

(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  
2022年6月30日(30.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/138484 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 27/00* (2006.01)    *B28B 1/30* (2006.01)  
*B32B 27/36* (2006.01)    *B32B 7/06* (2019.01)
- (21) 国際出願番号:                    PCT/JP2021/046720
- (22) 国際出願日:                    2021年12月17日(17.12.2021)
- (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 2020-213850    2020年12月23日(23.12.2020) 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: 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). 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). 楠葉  
浩晃(Kusuba Hiroaki); 〒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). 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).
- (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, IT, 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,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, 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:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MOLD RELEASE FILM FOR MOLDING OF RESIN SHEET

(54) 発明の名称: 樹脂シート成型用離型フィルム

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a mold release film that has a mold release layer having particularly excellent smoothness and release properties, and therefore, allows molding of an ultra-thin resin sheet, particularly an ultra-thin ceramic green sheet, without defect. This mold release film for molding of a resin sheet comprises: a polyester film as a base; and a mold release layer. The polyester film has a surface layer A that contains substantially no inorganic particles. The mold release layer is provided on the surface layer A. The mold release layer is made of a cured mold release layer formation composition. The mold release layer formation composition contains at least a cationic-curable polydimethylsiloxane (a). The regional surface roughness (Sa) of the mold release layer is at most 2 nm. The number of protrusions having a height of at least 10 nm present on a surface of the mold release layer is at most 200/mm<sup>2</sup>.

(57) 要約: 平滑性と剥離性に特に優れた離型層を有する離型フィルムとすることで、超薄層の樹脂シート、特に超薄層のセラミックグリーンシートを欠陥なく成型することのできる離型フィルムを提供することを目的とする。基材としてのポリエステルフィルムと、離型層を有する樹脂シート成型用離型フィルムであって、ポリエステルフィルムは、無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、表面層A上に前記離型層を有し、離型層は、離型層形成組成物が硬化された層であり、離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を少なくとも含み、離型層の領域表面粗さ (Sa) が2 nm以下であり、離型層表面に存在する高さ10 nm以上の突起数が200個/mm<sup>2</sup>以下である、樹脂シート成型用離型フィルム。



WO 2022/138484 A1

## 明 細 書

発明の名称：樹脂シート成型用離型フィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂シート成型用離型フィルムに関するものであり、更に詳しくは超薄層の樹脂シートを成型する際に用いる離型フィルムに関するものである。

### 背景技術

[0002] 従来、ポリエステルフィルムを基材とし、その上に離型層を積層した離型フィルムは、粘着シート、カバーフィルム、高分子膜、光学レンズなどの樹脂シートを成型するための工程フィルムとして使用されている。

[0003] 前記離型フィルムは、積層セラミックコンデンサ、セラミック基板等の高い平滑性が求められるセラミックグリーンシート成型用の工程フィルムとしても使用されている。近年、積層セラミックコンデンサの小型化・大容量化に伴い、セラミックグリーンシートの厚みも薄膜化する傾向にある。セラミックグリーンシートは、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離型フィルム上に塗工し乾燥することで成型される。成型したセラミックグリーンシートに電極を印刷し離型フィルムから剝離することで得られたセラミックグリーンシートを、積層、プレス、焼成、外部電極塗布することで積層セラミックコンデンサが製造される。

[0004] ポリエステルフィルム基材の離型層表面にセラミックグリーンシートを成型する場合、離型層表面の微小な突起が成型したセラミックグリーンシートに影響を与え、ハジキやピンホール等の欠点を生じやすくなるといった問題点があった。近年は、さらなるセラミックグリーンシートの薄膜化が進み、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、より詳しくは $0.2\ \mu\text{m}\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の厚みのセラミックグリーンシートが要求されるようになってきている。そのため離型層表面の平滑性に関する要求は更に高まっている。また、離型層上の極めて微小な突起、異物が、成型するセラミックグリーンシートの変形につながり、ピンホ

ールの発生、剥離時のシート割れなどが生じやすくなるといった課題があった。

[0005] また、セラミックグリーンシートの薄膜化が進むと、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時の剥離性がより重要になってくる。剥離力が大きく、不均一であると剥離工程においてセラミックグリーンシートにダメージが加わり、シート欠陥、厚みムラなどが発生し、ピンホールの発生、シート割れなどの不具合が発生する問題がある。そのため、セラミックグリーンシートをより低く均一な力で剥離することも求められている。すなわち、超薄層の樹脂シート、特にセラミックグリーンシートを欠陥なく製造するためには、極めて高い平滑性と、優れた剥離性を有する離型フィルムが必要とされている。

[0006] 平滑性と剥離性に優れた離型フィルムとしては、以下に記載の特許文献のものが挙げられる。例えば特許文献1では、ラジカル硬化型の樹脂を主成分に用いた離型層を有する離型フィルムが提案されている。特許文献2では、平滑化層と離型層が積層された構成の離型フィルムが提案されている。特許文献3では、カチオン硬化型エポキシ樹脂を主成分に用いた離型層を有する離型フィルムが提案されている。特許文献4では、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサンを主成分に用いた離型層を有する離型フィルムが提案されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特許第5492352号

特許文献2：特開2015-164762号公報

特許文献3：国際公開第2018/079337

特許文献4：特開2016-079349号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら特許文献1の離型フィルムでは、平滑性が不十分な基材フィルムに対して離型層を設けているため、離型層の平滑性が不十分であるという課題がある。更に、本発明者らは、鋭意検討した結果、ラジカル硬化型の樹脂は酸素阻害による硬化不良が生じるため、離型層表面の耐溶剤性が悪く、セラミックグリーンシートの成型時や内部電極の印刷時に使用する有機溶媒によって離型層が侵食され、剥離性が悪くなるという課題があることが見出された。

特許文献2の発明では、平滑化塗布層と離型塗布層に熱硬化性のメラミン樹脂が使用されており、硬化反応を促進させるために高い熱を必要とする。そのため、加工時の熱によって離型フィルムの平面性が損なわれるおそれがある。また、平滑化塗布層と離型塗布層の複数の加工が必要なため、離型フィルムへの異物の混入だけでなく、離型層にキズが発生する恐れがあり、離型層上に成型するセラミックグリーンシートに異物やキズが転写し、不具合が発生する恐れがある。

[0009] 特許文献3、4では酸素阻害起因の硬化不良、加工熱による平面不良を改善するために、カチオン硬化型の樹脂を用いた離型層がそれぞれ提案されている。しかしながら、特許文献3の離型フィルムでは、基材フィルムの平滑性が乏しいため、離型層表面の平滑性が悪いという課題がある。また、特許文献3において開示されている離型剤成分では、反応性に乏しく、耐溶剤性が悪く剥離性にも問題があった。

特許文献4の離型フィルムでは、液状のカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン樹脂を主成分に用いた離型層を有しているため、基材フィルムの凹凸、基材フィルム表面に存在するオリゴマーなどの突起に樹脂が凝集し、平面性に問題が生じる恐れがあった。また、離型層の架橋密度が低く、剥離性にも問題があった。

[0010] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、平滑性と剥離性に特に優れた離型層を有する離型フィルムを提供でき、更に、超薄層の樹脂シート、特に超薄層のセラミックグリーンシートを欠陥な

く成型することのできる離型フィルムを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 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、下記構成を有する離型フィルムにより前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0012] 即ち、本発明は以下の構成よりなる。

[1] 基材としてのポリエステルフィルムと、離型層を有する樹脂シート成型用離型フィルムであって、

前記ポリエステルフィルムは、無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、

前記表面層A上に前記離型層を有し、

前記離型層は、離型層形成組成物が硬化された層であり、

前記離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)を含み、

前記離型層の領域表面粗さ(Sa)が2nm以下であり、

前記離型層表面に存在する高さ10nm以上の突起数が200個/mm<sup>2</sup>以下である、

樹脂シート成型用離型フィルム。

[2] 一実施態様において、前記離型層の最大突起高さ(Sp)が20nm以下であり、離型層表面に存在する高さ5nm以上10nm未満の突起数と、前記10nm以上の突起数の合計が1500個/mm<sup>2</sup>以下である。

[3] 一実施態様において、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)が、ビニルエーテル基、オキセタニル基、エポキシ基、脂環式エポキシ基から選択される官能基を少なくとも1つ有する。

[4] 一実施態様において、離型層に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)の含有量が90mg/m<sup>2</sup>以下である。

[5] 一実施態様において、離型層形成組成物は、更に、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型化合物(b-1)を含有し、

カチオン硬化型化合物（b-1）は、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有し、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とカチオン硬化型化合物（b-1）の合計100質量部に対して、カチオン硬化型化合物（b-1）の含有量が80質量%以上である。

[6] 一実施態様において、離型層形成組成物は、更に脂環式エポキシ基を有する環状シロキサン化合物（b-2）を含有し、環状シロキサン化合物（b-2）は、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有し、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）と環状シロキサン化合物（b-2）の合計100質量部に対して、環状シロキサン化合物（b-2）の含有量が、80質量%以上である。

[7] 一実施態様において、離型層形成組成物は、SP値（ $\delta$ ）が1.4以上1.7以下の有機溶媒を含み、離型層形成組成物は、SP値（ $\delta$ ）が1.4以上1.7以下の前記有機溶媒を、離型層形成組成物の全重量100質量部に対し10質量%以上の量で含有する。

[8] 一実施態様において、無機化合物を含む樹脂シートを製造するための離型フィルムが提供される。

[9] 一実施態様において、無機化合物を含む樹脂シートが、セラミックグリーンシートである。

[10] 一実施態様において、厚さが0.2  $\mu\text{m}$ 以上1.0  $\mu\text{m}$ 以下の樹脂シートを成型するための離型フィルムが提供される。

