量M（質量部）は、下記式で算出した。

$$M = 100 \times E / (D - E \times 256.40 / 148.31)$$

[0040] [PVAフィルム層のホウ酸含有量の測定方法]

積層フィルムからPVAフィルム層を剥離し、PVAフィルムを105℃で12時間乾燥した。乾燥後のフィルムを300℃で焼成し、株式会社島津製作所製 原子吸光光度計「AA-6650F」を用いてPVAフィルム層に含まれるホウ素元素量を求め、ホウ酸量に換算した。

[0041] [PVAフィルム層のシリカ含有量の測定方法]

積層フィルムから5gのPVAフィルム層を剥離し、蒸留水1000mLに浸漬し、95℃で6時間煮沸して溶解させた。このPVA水溶液（シリカ

が分散した分散液)を遠心分離し、得られた粒子を乾燥し秤量して、シリカの含有量を求めた。

[0042] [保護フィルム層の接触角の測定方法]

協和界面科学株式会社製「DropMaster 500」を使用し、20℃、65%RHの環境下で、内径0.4mmの針から2μLの純水をフィルムの測定面に押し出して接触角を測定した。

[0043] [積層フィルムの取り扱い性の測定方法]

ロール形状のフィルム保管状態を想定し、JIS Z 0237の180°引き剥がし粘着力試験に従って行った。試験環境は20℃、65%RHとした。また、予想される粘着力の範囲を勘案して、荷重を50g/cm²、24時間に変更した。

[0044] [実施例1]

平均重合度2400、けん化度98.7モル%のPVA100質量部、ホウ酸15質量部、硝酸マグネシウム6水和物150質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）量87質量部）、およびトリエトキシドデカンスルホン酸ナトリウム0.1質量部を含有する、PVA濃度7質量%の水溶液を、東レ株式会社製PETフィルム「ルミラー」（登録商標）（厚み25μm、コロナ処理面の接触角43°、非コロナ処理面の接触角67°）のコロナ処理面上にアプリケーターを使用して流延し、80℃で乾燥してPVAフィルム層の厚みが100μmの積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVAフィルム層の水分率は30質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して145質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量84質量部）、ホウ酸含有量はPVA100質量部に対して15.1質量部であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は4.8mN/10mmであり、良好であった。

[0045] [実施例2]

PVA100質量部に対するホウ酸の量を25質量部に変更したこと以外

は、実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVA フィルム層の水分率は 2.9 質量%、硝酸マグネシウム 6 水和物（無機塩水和物）の含有量は PVA 100 質量部に対して 14.3 質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量 8.3 質量部）、ホウ酸含有量は PVA 100 質量部に対して 24.9 質量部であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は 8.6 mN/10 mm であり、良好であった。

[0046] [実施例 3]

PVA 100 質量部に対するホウ酸の量を 5 質量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVA フィルム層の水分率は 3.1 質量%、硝酸マグネシウム 6 水和物（無機塩水和物）の含有量は PVA 100 質量部に対して 14.6 質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量 8.5 質量部）、ホウ酸含有量は PVA 100 質量部に対して 5.2 質量部であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は 8.5 mN/10 mm であり、良好であった。

[0047] [実施例 4]

PVA 100 質量部に対する硝酸マグネシウム 6 水和物の量を 50 質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）量 2.9 質量部）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVA フィルム層の水分率は 1.5 質量%、硝酸マグネシウム 6 水和物（無機塩水和物）の含有量は PVA 100 質量部に対して 4.7 質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量 2.7 質量部）、ホウ酸含有量は PVA 100 質量部に対して 14.8 質量部であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は 6.6 mN/10 mm であり、良好であった。

[0048] [実施例 5]

平均重合度 2400、けん化度 98.7 モル%の PVA 100 質量部、東

亜合成株式会社製 機能性球状シリカ「HPS-3500」（登録商標）5質量部、硝酸マグネシウム6水和物150質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）量87質量部）、およびトリエトキシドデカンスルホン酸ナトリウム0.1質量部を含有する、PVA濃度12質量%の水溶液（機能性球状シリカが分散した分散液）を、東レ株式会社製 PETフィルム「ルミラー」（登録商標）（厚み25 μ m、コロナ処理面の接触角43°、非コロナ処理面の接触角67°）のコロナ処理面上にアプリケーターを使用して流延し、80℃で乾燥してPVAフィルム層の厚みが100 μ mの積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVAフィルム層の水分率は31質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して142質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量82質量部）、球状シリカの含有量はPVA100質量部に対して5質量部であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は9.1mN/10mmであり、良好であった。

[0049] [実施例6]