## 発明の効果

[0013] 本発明の樹脂シート成型用離型フィルムは、離型層の平滑性と剥離性を高めることができ、更に、超薄層の樹脂シート、特にセラミックグリーンシートの欠陥の発生を抑制することができる。

## 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、基材としてのポリエステルフィルムと、離型層を有する樹脂シート成型用離型フィルムであって、

ポリエステルフィルムは、無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、

表面層A上に離型層を有し、

離型層は、離型層形成組成物が硬化された層であり、

離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を含み、

離型層の領域表面粗さ (Sa) が2 nm以下であり、

離型層表面に存在する高さ10 nm以上の突起数が200個/mm<sup>2</sup>以下である、樹脂シート成型用離型フィルムである。

[0015] このような構成を有する本願発明は、離型層の平滑性と剥離性に優れるため、例えば、厚さが0.2 μm~1.0 μm以下の樹脂シートに対し、欠陥なく均一な厚みを提供でき、ピンホールなどの欠点を抑制できる。

また、本願発明は、以下の効果を奏することができる。本発明では、平滑性が十分な基材フィルムに対して離型層を設けているため、離型層の平滑性も確保できる。更に、本発明は、離型層において、酸素阻害による硬化不良を抑制でき、離型層の高い架橋を奏することができる。このような効果を奏する本発明は、例えば、離型層表面の耐溶剤性を向上させることができる。離型層表面の耐溶剤性が向上することで、セラミックグリーンシートの成型時、内部電極の印刷時に使用する有機溶媒によって離型層が侵食されることを抑制でき、高い剥離性を有することができる。

また、本発明であれば、例えば、熱硬化性のメラミン樹脂を有する離型層と比べ、硬化反応を促進させるために高い熱を必要としない。そのため、加工時の熱によって離型フィルムの平面性が損なわれることを抑制できる。また、本発明の製造方法であれば、本発明に係る塗布工程、乾燥工程を経ることで、離型層形成組成物が凝集することを抑制することができ、極めて高い平滑性を有する離型層を備える離型フィルムを得ることができる。

[0016] より詳細には、基材フィルムの無機粒子を実質的に含有していない表面層Aに対して、所定量のカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を含有する離型層形成用組成物を塗布し、硬化させることで、極めて高い平滑性を有す

る離型層を得ることができる。

更に、離型層における、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) の含有量を所定の量以下に制御することで、離型層の加工時に基材フィルムに存在する極微小な異物、オリゴマー由来の微小突起に対し、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) が凝集することを抑制できる。特定の理論に限定して解釈すべきではないが、第1の乾燥温度を高めることで（乾燥を強くすることで）原反に起因する微細な突起に対して、成分 (a) が凝集すること防ぐことができる。

また、酸素阻害による硬化不良、離型層表面の耐溶剤性の向上、離型層への異物の混入抑制、および離型層のキズを抑制することで、セラミックグリーンシート等の被離型体に対して、剥離時のダメージや、キズ、異物などの転写によるシート変形を防ぐことができる。その結果、平滑性と硬度と、剥離性と、被離型層に対する汚染防止性に優れる離型層を得ることができる。

また、離型層形成組成物中に含まれる有機溶媒の乾燥中にカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) が凝集しづらくなり、平滑性に優れる離型層とすることができる。詳細については後述する。

[0017] また、本発明は、別の態様において、以下の工程を有する、樹脂シート成型用離型フィルムの製造方法を提供する。

表面層Aを有するポリエステルフィルムの前記表面層A上に、離型層形成組成物を塗布する塗布工程であって、

表面層Aは、無機粒子を実質的に含有していない層であり、

離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を含む

、

塗布工程；

離型層形成組成物を塗布したポリエステルフィルムを、加熱乾燥する乾燥工程であって、

前記加熱乾燥は、第1の乾燥工程と、次いで、第2の乾燥工程を有し、

前記第1の乾燥工程における乾燥温度T1は、前記第2の乾燥工程における



乾燥温度 T 2 よりも高い、乾燥工程；

前記乾燥工程後に、活性エネルギー線を照射し、離型層形成組成物を硬化させる光硬化工程。

[0018] 本発明に係る製造方法において、特に、離型層を加工する時の製造条件を所定の方法とすることで、高い平滑を有する離型層を形成できる例えば、離型層形成用組成物の塗布量、有機溶媒組成、乾燥時間、乾燥温度などを制御することが挙げられる。本願発明の条件で離型フィルムを製造することで、離型層形成用組成物中に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の凝集を抑制でき、平滑性に優れる離型層を得ることができる。詳細については後述する。

[0019] （ポリエステルフィルム）

本発明の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できる。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。

[0020] 上記ポリエステルフィルムの固有粘度は $0.50 \sim 0.70 \text{ dl/g}$ が好ましく、 $0.52 \sim 0.62 \text{ dl/g}$ がより好ましい。固有粘度が $0.50 \text{ dl/g}$ 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、 $0.70 \text{ dl/g}$ 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。

なお、本明細書において、単に「ポリエステルフィルム」と記載する場合、表面層Aを有する（積層した）ポリエステルフィルムを意味する。また、本発明において、ポリエステルフィルムは、無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、表面層A上に前記離型層を有する。

なお、明細書において言及がある場合、更に表面層Bを有する（積層した）ポリエステルフィルムを、単に「ポリエステルフィルム」と称することがある。

[0021] 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し出し機にて熔融して、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て、該未延伸フィルムを延伸することにより得ることが出来る。延伸は、二軸延伸であることが力学的特性などから好ましい。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。

[0022] 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（ $T_g$ ）以上とすることが好ましい。縦、横おのこの方向に1～8倍、特に2～6倍の延伸をすることが好ましい。

[0023] 上記ポリエステルフィルムは、厚みが $12 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $15 \sim 38 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは、 $19 \mu\text{m} \sim 33 \mu\text{m}$ である。フィルムの厚みが $12 \mu\text{m}$ 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50 $\mu$ m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。

[0024] 上記ポリエステルフィルムは、単層であっても2層以上の多層であっても構わない。ポリエステルフィルムは、実質的に無機粒子を含まない表面層Aを有する。例えば、表面層Aの単層であっても、表面層Aと他の層、例えば後述する表面層Bとを有する多層構造であってもよい。

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、実質的に無機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等の積層構成が挙げられる。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。

[0025] 本発明におけるポリエステルフィルムにおいて、離型層を塗布する表面に位置している表面層Aは、実質的に無機粒子を含有しない。本発明においては、表面層Aは、実質的に無機粒子を含有しないので、以下のような領域表面平均粗さを示すことができる。

本発明において、表面層Aの領域表面平均粗さ(Sa)は、離型層を配置する面における領域表面平均粗さ(Sa)のことであり、離型層を配置する面における領域表面平均粗さ(Sa)は、7nm以下である。Saが7nm以下であると、表面層A上に積層される離型層も高い平滑性を示すことができ、離型層の上に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い。さらには、離型層を形成する際に、表面層A上の突起に離型層成分が凝集することを抑制でき、離型層表面の平滑性の悪化を防ぐことができる。

[0026] 表面層Aの領域表面平均粗さ（ $S_a$ ）は小さいほど好ましく、0.1 nm以上であって構わない。一態様において、表面層Aの領域表面平均粗さ（ $S_a$ ）は0.1 nm以上7 nm以下であり、例えば、0.5 nm以上5 nm以下であり、0.5 nm以上4 nm以下である。このような範囲内であることにより、離型層の平滑性を高めることができ、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を抑制できる。さらには、離型層を形成する際に、表面層A上の突起に離型層成分が凝集することを抑制でき、離型層表面の平滑性の悪化を防ぐことができる。

[0027] 本発明において、「無機粒子を実質的に含有しない」とは、蛍光X線分析で無機元素を定量した場合に50 ppm以下、好ましくは10 ppm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。これは積極的に無機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フィルム中に混入する可能性があるためである。

[0028] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、離型層を配置する面の反対面に表面層Bを有してもよい。表面層Bは、粒子を含有することが好ましい。粒子を含むことで、フィルムの滑り性及び空気の抜けやすさに優れ、優れた搬送性と巻取り性を有することができる。特に、シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を含むことが好ましい。

表面層B中に含まれる粒子の量は、合計で1000～15000 ppmである。このとき、表面層Bのフィルムの領域表面平均粗さ（ $S_a$ ）は、例えば、1 nm以上40 nm以下である。より好ましくは、5 nm以上35 nm以下である。シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が1000 ppm以上であり、 $S_a$ が1 nm以上の場合、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を良好にできる。このような特徴により、例えば、厚さ0.2  $\mu$ m以上1.0  $\mu$ m以下の超薄層の樹脂シート、例えば、セラミックグリーンシートを製造する場合、巻き取られたセラミックグリーンシートのシワ、位置ずれを防止でき、搬

送性、巻取り、保管性に優れた離型フィルムを提供できる。

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、滑剤としても機能する粒子の凝集が生じにくく、粗大突起（例えば、高さ1 $\mu$ m以上の突起）ができないため、超薄層の樹脂シート、例えば、セラミックグリーンシート製造時に、例えば、巻取りによるピンホールの発生を抑制でき、品質の安定した樹脂シートを提供できる。

[0029] 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、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。他に使用できる無機粒子としては、アルミナー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い。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、粒子の脱落防止の観点から好ましい。

[0030] 上記表面層Bに添加する粒子の平均粒子径は、0.1 $\mu$ m以上2.0 $\mu$ m以下が好ましく、0.5 $\mu$ m以上1.0 $\mu$ m以下が特に好ましい。粒子の平均粒子径が0.1 $\mu$ m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2.0 $\mu$ m以下であれば、表面層Aの変形が抑制され、セラミックグリーンシートの厚みムラ及びピンホールの発生を抑制できる。

[0031] 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。また、2種類以上の異なる粒子は、上記範囲内で異なる平均粒子径を有してもよい。異なる2種類の粒子を含むことで、表面層Bに形成される凹凸を高度に制御することができ、滑り性の平滑性の両立ができるため好ましい。

[0032] 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、粒子又は不純物の混入を防ぐため、再生原料などを使用しないことが好ましい。

[0033] 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 $S_a$ が上記の範囲を満足することができで好ましい。基材フィルムの全層の厚みの50%以下であると、共押出しによる表面層B、上述の中間層C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。

[0034] 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（ $S_a$ ）は、上記の範囲を満足することが好ましい。

[0035] また、後に塗布する離型層などの密着性の向上や、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、当該コート層は、実質的に粒子を含有しないことが好ましい。

[0036] （離型層）

本発明において、離型層は表面層A上に積層される。本発明において、離型層は、離型層形成組成物が硬化された層であり、離型層及び離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を少なくとも含み、離型層の領域表面粗さ（ $S_a$ ）が2 nm以下であり、離型層表面に存在する高さ10 nm以上の突起数が200個/mm<sup>2</sup>以下である。

離型層がこのような特徴を有することで、高い平滑性が要求される超薄膜の樹脂シート、例えば、セラミックグリーンシートに対するピンホールの発

生を抑制でき、均一な膜厚の樹脂シートを形成できる。

より詳細には、本発明は、離型層において、酸素阻害による硬化不良を抑制でき、離型層の高い架橋を奏することができる。このような効果を奏する本発明は、例えば、離型層表面の耐溶剤性を向上させることができる。離型層表面の耐溶剤性が向上することで、セラミックグリーンシートの成型時、内部電極の印刷時に使用する有機溶媒によって離型層が侵食されることを抑制でき、高い剥離性を有することができる。

また、本発明であれば、硬化反応を促進させるために130℃以上の高い熱を必要としない。そのため、加工時の熱によって離型フィルムの平面性が損なわれることを抑制できる。また、樹脂シート成型用離型フィルムへの異物の混入や離型層のキズの発生を抑制でき、セラミックグリーンシート等の被離型体に対して、異物、キズの転写によるシートダメージの発生を抑制できる。

[0037] 離型層の領域表面平均粗さ (Sa) は、2 nm以下である。また、離型層表面に存在する高さ10 nm以上の突起数は200個/mm<sup>2</sup>以下である。離型フィルムの離型層表面は、その上で塗布・成型するセラミックシートに欠陥を発生させないために、上記領域表面平均粗さ (Sa) と10 nm以上の突起数が所定の条件を有する。

領域表面粗さ (Sa) が2 nm以下、且つ、高さ10 nm以上の突起数が200個/mm<sup>2</sup>以下であれば、セラミックシート成型時に、セラミックシート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。

より好ましくは、領域表面粗さ (Sa) は1.7 nm以下であり、例えば、1.6 nm以下であり、1.5 nm以下であってもよい。一態様において、領域表面粗さ (Sa) は、1.3 nm以下である。また、領域表面粗さ (Sa) は、0.1 nm以上であってもよく、0.2 nm以上であってもよい。

一方、一態様において、高さ10 nm以上の突起数は180個/mm<sup>2</sup>以下であり、例えば170個/mm<sup>2</sup>以下であり、160個/mm<sup>2</sup>以下であってもよい。一態様においては、高さ10 nm以上の突起数は120個/mm<sup>2</sup>以下であってもよく、10

0個/mm<sup>2</sup>以下であってもよい。また、高さ10nm以上の突起数は、1個/mm<sup>2</sup>以上であってよく、例えば、10個/mm<sup>2</sup>以上であってよい。

高さ10nm以上の突起数が上記範囲内であることにより、セラミックシートにピンホールなどの欠点の発生がなく、優れた離型性もバランスよく有することができる。

更に好ましくは領域表面粗さ(Sa)が1.0nm以下、かつ、高さ10nm以上の突起数が100個/mm<sup>2</sup>以下である。

本発明に係る領域表面平均粗さ(Sa)と、突起数を有する離型層は、極めて優れた平滑性を示すことができる。

[0038] 一態様において、離型層の最大突起高さ(Sp)は、20nm以下である。最大突起高さがこのような範囲であることにより、セラミックシートの欠陥をさらに抑制できる。より好ましくは、最大突起高さ(Sp)は15nm以下であり、更に好ましくは10nm以下である。

一態様において、離型層表面に存在する高さ5nm以上10nm未満の突起数と、前記10nm以上の突起数の合計が1500個/mm<sup>2</sup>以下である。離型層上に存在する高さ5nm以上10nm未満の突起数と、前記10nm以上の突起数の合計が1500個/mm<sup>2</sup>以下であることにより、セラミックシートの欠陥を更に抑制でき、高い平滑性を有する離型層を得ることができ、好ましい。

より好ましくは、高さ5nm以上10nm未満の突起数と、前記10nm以上の突起数の合計1000個/mm<sup>2</sup>以下であり、例えば、500個/mm<sup>2</sup>以下であることがさらに好ましい。

[0039] 本発明の樹脂シート成型用離型フィルムに係る離型層は、離型層形成組成物が硬化された層であり、離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)を少なくとも含む。カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)は、カチオン硬化反応により架橋反応が進行するため、酸素阻害による硬化不良が発生せずに、耐溶剤性に優れる離型層となる。そのため、セラミックグリーンシート成型時、内部電極印刷時等に使用される有機溶媒によって離型層が侵食される恐れがなく、剥離性に優れる離型層を得ることがで



きる。

[0040] 更に、本発明者らは、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を含む離型層において、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) の量が高い平滑性を有する離型層を実現するために、重要であることを見出した。

カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) は、離型層中に、90 mg/m<sup>2</sup>以下、例えば60 mg/m<sup>2</sup>以下、50 mg/m<sup>2</sup>以下で含まれていることが好ましく、40 mg/m<sup>2</sup>以下であることがより好ましく、30 mg/m<sup>2</sup>以下であるかことが更に好ましい。また、例えば、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) は、20 mg/m<sup>2</sup>以下であってもよい。

離型層中のカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) の含有量が50 mg/m<sup>2</sup>以下であると、離型層を形成する工程、例えば、乾燥工程中にポリジメチルシロキサン (a) が凝集することを抑制でき、本発明の範囲外となる突起が多数発生する恐れがなく、本願発明の効果を奏することができる。

一態様において、離型層、離型層形成組成物中に、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) 以外の成分を含有することもできる。この場合においても、特定の理論に基づいて判断すべきではないが、本発明においては、離型層の加工時にポリジメチルシロキサン (a) が離型層表面に偏析することが可能であり、含有量が50 mg/m<sup>2</sup>以下であると凝集しづらく、高い平滑性を有する離型層を形成できる。

本発明に係るポリジメチルシロキサン (a) の含有量は、少ないほど凝集しづらいが、離型層において0.1 mg/m<sup>2</sup>以上であれば、離型層のレベリング性が保たれ、コート外観が優れ、高い平滑性の離型層を得ることができる。また、0.1 mg/m<sup>2</sup>以上あれば剥離性にも優れるため好ましい。例えば、ポリジメチルシロキサン (a) の含有量は、0.5 mg/m<sup>2</sup>以上であってもよい。

本発明においては、離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を含む。また、離型層形成組成物が硬化した離型層においては、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) 由来の化合物(硬化物)が存在している。本明細書では、離型層中に存在する(a)由来の化合物についても、

単にカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) と記載する場合がある。

[0041] 本願発明において、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) とは、カチオン硬化性官能基を有するポリジメチルシロキサンを指す。カチオン硬化性官能基とは、カチオン硬化性を示す反応性官能基であり、具体的には、ビニルエーテル基、オキセタニル基、エポキシ基、脂環式エポキシ基が例として挙げられる。なかでも、オキセタニル基、エポキシ基、脂環式エポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有していることが反応性の観点から好ましく、脂環式エポキシ基であることが最も好ましい。このような官能基を有することで、カチオン硬化反応によって架橋構造が形成され、耐溶剤性に優れ、優れた剥離性を有する離型層となるため好ましい。

[0042] カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) が有するカチオン硬化性官能基の数は、1つ以上であればよい。例えば、カチオン硬化性官能基を2つ以上で有することで、カチオン硬化反応がより進行しやすくなり、架橋密度の高い離型層となるため好ましい。カチオン硬化性官能基の導入位置は特に制限されず、ポリジメチルシロキサンの側鎖や末端に有しているものが一般的である。ポリジメチルシロキサンの構造は、直鎖構造でも分岐構造でも良く、カチオン硬化性官能基以外の官能基を有していても問題なく使用することができる。

[0043] カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) は、市販のものを好適に使用することができる。例としては、荒川化学工業社製のシリコリース（登録商標）UV POLY 200、UV POLY 201、UV POLY 215、UV RCA 200、UV RCA 251、信越化学工業社製のX-62-7622、X-62-7629、X-62-7660、KF-101、KF-105、X-22-343、X-22-169AS、X-22-169B、X-22-163、X-22-173BX、X-22-173DX、X-22-9002、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のUV 9440E、UV 9430などが挙げられる。