PVA100質量部に対する機能性球状シリカの量を10質量部に変更したこと以外は、実施例5と同様にして積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVAフィルム層の水分率は30質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して146質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量85質量部）、球状シリカの含有量はPVA100質量部に対して10質量部であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は8.8mN/10mmであり、良好であった。

[0050] [実施例7]

平均重合度2400、けん化度98.7モル%のPVA100質量部、ホウ酸15質量部、東亜合成株式会社製 機能性球状シリカ「HPS-3500」（登録商標）5質量部、硝酸マグネシウム6水和物150質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）量87質量部）、およびトリエトキシドデカンスル

ホン酸ナトリウム 0.1 質量部を含有する、PVA 濃度 7 質量%の水溶液（機能性球状シリカが分散した分散液）を、東レ株式会社製 PET フィルム「ルミラー」（登録商標）（厚み $25\ \mu\text{m}$ 、コロナ処理面の接触角 43° 、非コロナ処理面の接触角 67° ）のコロナ処理面上にアプリケーションャーを使用して流延し、 80°C で乾燥して PVA フィルム層の厚みが $100\ \mu\text{m}$ の積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVA フィルム層の水分率は 29 質量%、硝酸マグネシウム 6 水和物（無機塩水和物）の含有量は PVA 100 質量部に対して 145 質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量 84 質量部）、ホウ酸含有量は PVA 100 質量部に対して 15.0 質量部、球状シリカの含有量は PVA 100 質量部に対して 5 質量部であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は $3.7\ \text{mN}/10\ \text{mm}$ であり、良好であった。

[0051] [実施例 8]

PVA 100 質量部に対する機能性球状シリカの量を 10 質量部に変更したこと以外は、実施例 7 と同様にして積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVA フィルム層の水分率は 30 質量%、硝酸マグネシウム 6 水和物（無機塩水和物）の含有量は PVA 100 質量部に対して 145 質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量 84 質量部）、ホウ酸含有量は PVA 100 質量部に対して 15.2 質量部、球状シリカの含有量は PVA 100 質量部に対して 10 質量部であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は $4.5\ \text{mN}/10\ \text{mm}$ であり、良好であった。

[0052] [比較例 1]

実施例 1 で使用したのと同じ水溶液を金属ロール上に流延し、 80°C で乾燥して厚みが $100\ \mu\text{m}$ の単層フィルムを得た。

この単層フィルムを分析したところ、水分率は 31 質量%、硝酸マグネシウム 6 水和物（無機塩水和物）の含有量は PVA 100 質量部に対して 14

7質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量85質量部）、ホウ酸含有量はPVA100質量部に対して15.0質量部であった。この単層フィルムの取り扱い性の評価を試みたところ、ブロッキングして材破し、評価できなかった。

[0053] [比較例2]

実施例6で使用したのと同じ水溶液を金属ロール上に流延し、80℃で乾燥して厚みが100 μ mの単層フィルムを得た。

この単層フィルムを分析したところ、水分率は30質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して145質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量84質量部）、球状シリカの含有量はPVA100質量部に対して10質量部であった。この単層フィルムの取り扱い性の評価を試みたところ、ブロッキングして材破し、評価できなかった。

[0054] [比較例3]

平均重合度2400、けん化度98.7モル%のPVA100質量部、硝酸マグネシウム6水和物150質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）量87質量部）、およびトリエトキシドデカンスルホン酸ナトリウム0.1質量部を含有する、PVA濃度7質量%の水溶液を用いて、比較例1と同様にして単層フィルムを得た。

この単層フィルムを分析したところ、水分率は30質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して148質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量86質量部）であった。この単層フィルムの取り扱い性の評価を試みたところ、ブロッキングして材破し、評価できなかった。

[0055] [実施例9]

平均重合度2400、けん化度99.9モル%のPVA100質量部、硝酸マグネシウム6水和物110質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）量64質量部）、およびトリエトキシドデカンスルホン酸ナトリウム0.1質量部

を含有する、PVA濃度12質量%の水溶液を、東レ株式会社製PETフィルム「ルミラー」（登録商標）（厚み25 μ m、コロナ処理面の接触角43°、非コロナ処理面の接触角67°）のコロナ処理面上にアプリケーターを使用して流延し、80℃で乾燥してPVAフィルム層の厚みが100 μ mの積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVAフィルム層の水分率は21質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して107質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量62質量部）であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は10.6mN/10mmであり、良好であった。

[0056] [実施例10]

平均重合度3500、けん化度99.5モル%のPVA100質量部、硝酸マグネシウム6水和物130質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）量76質量部）、およびトリエトキシドデカンスルホン酸ナトリウム0.1質量部を含有する、PVA濃度6質量%の水溶液を用いて、実施例9と同様にして積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVAフィルム層の水分率は25質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して125質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量73質量部）であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は6.4mN/10mmであり、良好であった。