[0044] カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) の重量平均分子量は1000

～500000であることが好ましく、5000～100000であることがより好ましい。重量平均分子量が1000以上であると、カチオン硬化反応が進行しやすく剥離性に優れるため好ましい。500000以下であると、粘度が高くなりすぎず、塗工性に優れ、高い平面性を有する離型層となるため好ましい。

[0045] 本発明の離型層形成組成物には、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) に加えて、他の樹脂を含有させることもできる。この場合、離型層の膜厚を薄くすることができる。本発明では無機粒子を実質的に含有していない基材フィルムの表面層A上に離型層を設けるため、離型層の膜厚が薄くても、極めて高い平滑を有する離型層とすることができる。また、離型層の膜厚が薄いため、硬化反応が進行しやすく、より高速で加工することができ、経済的に離型層を得ることができる。

[0046] さらに膜厚が薄いと、基材フィルム、離型加工工程等に存在する極微小な異物などが離型層に取り込まれるおそれがない。そのため、離型層表面に異物起因の突起が生じるおそれがなく、前述のような平滑な表面を有する離型層を得ることができる。

[0047] カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を主成分とする組成物を硬化させた離型層の場合、離型層の膜厚は0.001 $\mu$ m以上、0.050 $\mu$ m未満であることが好ましい。0.001 $\mu$ m以上であると、離型性に優れるため好ましい。0.050 $\mu$ m未満であると、離型層形成組成物の凝集を防ぐことができ、平滑な離型層となり好ましい。

なお、本発明において、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を主成分とする場合、離型層の樹脂固形分100質量部に対して、組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を50質量部以上、例えば50質量部超、好ましくは70質量部以上、例えば、80質量部以上含み、一態様においては、90質量部以上含む。また、実質的に、離型層の樹脂固形分の全体に、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) が含まれる態様であってもよい。

[0048] 本発明の離型層形成組成物には、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) に加えて、カチオン硬化型樹脂 (b) を含有することもできる。この時 (b) は (a) とは異なる樹脂であり、樹脂 (b) は、ポリジメチルシロキサン構造を有さないものである。具体的には、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型化合物 (b-1) と、脂環式エポキシ基を有する環状シロキサン化合物 (b-2) の2種類に大別される。

[0049] 一態様において、離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) に加えて、更に、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型化合物 (b-1) を含有する。シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型化合物 (b-1) の例としては、カチオン硬化性官能基を分子内に2個以上有し、シリコーン骨格を有さないポリマー、モノマーが挙げられる。なかでも2個以上のエポキシ基、または脂環式エポキシ基を有する樹脂が好ましく、2個以上の脂環式エポキシ基を有することがより好ましい。例えば、脂環式エポキシ基の数は、6個以下であってもよい。

脂環式エポキシ基を2個以上有することで、カチオン硬化反応によって架橋反応が進行し、耐溶剤性に優れる離型層となる。また、同時に離型層に含まれるポリジメチルシロキサン (a) とも架橋反応が進行するため、剥離性に優れ、かつポリジメチルシロキサン (a) のセラミックグリーンシートへの移行も抑えられるため好ましい。

[0050] 一態様において、離型層形成組成物は、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化性樹脂 (b-1) と、ポリジメチルシロキサン (a) とを共に含むので、高い平滑性を有する離型層を実現できる。化合物 (b-1) を含有する離型層とすることで、基材フィルムに存在する微細な凹凸や極微小な異物、オリゴマー由来の突起などを埋めることができ、超平滑な離型層となる。また、紫外線によって硬化反応が進行するため、高い平滑性を有する離型層となる。特定の理論に限定して解釈すべきではないが、離型層加工時の離型層形成組成物中の乾燥工程において、均一に (b-1) および (a) がレベリングし、平面性が高まったあとに硬化が進行すると推測でき、高い平滑性を有す

る離型層を得ることができる。また、同時に含まれるポリジメチルシロキサン (a) は、本発明においては、乾燥工程において離型層表面に偏析するため、剥離性にも優れる離型層を得ることができる。

[0051] シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型化合物 (b-1) は低分子量のモノマーであることが好ましい。具体的には、数平均分子量が200以上、5000未満であることが好ましく、200以上、2500未満であることがより好ましく、200以上、1000未満であることが更に好ましい。数平均分子量が200以上であると、沸点が低くならず、離型層加工時の離型層形成組成物の乾燥工程で、カチオン硬化型化合物 (b-1) が揮発する恐れがなく好ましい。5000未満であると、離型層の架橋密度が高まり、耐溶剤性に優れるため好ましい。また、乾燥工程中に流動性のある液状の状態が存在できるため、レベリング性に優れ、超平滑な離型層となるため好ましい。

[0052] シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型化合物 (b-1) は市販のものを好適に使用することができる。脂環式エポキシ基を有する化合物の例としては、ダイセル社製のセロキサイド2021P、セロキサイド2081、エポリードGT401、EHPE3150、四国化成社製のHiREM-1、ENEOS社製のTHI-DE、DE-102、DE-103などが挙げられる。エポキシ基を有する樹脂の例としては、DIC社のEPICLON (登録商標) 830、840、850、1051-75M、N-665、N-670、N-690、N-673-80M、N-690-75M、ナガセケムテック社製のデナコール(登録商標)EX-611、EX-313、EX-321などが挙げられる。

[0053] 離型層におけるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) とカチオン硬化型化合物 (b-1) の合計100質量部に対し、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型化合物 (b-1) の含有量が80質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

カチオン硬化型化合物 (b-1) の含有量を80質量%以上とし、離型層中の主成分とすることで、架橋密度が高く剥離性に優れる離型層となるため好

ましい。また、離型層中に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) の含有量を少なくでき、乾燥工程で離型層表面にポリジメチルシロキサン (a) 由来の組成が凝集することを抑制でき、平面性が悪化する恐れがなく好ましい。カチオン硬化型化合物 (b-1) の含有量が多いほど平滑性に優れた離型層となるが、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を含有し剥離性を確保するためには、カチオン硬化型化合物 (b-1) は、99.9質量%以下であることが好ましい。

本発明において、離型層形成組成物が硬化した離型層においては、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型化合物 (b-1) 由来の化合物(硬化物)が存在している。本明細書では、離型層中に存在する(b-1)由来の化合物についても、単に、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型化合物 (b-1) と記載する場合がある。

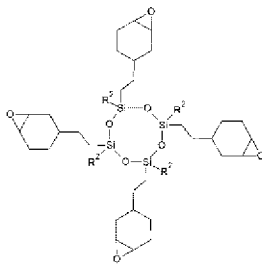
[0054] 離型層形成組成物がカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) とカチオン硬化型化合物 (b-1) を含む場合、離型層の架橋密度が高く、耐溶剤性に優れ、優れた剥離力を有する離型層となるため好ましい。また、カチオン硬化型化合物 (b-1) を含有していると、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) の含有量を所定の範囲としながら、離型層の膜厚を厚くすることができるため好ましい。離型層の膜厚を厚くすることで、基材フィルムに存在する傷、極微小な凹凸を埋めることができ、前述のとおり平滑な離型層が得られるため好ましい。

[0055] 離型層形成組成物がカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) とカチオン硬化型化合物 (b-1) を含む場合、離型層の膜厚は0.05  $\mu\text{m}$ 以上、1.0  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.1  $\mu\text{m}$ 以上、0.5  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。0.05  $\mu\text{m}$ 以上であると、平滑な離型層となるため好ましい。1.0  $\mu\text{m}$ 以下であると、カールが発生せずに平面性に優れた離型フィルムが得られるため好ましい。

[0056] 一態様において、離型層形成組成物は、更に脂環式エポキシ基を有する環状シロキサン化合物 (b-2) を有してもよい。脂環式エポキシ基を有する

環状シロキサン化合物（b-2）の例としては、下記構造式（化1）で示されるものなどが挙げられる（化1中、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキル基）。また、環状シロキサン骨格を有するカチオン硬化型化合物（b-2）は少なくとも脂環式エポキシ基が2個以上有していることが好ましい。脂環式エポキシ基が2個以上あると、カチオン硬化反応が進行し、架橋密度の高い離型層となるため好ましい。

[0057] [化1]



[0058] 脂環式エポキシ基を有する環状シロキサン化合物（b-2）を用いることで、前記カチオン硬化型化合物（b-1）を用いた時と同様の理由で超平滑な離型層となるため好ましい。すなわち、基材フィルムに存在する微細な凹凸や極微小な異物、オリゴマー由来の突起などを埋めることができる。また、紫外線によって硬化反応が進行するため、離型層加工時の離型層形成組成物の乾燥工程で均一に化合物（b-2）およびポリジメチルシロキサン（a）がレベリングし、平面性が高まったあとに硬化が進行するため、超平滑な離型層を得ることができる。さらに、本発明においては、同時に含まれるポリジメチルシロキサン（a）は乾燥工程において離型層表面に偏析するため、剥離性にも優れた離型層を得ることができる。

[0059] 脂環式エポキシ基を有する環状シロキサン化合物（b-2）は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）と相溶性が良いため、離型層中に適度に混ざり合い、互いに架橋反応が進行する。そのため、耐溶剤性に優れ、優れた剥離性を示す離型層となるため好ましい。また、環状シロキサン化合物（b-2）は環状シロキサン構造を有していることから剛直な分子骨格を有しており、硬化した時の膜硬度が高まるため好ましい。膜硬度が高まることで

、樹脂シート、例えばセラミックグリーンシートを剥離する際に、離型層が変形しづらくなり、良好な剥離性を示すことができる。さらには、離型層にキズが発生しづらくなり、離型層のキズが樹脂シート、例えばセラミックグリーンシートに転写し不具合が生じるおそれがなく好ましい。

[0060] 離型層形成組成物に環状シロキサン化合物（b-2）が含まれていると、基材フィルムに対する離型層の密着性が向上するため好ましい。離型層の密着性が向上すると、搬送工程でのキズの発生が抑制でき、また樹脂シート剥離時に離型層が転写するおそれなく好ましい。

[0061] 一態様において、環状シロキサン化合物（b-2）は、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有する。分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有することで、カチオン硬化反応によって架橋反応が進行し、耐溶剤性に優れた離型層となる。また、同時に離型層に含まれるポリジメチルシロキサン（a）とも架橋反応が進行するため、剥離性に優れ、かつポリジメチルシロキサン（a）のセラミックグリーンシートへの移行も抑えられるため好ましい。

例えば、環状シロキサン化合物（b-2）は、分子内に6個以下の脂環式エポキシ基を有する。

[0062] 脂環式エポキシ基を有する環状シロキサン化合物（b-2）は、市販のものを使用することができる。例えば、信越化学工業社製のX-40-2670、X-40-2678などが挙げられる。

[0063] 離型層におけるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）と環状シロキサン化合物（b-2）の合計100質量部に対し、環状シロキサン化合物（b-2）の含有量は80質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。環状シロキサン化合物（b-2）の含有量を80質量%以上とし、離型層中の主成分とすることで、架橋密度が高く剥離性に優れた離型層となるため好ましい。また、離型層中に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の含有量が少なくでき、本発明においては、乾燥工程で、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）が離型層表面に凝集することを抑制でき、



平面性が悪化する恐れがなく好ましい。環状シロキサン化合物（b-2）の含有量が多いほど平滑性に優れる離型層となり、例えば、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を含有し剥離性を確保するためには、環状シロキサン化合物（b-2）は、99.9質量%以下であることが好ましい。

本発明において、離型層形成組成物が硬化した離型層においては、環状シロキサン化合物（b-2）由来の化合物(硬化物)が存在している。本明細書では、離型層中に存在する環状シロキサン化合物（b-2）由来の化合物についても、単に、環状シロキサン化合物（b-2）と記載する場合がある。

[0064] 離型層形成組成物がカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）と環状シロキサン化合物（b-2）を含む場合、離型層の膜厚は0.05 $\mu$ m以上、1.0 $\mu$ m以下であることが好ましく、0.1 $\mu$ m以上、0.5 $\mu$ m以下であることがより好ましい。0.05 $\mu$ m以上であると、平滑な離型層となるため好ましい。1.0 $\mu$ m以下であると、カールが発生せずに平面性に優れた離型フィルムが得られるため好ましい。

[0065] 一態様において、離型層は、カチオン硬化型樹脂（b-1）と環状シロキサン化合物（b-2）を共に含んでもよく、これらカチオン硬化型樹脂（b-1）と環状シロキサン化合物（b-2）の合計量は、離型層におけるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とカチオン硬化型化合物（b-1）および環状シロキサン化合物（b-2）の合計100質量部に対し、80質量%以上99.9質量%以下であることができる。

[0066] 本発明において、離型層を形成するためにカチオン硬化反応を進行させる必要がある。そのため、離型層形成組成物は、酸発生剤（c）を含むことが好ましい。また、離型層には、酸発生剤（c）由来の化合物が存在し得る。ここで、離型層中に存在する酸発生剤（c）由来の化合物についても、単に、酸発生剤（c）と記載する場合がある。

酸発生剤としては、特に限定されず一般的なものが使われるが、紫外線照射下で酸が発生する光酸発生剤を用いることで、加工時の熱量を抑えることができ、平面性に優れた離型層となるため好ましい。

- [0067] 光酸発生剤としては、オニウムイオンと非求核性アニオンから成る塩を使用することが反応性の観点から好適である。また、鉄アレーン錯体に代表される有機金属錯体や、トロピリウムに代表されるカルボカチオン塩を用いてもよく、アントラセン誘導体や電子吸引基で置換されたフェノール類、例えばペンタフルオロフェノールを用いてもよい。
- [0068] 前記オニウムイオンと非求核性アニオンから成る塩を光酸発生剤として用いる場合には、オニウムイオンとしては、例えば、ヨードニウム、スルフォニウム、アンモニウムが使用できる。オニウムイオンの有機基としては、トリアリール、ジアリール（モノアルキル）、モノアリール（ジアルキル）、トリアルキルを用いてよく、ベンゾフェノンや9-フルオレンを導入しても、それ以外の有機基を用いてもよい。非求核性アニオンとしては、ヘキサフルオロホスフォレート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロボレート、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートを用いることが好適である。また、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ガリウムイオンや、フッ素アニオンのいくつかをパーフルオロアルキル基や有機基に置き換えたアニオンを用いてもよく、それ以外のアニオン成分を用いてもよい。
- [0069] 光酸発生剤の添加量は、離型層におけるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とカチオン硬化型化合物（b-1）および/または環状シロキサン化合物（b-2）の合計100質量部に対して0.1~10質量%であり、より好ましくは、0.5~8質量%である。さらに好ましくは1~5質量%である。0.1質量%以上とすることで、発生する酸の量が不十分となり硬化不足となるおそれがなく好ましい。また、10質量%以下とすることで、発生する酸の量が適量となり、成型するセラミックグリーンシートへの酸の移行量を抑えることができるために好ましい。
- [0070] 本明細書において、離型層におけるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とカチオン硬化型化合物（b-1）および/または環状シロキサン化合物（b-2）の合計100質量部とは、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の固形分、カチオン硬化型樹脂（b）の固形分の合計値を意味す

る。なお、離型層がカチオン硬化型樹脂 (b) を含まない態様においては、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) の重量が離型層における樹脂固形分 100 質量部に相当する。

[0071] 一態様において、離型層形成組成物は、SP値 ( $\delta$ ) が 14 以上 17 以下の有機溶媒を含み、離型層形成組成物は、SP値 ( $\delta$ ) が 14 以上 17 以下の前記有機溶媒を、離型層形成組成物の全重量 100 質量部に対し 10 質量%以上の量で含有する。

SP値 ( $\delta$ ) が 14~17 の有機溶媒は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) に対して優れた溶解性を示す。そのため、塗布工程後の乾燥工程において、有機溶媒が乾燥されて離型層形成組成物中の (a) の濃度が高まっても均一に溶解した状態を保つことができ、凝集せずにきれいにレベリングし、平滑な離型層を得ることができる。

また、含有量が 10 質量%以上であれば、乾燥中にカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) が長い時間溶解した状態を保つことができるため、乾燥中に凝集して平滑性が悪化する恐れがなく好ましい。

SP値 ( $\delta$ ) が 14 以上 17 以下の前記有機溶媒の詳細は、後述する。

[0072] 本発明において、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。

[0073] 本発明によって得られる離型フィルムは、セラミックグリーンシートを剥離するときの剥離力が 0.01 mN/mm 以上、2.0 mN/mm 以下であることが好ましい。より好ましくは、0.05 mN/mm 以上、1.0 mN/mm 以下である。剥離力が 0.01 mN/mm 以上であると、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 2.0 mN/mm 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なく好ましい

[0074] 本発明によって得られる離型フィルムは、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 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であっても離型層表面を平滑にすることができる。そのため、使用する溶剂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。

[0075] (離型フィルムの製造方法)

本発明は、別の実施態様において、以下の工程を有する、樹脂シート成型用離型フィルムの製造方法を提供する。

表面層Aを有するポリエステルフィルムの前記表面層A上に、離型層形成組成物を塗布する塗布工程であって、

前記表面層Aは、無機粒子を実質的に含有していない層であり、

離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を含む

、  
塗布工程；

離型層形成組成物を塗布した前記ポリエステルフィルムを、加熱乾燥する乾燥工程であって、

前記加熱乾燥は、第1の乾燥工程と、次いで、第2の乾燥工程を有し、前記第1の乾燥工程における乾燥温度 $T_1$ は、前記第2の乾燥工程における乾燥温度 $T_2$ よりも高い、乾燥工程；

前記乾燥工程後に、活性エネルギー線を照射し、離型層形成組成物を硬化させる光硬化工程。

[0076] 本発明の製造方法であれば、第1の乾燥条件を強くすることで（乾燥を強めることで）離型層を構成する樹脂の凝集を防ぎ、高い平滑性を有する離型層を得ることができる。

更に、離型層形成組成物中の溶媒のSP値を所定の値とすることで、離型層を構成する樹脂の凝集を防ぎ、高い平滑性を有する離型層を得ることができる。

このように、本発明は、第1の乾燥工程が所定の条件を有し、一態様において、特定の溶剤を用いることで、高い平滑性を有する離型層を得ることができる。

[0077] 本発明の離型フィルムの製造方法は、少なくともカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)を含有した離型層形成組成物を、ポリエステルフィルムの無機粒子を実質的に含有していない表面層A上に塗布する塗布工程、塗布後にフィルムを、例えば、乾燥炉を用いて加熱乾燥する乾燥工程、及び加熱乾燥後に活性エネルギー線を用いて硬化する光硬化工程を順に有している。特に、塗布工程、乾燥工程、光硬化工程の順に行う方法を採用することが好ましい。

[0078] 本発明の製造方法によると、塗布工程における製造条件を工夫することで、高い平滑性を有する離型層が実現できることが見出された。具体的には、離型層形成組成物中にSP値( $\delta$ )が14~17の有機溶媒を含有することで、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)の凝集を抑えることができ、優れた離型層を得ることができる。SP値( $\delta$ )は物質の溶解性の予測に用いることができ、SP値( $\delta$ )が14~17の有機溶媒は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)に対して優れた溶解性を示す。そのため、塗布工程後の乾燥工程において、有機溶媒が乾燥されて離型層形成組成物中の(a)の濃度が高まっても均一に溶解した状態を保つことができ、凝集せずにきれいにレベリングし、平滑な離型層を得ることができる。