[0057] [実施例11]

平均重合度5500、けん化度99.6モル%のPVA100質量部、硝酸マグネシウム6水和物140質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）量81質量部）、およびトリエトキシドデカンスルホン酸ナトリウム0.1質量部を含有する、PVA濃度4質量%の水溶液を用いて、実施例9と同様にして積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVAフィルム層の水分率は26質

量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して134質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量78質量部）であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は7.3mN/10mmであり、良好であった。

[0058] [比較例4]

平均重合度1000、けん化度98.5モル%のPVA100質量部、硝酸マグネシウム6水和物100質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）量58質量部）、およびトリエトキシドデカンスルホン酸ナトリウム0.1質量部を含有する、PVA濃度14質量%の水溶液を用いて、実施例9と同様にして積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVAフィルム層の水分率は21質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して95質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量55質量部）であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は15.4mN/10mmであり、剥離が難しかった。

[0059] [比較例5]

平均重合度1700、けん化度98.7モル%のPVA100質量部、硝酸マグネシウム6水和物100質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）量58質量部）、およびトリエトキシドデカンスルホン酸ナトリウム0.1質量部を含有する、PVA濃度12質量%の水溶液を用いて、実施例9と同様にして積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVAフィルム層の水分率は21質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して95質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量55質量部）であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は13.0mN/10mmであり、剥離が難しかった。

[0060] [比較例6]

実施例9で使用したのと同じ水溶液を金属ロール上に流延し、80℃で乾

燥して厚みが100 μ mの単層フィルムを得た。

この単層フィルムを分析したところ、水分率は22質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して106質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量62質量部）であった。この単層フィルムの取り扱い性の評価を試みたところ、ブロッキングして材破し、評価できなかった。

[0061] [実施例12]

ホウ酸を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

この積層フィルムを分析したところ、PVAフィルム層の水分率は29質量%、硝酸マグネシウム6水和物（無機塩水和物）の含有量はPVA100質量部に対して145質量部（硝酸マグネシウム（無機塩）含有量84質量部）であった。この積層フィルムの取り扱い性を評価したところ、粘着力は11.4 mN/10 mmであり、剥離に若干難があったものの剥離することは可能であった。

[0062] 以上の結果を、表1にまとめて示す。

[0063]

[表1]

	PVAフィルム層							保護フィルム層	結果						
	PVA		無機塩 硝酸マグネシウム	架橋剤		シリカ	水分率		種類	取り扱い性	判定				
				ホウ酸											
	重合度	けん化度	含有量	含有量	含有量	質量部/ PVA100 質量部	質量部/ PVA100 質量部					質量部/ PVA100 質量部	質量部/ PVA100 質量部	質量部/ PVA100 質量部	質量部/ PVA100 質量部
実施例 1	2400	98.7	84	15.1	-	-	30	PET	4.8	○					
実施例 2	2400	98.7	83	24.9	-	-	29	PET	8.6	○					
実施例 3	2400	98.7	85	5.2	-	-	31	PET	8.5	○					
実施例 4	2400	98.7	27	14.8	-	-	15	PET	6.6	○					
実施例 5	2400	98.7	82	-	5	31	31	PET	9.1	○					
実施例 6	2400	98.7	85	-	10	30	30	PEI	8.8	○					
実施例 7	2400	98.7	84	15.0	5	29	29	PET	3.7	○					
実施例 8	2400	98.7	84	15.2	10	30	30	PET	4.5	○					
比較例 1	2400	98.7	85	15.0	-	-	31	(なし)	測定不能	× *1)					
比較例 2	2400	98.7	84	-	10	30	30	(なし)	測定不能	× *1)					
比較例 3	2400	98.7	86	-	-	-	30	(なし)	測定不能	× *1)					
実施例 9	2400	99.9	62	-	-	-	21	PET	10.6	○					
実施例 10	3500	99.5	73	-	-	-	25	PET	6.4	○					
実施例 11	5500	99.6	78	-	-	-	26	PET	7.3	○					
比較例 4	1000	98.5	55	-	-	-	21	PET	15.4	× *2)					
比較例 5	1700	98.7	55	-	-	-	21	PET	13.0	× *2)					
比較例 6	2400	99.9	62	-	-	-	22	(なし)	測定不能	× *1)					
実施例 12	2400	98.7	84	-	-	-	29	PET	11.4	△					

* 1) ブロッキング。

* 2) 粘着性大。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明によれば、無機塩を含有するPVAフィルム層の粘着性が、架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するか、または架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有しない場