[0079] 離型層形成組成物中に含まれるSP値( $\delta$ )14~17の有機溶媒の含有量は、離型層形成組成物の100質量部に対し、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることが好ましい。10質量%以上であれば、乾燥中にカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)が長い時間溶解した状態を保つことができるため、乾燥中に凝集して平滑性が悪化する恐れがなく好ましい。例えば、SP値( $\delta$ )14~17の有機溶媒の含有量は、離型層形成組成物の100質量部に対し、80質量%以下、例えば、65質量%以下であり、50質量%未満であってもよい。

[0080] 本明細書中におけるSP値 ( $\delta$ ) は、ヒルデブランド溶解度パラメータを採用している。ヒルデブランド溶解度パラメータは実験的にはハンセン溶解度パラメータ (Hansen Solubility Parameters、HSP値) から式1のようにして算出することができる。

$$\text{SP値}(\delta) = (\delta_d)^2 + (\delta_p)^2 + (\delta_h)^2)^{1/2} \dots \dots \dots \text{(式1)}$$

ここで ( $\delta_D$ ) は分散力項、 ( $\delta_P$ ) は極性項、 ( $\delta_H$ ) は水素結合力項であり、ヒルデブランド溶解度パラメータを3成分に分解した考え方がハンセン溶解度パラメータである。

また、コンピュータソフトウェアであるHSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice) 等を用いて算出することもでき、本明細書で述べる値は、HSPiP ver4.0内のデータベースに記載のHSP値を用いて、式1の通り算出した値を採用している。

[0081] SP値 ( $\delta$ ) が14~17の有機溶媒としては、例えば、ノルマルヘキサン ( $\delta:14.9$ )、ノルマルヘプタン ( $\delta:15.3$ )、ノルマルオクタン ( $\delta:15.5$ )、イソプロピルエーテル ( $\delta:15.8$ )、1,1-ジエトキシエタン ( $\delta:15.9$ )、メチルシクロヘキサン ( $\delta:16.0$ )、シクロペンタン ( $\delta:16.5$ )、シクロヘキサン ( $\delta:16.8$ ) などが例として挙げられる。

[0082] 離型層形成組成物の塗布量は10g/m<sup>2</sup>以下であることが好ましく、8g/m<sup>2</sup>以下であることがより好ましい。塗布量が10g/m<sup>2</sup>以下であれば、例えばグラビア塗工方式で塗布した際に、フィルムとグラビアロール間のキス部で液乱れが生じづらくなり、平滑性に優れた離型層が得られるため好ましい。

[0083] 本発明において、離型層形成物組成物に含まれる溶媒は、2種類以上であることが好ましく、そのうち少なくとも1つは前述の通りSP値( $\delta$ )14~17の溶媒であり、また少なくとも1つは沸点が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、塗膜を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、離型層形成組成物全体に対し、10～70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、ノルマルオクタン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸イソブチル、ノルマルブタノールなどが挙げられる。

[0084] 本発明において、離型層形成組成物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、サーフェスタップやデプスタップ、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を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、1  $\mu\text{m}$ 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0.5  $\mu\text{m}$ 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、離型層を形成する塗液中に混入する異物を除去することができ、本発明の離型フィルムに付着する異物を減少することができ、平滑性に優れた離型層が得られるため好ましい。

[0085] 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。

[0086] 離型層形成組成物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。乾燥炉内で乾燥することが好ましく、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。

[0087] 乾燥工程は、乾燥初期の恒率乾燥工程（以下、第1の乾燥工程とよぶ）と、減率乾燥工程（以下、第2の乾燥工程とよぶ）の2つの乾燥工程に分けることができる。2つの工程は第1の乾燥工程、第2の乾燥工程の順で連続していることが好ましく、乾燥炉内でゾーン分けすることで区別することができる。第1の（初期）乾燥工程は第1の乾燥炉、第2の（後期）乾燥工程は第2の乾燥炉を用いて乾燥させることができる。

[0088] 本発明者らは、離型層の平滑性を高めるためには、第1の乾燥工程における乾燥温度 $T_1$ は、前記第2の乾燥工程における乾燥温度 $T_2$ よりも高いことが重要であることを見出した。第1の乾燥炉温度と第2の乾燥炉温度は後述の範囲にすることが好ましい。このような条件で製造することで、第1の乾燥工程における恒率乾燥時間は短く、第2の乾燥工程における減率乾燥時間は長くすることができ、平面性に優れた離型層が得られるため好ましい。

[0089] さらに、本発明者らは、第1の乾燥炉内温度を高めて、恒率乾燥時間を短くすることが重要であることを見出した。

より具体的には、乾燥温度 $T_1$ は、 $90^{\circ}\text{C}$ 以上、 $180^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $100^{\circ}\text{C}$ 以上、 $150^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。第1の乾燥炉内の温度を高め、恒率乾燥時間を短くすることで、離型層形成組成物中に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の凝集を防ぐことができるため好ましい。第1の乾燥炉の温度が高いほど、恒率乾燥時間が短くなり好ましいが、高すぎると熱によるフィルムの平面性の悪化が生じるため、 $180^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。 $90^{\circ}\text{C}$ 以上であると、乾燥能力が十分となり好ましい。

[0090] 第2の乾燥炉内温度は $60^{\circ}\text{C}$ 以上 $140^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $80^{\circ}\text{C}$ 以上、 $120^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。第2の乾燥工程においては、乾燥時間を遅くすることで光硬化する前の離型層表面を荒らすことなく乾燥することができ、離型層の平滑性が高まるため好ましい。

[0091] 例えば、第1の乾燥工程における恒率乾燥時間は、第2の乾燥工程にお



る減率乾燥時間よりも短時間であることが好ましい。これにより、フィルムの平面性の悪化を防ぎ、その上、光硬化する前の離型層表面を荒らすことなく乾燥することができ、離型層の平滑性を高めることができる。

[0092] 塗布後、第1の乾燥炉内に入るまでの時間は0.1秒以上、2.5秒以内であることが好ましく、0.1秒以上、2.0秒以内であることが好ましく、短いほど好ましい。第1の乾燥炉内に入るまでの時間を早くすることで、第1の乾燥工程における乾燥時間を短くすることができ、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)の凝集が抑制され、平滑性に優れた離型層が得られるため好ましい。乾燥炉内に入るまでの時間は、加工速度と加工機台の構造から算出することができる。

[0093] 本発明の製造方法は、乾燥工程後に、活性エネルギー線を照射し、離型層形成組成物を硬化させる光硬化工程を含む。

光硬化工程において、活性エネルギー線を照射することで乾燥後の離型層形成組成物のカチオン硬化反応が進行する。使用する活性エネルギー線としては、紫外線、電子線など既知の技術を使用することができ、紫外線を用いることが好ましい。紫外線を用いた時の積算光量は、照度と照射時間の積で表すことができる。例えば、10~500 mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。前記下限以上にすることで、離型層を十分に硬化させることができるため好ましい。前記上限以下とすることで照射時の熱によるフィルムへの熱ダメージを抑制することができ離型層表面の平滑性を維持することができるため好ましい。

[0094] 活性エネルギー線を照射するときは、フィルムの裏面をバックアップロールで保持することが好ましい。バックアップロールを設けることで活性エネルギー線源との距離を一定に保つことができるため均一に照射でき好ましい。また、バックアップロール表面を冷却しフィルムを冷却しながら活性エネルギー線を照射することが好ましい。冷却することで活性エネルギー線を照射した場合でもフィルムが熱によるダメージを受けにくく離型層表面の平滑性を維持することができるため好ましい。

[0095] 一態様において、本発明の製造方法は、無機化合物を含む樹脂シートを製造するための、離型フィルムを製造する方法を提供する。

[0096] (樹脂シート)

本発明における樹脂シートは、樹脂を含むシートであれば、特に限定されない。一態様において、本発明の離型フィルムは、無機化合物を含む樹脂シートを成型するための離型フィルムである。無機化合物としては、金属粒子、金属酸化物、鉱物などを例示でき、例えば、炭酸カルシウム、シリカ粒子、アルミ粒子、チタン酸バリウム粒子等を例示できる。本発明は、平滑性の高い離型層を有するため、これら無機化合物を樹脂シートに含む態様であっても、無機化合物に起因し得る欠点、例えば、樹脂シートの破損、離型層から樹脂シートの剥離が困難になる問題を抑制できる。

樹脂シートを形成する樹脂成分は、用途に応じて適宜選択できる。一態様において、無機化合物を含む樹脂シートは、セラミックグリーンシートである。例えば、セラミックグリーンシートは、無機化合物として、チタン酸バリウムを含むことができる。また、樹脂成分として、例えば、ポリビニルブチラール系樹脂を含むことができる。

一態様において、樹脂シートは厚さが、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下である。

例えば、本発明は、このような無機化合物を含む樹脂シートを製造するための離型フィルムを製造する方法を、提供できる。また、本発明における、樹脂シート成型用離型フィルムの製造方法は、厚さが $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の樹脂シートを成型する工程を含んでもよい。

[0097] (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の外部電極と電氣的に

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の外部電極と電氣的に接続されている。

[0098] 一態様において、本発明の離型フィルムは、セラミックグリーンシート製造用離型フィルムであり、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、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は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有するセラミックグリーンシートを成型できる

より詳細には、例えば、以下のようにしてセラミックグリーンシートは製造される。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。セラミックグリーンシートの厚みは、 $0.2\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の極薄品が求められてきている。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

[0099] 以下に、実施例を用いて本発明について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

[0100] (離型層厚み)

切り出した離型フィルムを樹脂包埋し、ウルトラマイクロ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、断面観察を行い、観察したTEM画像から離型層の膜厚を測定した。厚みが薄すぎて断面観察で正確に評価できない場合は、反射分光膜厚計（大塚電子社製、FE-3000）を用いて測定した。

[0101]（離型層の重量）

本明細書中において、離型層厚み $1\mu\text{m}$ 当たりの重量が $1\text{g}/\text{m}^2$ として算出した重量の値を採用した。例えば、前述の方法で測定した離型層厚みが $0.2\mu\text{m}$ の場合、離型層の総重量は $0.2\text{g}/\text{m}^2$ である。また、離型層中に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の重量、カチオン硬化型樹脂（b）の重量、酸発生剤（c）の重量は、離型層形成組成物中に含まれる各成分の配合比率と離型層の総重量から計算した値を採用した。例えば、離型層厚みが $0.2\mu\text{m}$ 、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の離型層重量比率が5質量部の場合、離型層中に含まれる（a）の重量は $0.01\text{g}/\text{m}^2$ である。なお、離型層重量比率（質量%）は、成分（a）と成分（b）の合計を100質量部として計算した。

[0102]（離型層形成組成物の塗布量）

塗布工程で使用した離型層形成組成物の液消費重量と加工面積から算出した値を採用した。

[0103]（塗布後から第1の乾燥炉までの時間）

塗布部から第1の乾燥炉までのフィルム走行距離と、加工速度から算出した値を採用した。

[0104]（領域表面粗さ $S_a$ 、最大突起高さ $S_p$ ）

非接触表面形状計測システム（VertScan R550H-M100）を用いて、下記の条件で測定した。領域表面平均粗さ（ $S_a$ ）は、5回測定の平均値を採用し、最大突起高さ（ $S_p$ ）は7回測定し最大値と最小値を除いた5回の測定結果における、最大の値のものを採用した。

（測定条件）

- ・測定モード：WAVEモード
- ・対物レンズ：50倍
- ・0.5×Tubeレンズ
- ・測定面積 187  $\mu\text{m}$  × 139  $\mu\text{m}$

(解析条件)

- ・面補正：4次補正
- ・補間処理：完全補間

[0105] (高さ10nm以上の突起数、高さ5nm以上の突起数)

上記最大突起高さを測定した全7回の測定値の中で、中心の値を示した測定データを用いて、粒子解析を行った。粒子解析は、Vertscan R550H-M100の解析ソフトを用いて下記条件で求めた。上記領域表面粗さ、最大突起高さ測定と同面積の測定面積にて粒子解析を行い、最高度が10nm以上の突起数、または5nm以上の突起数を算出した。突起数は1m<sup>2</sup>換算に変換した値を採用した。

(粒子解析条件)

- ・面補正：4次補正
- ・保管処理：完全補間
- ・突解析
- ・基準高さ：ゼロ面

[0106] (セラミックシート剥離力)

下記、材料からなるスラリー組成物Ⅰを10分間攪拌混合し、ビーズミルを用いて直径0.5mmのジルコニアビーズで10分間分散し1次分散体を得た。その後下記材料からなるスラリー組成物Ⅱを(スラリー組成物Ⅰ)：  
(スラリー組成物Ⅱ) = 3.4 : 1.0の比率になるように1次分散体に加え、ビーズミルを用いて直径0.5mmのジルコニアビーズで10分間2次分散し、セラミックスラリーを得た。

(スラリー組成物Ⅰ)

トルエン

22

. 3 質量部	
エタノール	1 8
. 3 質量部	
チタン酸バリウム(平均粒径 1 0 0 n m)	5 7
. 5 質量部	
ホモゲノール L - 1 8 (花王社製)	1
. 9 質量部	
(スラリー組成物 I I)	
トルエン	3 9
. 6 質量部	
エタノール	3 9
. 6 質量部	
フタル酸ジオクチル	3
. 3 質量部	
ポリビニルブチラール (積水化学社製 エスレック B M - S)	1 6
. 3 質量部	
1-エチル-3-メチルイミダゾリウムエチルサルフェート	0.
5 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ションャーを用いて乾燥後のスラリーが 1. 0  $\mu$ m になるように塗工し 6 0  $^{\circ}$ C で 1 分乾燥して、セラミックグリーンシート付き離型フィルムを得た。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、S J - F 0 2 0 ) を用いて除電した後に剥離試験機 (協和界面科学社製、V P A - 3、ロードセル荷重 0. 1 N) を用いて、剥離角度 9 0 度、剥離温度 2 5  $^{\circ}$ C、剥離速度 1 0 m / m i n で剥離した。剥離する向きとしては、剥離試験機付属の S U S 板上に両面接着テープ (日東電工社製、N o. 5 3 5 A) を貼りつけ、その上にセラミックグリーンシート側を両面テープと接着する形で離型フィルムを固定し、離型フィルム側を引っ張る形で剥離した。得られた測定値の

うち、剥離距離 20 mm～70 mmの剥離力の平均値を算出し、その値を剥離力とした。測定は計5回実施し、その剥離力の平均値の値を採用し、評価を行った。得られた剥離力の数値から下記の基準で判定した。

○：0.1 mN/mm以上、1.0 mN/mm未満

×：1.0 mN/mm以上

[0107] (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剥離性評価と同様にして離型フィルムの離型面に厚さ1 μmのセラミックグリーンシートを成型した。次いで、成型したセラミックグリーンシート付き離型フィルムから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25 cm<sup>2</sup>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1個以上

[0108] (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TPA 1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160 ppm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65 ppm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40 ppm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<sup>2</sup>）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し出し、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。

[0109]（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（I）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。）。

[0110]（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、別個の溶融押し出し機押し出し機により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/分のスピードで押し出し（キャスト）し、静電密着法により30℃のキャスト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。層比率は各押し出し機の吐出量計算



でPET (I) / (II) = 60質量%/40質量%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1nm、表面層BのSaは28nmであった。

[0111] (積層フィルムX2の製造)

積層フィルムX2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、表面層A及び表面層Bに粒子を含有した構成になっている。積層フィルムX2の表面層AのSaは24nm、表面層BのSaは24nmであった。

[0112] (カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a))

(a)-1: UV POLY 215(荒川化学工業製、固形分100%)

[0113] (カチオン硬化型樹脂(b))

(b)-1: セロキサイド2021P(ダイセル社製、固形分100%)

(b)-2: X-40-2670(信越化学工業製、固形分100%)

[0114] (酸発生剤(c))

(c)-1: CPI-101A(サンアプロ社製、固形分50%)

[0115] (実施例1)

積層フィルムX1の表面層A上に下記組成の離型層形成組成物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、リバースグラビアを用いて塗布量が5.0g/m<sup>2</sup>になるように塗工した。その後、0.5秒後に第1の乾燥炉に入るように加工速度を調整し、第1の乾燥炉温度120℃、第2の乾燥炉温度90℃で連続的に加熱乾燥した。乾燥工程後、冷却ロール上で紫外線照射機(ヘレウス社製、Hバルブ)を用いて積算光量100mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、離型層を硬化させることで樹脂シート

成型用離型フィルムを得た。また、得られた離型フィルムの平滑性、剥離性、およびピンホール評価を行った結果、表1に示すように良好な結果が得られた。

このように、得られた樹脂シート成型用離型フィルムは、例えば、厚さが0.2  $\mu\text{m}$ 以上1.0  $\mu\text{m}$ 以下の樹脂シートの製造が可能な離型フィルムであった。

なお、表に記載の各成分(a), (b), (c)の重量( $\text{mg}/\text{m}^2$ )は、固形分当たりの含有比率(離型層総重量に対する各成分の重量)を示している。

(離型層形成組成物1)

メチルエチルケトン	24.0
00質量部	
(SP値( $\delta$ ): 19.1、( $\delta_D$ ): 16.0、( $\delta_P$ ): 9.0、( $\delta_H$ ): 5.1)	
トルエン	24.00
0質量部	
(SP値( $\delta$ ): 18.2、( $\delta_D$ ): 18.0、( $\delta_P$ ): 1.4、( $\delta_H$ ): 2.0)	
ノルマルヘプタン	48.00
0質量部	
(SP値( $\delta$ ): 15.3、( $\delta_D$ ): 15.3、( $\delta_P$ ): 0.0、( $\delta_H$ ): 0.0)	
(a) - 1	0.0
39質量部	
(b) - 1	3.8
83質量部	
(c) - 1	0.0
78質量部	

[0116] (実施例2~4)

表 1 に記載の離型層の組成、製造方法に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

[0117] (実施例 5)

下記の組成の離型層形成組成物 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

(離型層形成組成物 2)

メチルエチルケトン	38.4
00 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 19.1、( $\delta_D$ ) : 16.0、( $\delta_P$ ) : 9.0、( $\delta_H$ ) : 5.1)	
トルエン	38.40
0 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 18.2、( $\delta_D$ ) : 18.0、( $\delta_P$ ) : 1.4、( $\delta_H$ ) : 2.0)	
ノルマルヘプタン	19.20
0 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 15.3、( $\delta_D$ ) : 15.3、( $\delta_P$ ) : 0.0、( $\delta_H$ ) : 0.0)	
(a) - 1	0.1
96 質量部	
(b) - 1	3.7
26 質量部	
(c) - 1	0.0
78 質量部	

[0118] (実施例 6)