合であっても重合度が2300以上のPVAを含有することによって低下するとともに、保護フィルム層を有する構成となっているので、ブロッキングが防止され、取り扱い性が向上した積層フィルムが提供される。本発明の積層フィルムは、エッチングレジスト膜の端部を折り曲げるクッションを形成するための材料として好ましく使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリビニルアルコールフィルム層と保護フィルム層とからなる積層フィルムであって、当該ポリビニルアルコールフィルム層は、
- (1) 架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種、ポリビニルアルコールならびに無機塩を含有するか、または、
- (2) 重合度が2300以上のポリビニルアルコールおよび無機塩を含有する、
- 積層フィルム。
- [請求項2] 前記ポリビニルアルコールフィルム層が、ポリビニルアルコール100質量部に対して無機塩を20～100質量部含有する、請求項1に記載の積層フィルム。
- [請求項3] 前記無機塩が硝酸マグネシウムである、請求項1または2に記載の積層フィルム。
- [請求項4] 前記ポリビニルアルコールフィルム層が架橋剤を含有し、当該架橋剤がホウ酸である、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項5] 前記ポリビニルアルコールフィルム層が、ポリビニルアルコール100質量部に対してホウ酸を1～30質量部含有する、請求項4に記載の積層フィルム。
- [請求項6] 前記ポリビニルアルコールフィルム層が、前記ポリビニルアルコール100質量部に対して前記シリカを0.1～15質量部含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項7] 前記ポリビニルアルコールフィルム層の水分率が10～40質量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項8] 前記ポリビニルアルコールフィルム層が架橋剤およびシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、前記ポリビニルアルコールの重合度が1500以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の積層フィルム。

- [請求項9] 前記ポリビニルアルコールのけん化度が97モル%以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項10] 前記ポリビニルアルコールフィルム層がさらに界面活性剤を含有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項11] 積層フィルムの一方向の表面に前記ポリビニルアルコールフィルム層が配置され、もう一方の表面に前記保護フィルム層が配置されている、請求項1～10のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項12] 前記ポリビニルアルコールフィルム層および前記保護フィルム層の2層のみからなる、請求項11に記載の積層フィルム。
- [請求項13] 前記保護フィルム層において、表面でない側の面の、水に対する接触角が 50° 以下であり、かつ表面側の面の、水に対する接触角が 60° 以上である、請求項11または12に記載の積層フィルム。
- [請求項14] 前記保護フィルムがポリエステルフィルムである、請求項1～13のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項15] エッチングレジスト膜の端部を折り曲げるクッション形成用積層フィルムである、請求項1～14のいずれか1項に記載の積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/28(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, H05K3/06(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)

B32B1/00-43/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H05K3/06

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 A	JP 2007-196396 A (Fujifilm Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims 1, 2, 6, 7, 8; paragraphs [0029], [0031], [0047], [0056], [0057], [0078], [0088] & US 2007/0171267 A1 paragraphs [0033], [0053], [0064] to [0067], [0114]	1-9, 11-14 10, 15
X Y	JP 2007-328253 A (Kuraray Co., Ltd.), 20 December 2007 (20.12.2007), claims 1 to 6; paragraphs [0012], [0014] to [0018], [0029], [0038] (Family: none)	1-3, 7, 9-14 4, 5, 6, 8, 15

☒ 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
17 December, 2009 (17.12.09)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2009 (28.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067769

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-152206 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims 1, 9; paragraphs [0019], [0021], [0023], [0025], [0028], [0034] (Family: none)	4, 5, 15
Y	JP 08-36265 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 February 1996 (06.02.1996), claims 1, 2; paragraph [0012] (Family: none)	6, 8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/28(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, H05K3/06(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（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H05K3/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 A	JP 2007-196396 A（富士フイルム株式会社）2007.08.09, 請求項 1, 2, 6, 7, 8, 【0029】, 【0031】, 【0047】, 【0056】, 【0057】, 【0078】, 【0088】 & US 2007/0171267 A1, [0033], [0053], [0064]-[0067], [0114]	1-9, 11-14 10, 15
X Y	JP 2007-328253 A（株式会社クラレ）2007.12.20, 請求項 1 - 6, 【0012】, 【0014】 - 【0018】, 【0029】, 【0038】（ファミリーなし）	1-3, 7, 9-14 4, 5, 6, 8, 15
Y	JP 2006-152206 A（日本合成化学工業株式会社）2006.06.15, 請求	4, 5, 15

☒ 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

1 7 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

家城 雅美

4 S

4 1 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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	項 1 , 9 , 【0019】 , 【0021】 , 【0023】 , 【0025】 , 【0028】 , 【0034】 (ファミリーなし) JP 08-36265 A (東洋インキ製造株式会社) 1996.02.06, 請求項 1 , 2 , 【0012】 (ファミリーなし)	6, 8