離型層形成組成物中のノルマルヘプタンをシクロヘキサン (SP 値 ( $\delta$ ) : 16.8、( $\delta_D$ ) : 16.8、( $\delta_P$ ) : 0.0、( $\delta_H$ ) : 0.2)に変更した以外は、実施例 2 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た

。

## [0119] (実施例 7, 8)

表 1 に記載の塗布量と固形分比率に変更した以外は、実施例 2 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。この時、有機溶媒比率は離型層形成組成物 1 と同様になるように調製した。

## [0120] (実施例 9)

以下の組成の離型層形成用組成物 3 に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

(離型層形成用組成物 3)

メチルエチルケトン	24.0
00質量部	
(SP値( $\delta$ ): 19.1、( $\delta_D$ ): 16.0、( $\delta_P$ ): 9.0、( $\delta_H$ ): 5.1)	
トルエン	24.00
0質量部	
(SP値( $\delta$ ): 18.2、( $\delta_D$ ): 18.0、( $\delta_P$ ): 1.4、( $\delta_H$ ): 2.0)	
ノルマルヘプタン	48.0
00質量部	
(SP値( $\delta$ ): 15.3、( $\delta_D$ ): 15.3、( $\delta_P$ ): 0.0、( $\delta_H$ ): 0.0)	
(a) - 1	0.0
39質量部	
(b) - 2	3.8
83質量部	
(c) - 1	0.0
78質量部	

## [0121] (実施例 10~12)

表 1 に記載の離型層の組成、製造方法に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

[0122] (実施例 1 3)

下記組成の離型層形成組成物 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

(離型層形成組成物 4)

メチルエチルケトン	38.4
00 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 19.1、( $\delta_D$ ) : 16.0、( $\delta_P$ ) : 9.0、( $\delta_H$ ) : 5.1)	
トルエン	38.40
0 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 18.2、( $\delta_D$ ) : 18.0、( $\delta_P$ ) : 1.4、( $\delta_H$ ) : 2.0)	
ノルマルヘプタン	19.20
0 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 15.3、( $\delta_D$ ) : 15.3、( $\delta_P$ ) : 0.0、( $\delta_H$ ) : 0.0)	
(a) - 1	0.1
96 質量部	
(b) - 2	3.7
26 質量部	
(c) - 1	0.0
78 質量部	

[0123] (実施例 1 4)

離型層形成組成物中のノルマルヘプタンをシクロヘキサン (SP 値 ( $\delta$ ) : 16.8、( $\delta_D$ ) : 16.8、( $\delta_P$ ) : 0.0、( $\delta_H$ ) : 0.2)に変更した以外は、実施例 2 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た

。

## [0124] (実施例 15、16)

表 1 に記載の塗布量と固形分比率に変更した以外は、実施例 2 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。この時、有機溶媒比率は離型層形成組成物 3 と同様になるように調製した。

## [0125] (実施例 17)

下記組成の離型層形成用組成物 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で超薄層樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

(離型層形成用組成物 5)

メチルエチルケトン	24.95
0 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 19.1、( $\delta_D$ ) : 16.0、( $\delta_P$ ) : 9.0、( $\delta_H$ ) : 5.1)	
トルエン	24.95
0 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 18.2、( $\delta_D$ ) : 18.0、( $\delta_P$ ) : 1.4、( $\delta_H$ ) : 2.0)	
ノルマルヘプタン	49.90
0 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 15.3、( $\delta_D$ ) : 15.3、( $\delta_P$ ) : 0.0、( $\delta_H$ ) : 0.0)	
(a) - 1	0.1
96 質量部	
(c) - 1	0.0
04 質量部	

## [0126] (実施例 18)

表 1 に記載の固形分濃度に変更し、さらに、有機溶媒比率は離型層形成組成物 5 と同様になるように調製した以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂シー

ト成型用離型フィルムを得た。

[0127] (実施例 19)

表 1 に記載の製造方法に変更した以外は、実施例 17 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

[0128] (実施例 20)

離型層形成組成物 6 に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で超薄層樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

(離型層形成用組成物 6)

メチルエチルケトン 39.92

0 質量部

(SP 値 ( $\delta$ ) : 19.1、( $\delta_D$ ) : 16.0、( $\delta_P$ ) : 9.0、( $\delta_H$ ) : 5.1)

トルエン 39.92

0 質量部

(SP 値 ( $\delta$ ) : 19.1、( $\delta_D$ ) : 16.0、( $\delta_P$ ) : 9.0、( $\delta_H$ ) : 5.1)

ノルマルヘプタン 19.96

0 質量部

(SP 値 ( $\delta$ ) : 15.3、( $\delta_D$ ) : 15.3、( $\delta_P$ ) : 0.0、( $\delta_H$ ) : 0.0)

(a) - 1 0.1

96 質量部

(c) - 1 0.0

04 質量部

[0129] (実施例 21)

離型層形成組成物 5 中のノルマルヘプタンをシクロヘキサン (SP 値 ( $\delta$ ) : 16.8、( $\delta_D$ ) : 16.8、( $\delta_P$ ) : 0.0、( $\delta_H$ ) : 0.2) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得

た。

[0130] (実施例 22、23)

表 1 に記載の塗布量、固形分濃度に変更した以外は、実施例 17 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。この時、有機溶媒比率は離型層形成組成物 5 と同様になるように調製した。

[0131] (比較例 1)

下記組成の離型層形成組成物 7 に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で超薄層樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

(離型層形成組成物 7)

メチルエチルケトン	24.0
00 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 19.1、( $\delta_D$ ) : 16.0、( $\delta_P$ ) : 9.0、( $\delta_H$ ) : 5.1)	
トルエン	24.00
0 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 18.2、( $\delta_D$ ) : 18.0、( $\delta_P$ ) : 1.4、( $\delta_H$ ) : 2.0)	
ノルマルヘプタン	48.00
0 質量部	
(SP 値 ( $\delta$ ) : 15.3、( $\delta_D$ ) : 15.3、( $\delta_P$ ) : 0.0、( $\delta_H$ ) : 0.0)	
(b) - 1	3.9
22 質量部	
(c) - 1	0.0
78 質量部	

[0132] (比較例 2)

下記組成の離型層形成組成物 8 に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で超薄層樹脂シート成型用離型フィルムを得た。



(離型層形成組成物 8)

メチルエチルケトン	24.0
00質量部	
(SP値( $\delta$ ): 19.1、( $\delta_D$ ): 16.0、( $\delta_P$ ): 9.0、( $\delta_H$ ): 5.1)	
トルエン	24.00
0質量部	
(SP値( $\delta$ ): 18.2、( $\delta_D$ ): 18.0、( $\delta_P$ ): 1.4、( $\delta_H$ ): 2.0)	
ノルマルヘプタン	48.00
0質量部	
(SP値( $\delta$ ): 15.3、( $\delta_D$ ): 15.3、( $\delta_P$ ): 0.0、( $\delta_H$ ): 0.0)	
(a) - 1	2.9
41質量部	
(b) - 2	0.9
81質量部	
(c) - 1	0.0
78質量部	

[0133] (比較例 3)

下記組成の離型層形成組成物 9 に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で超薄層樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

(離型層形成組成物 9)

メチルエチルケトン	24.0
00質量部	
(SP値( $\delta$ ): 19.1、( $\delta_D$ ): 16.0、( $\delta_P$ ): 9.0、( $\delta_H$ ): 5.1)	
トルエン	24.00

0 質量部

(SP値 ( $\delta$ ) : 18.2、( $\delta_D$ ) : 18.0、( $\delta_P$ ) : 1.4、( $\delta_H$ ) : 2.0)

ノルマルヘプタン

48.00

0 質量部

(SP値 ( $\delta$ ) : 15.3、( $\delta_D$ ) : 15.3、( $\delta_P$ ) : 0.0、( $\delta_H$ ) : 0.0)

(a) - 1

3.9

22 質量部

(c) - 1

0.0

78 質量部

[0134] (比較例4)

積層フィルムX2に塗布した以外は、実施例10と同様の方法で超薄層樹脂シート成型用離型フィルムを得た。

[0135]

[表1A]

実施例	離型フィルム										離型層総重量 (mg/m <sup>2</sup> )
	基材フィルム	離型層									
		(a)カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン			(b)カチオン硬化型樹脂			(c)酸発生剤			
		種類	離型層中に含まれる量 mg/m <sup>2</sup>	種類	離型層中に含まれる量 mg/m <sup>2</sup>	種類	離型層中に含まれる量 mg/m <sup>2</sup>	種類	離型層中に含まれる量 mg/m <sup>2</sup>	種類	
実施例1	X1	(a)-1	2.0	(b)-1	194	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例2	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例3	X1	(a)-1	39	(b)-1	157	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例4	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例5	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例6	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例7	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例8	X1	(a)-1	10	(b)-1	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例9	X1	(a)-1	2.0	(b)-2	194	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例10	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200		

[0136]

[表1B]

実施例	離型フィルム										離型層総重量 (mg/m <sup>2</sup> )
	基材フィルム					離型層					
	(a)カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン		(b)カチオン硬化型樹脂		(c)酸発生剤		厚み (μm)				
	種類	離型層中に含まれる量 mg/m <sup>2</sup>	種類	離型層中に含まれる量 mg/m <sup>2</sup>	種類	離型層中に含まれる量 mg/m <sup>2</sup>		種類	離型層中に含まれる量 mg/m <sup>2</sup>	種類	離型層中に含まれる量 mg/m <sup>2</sup>
実施例11	X1	(a)-1	39	(b)-2	157	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例12	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例13	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例14	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例15	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例16	X1	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	0.2	200		
実施例17	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	0.01	10		
実施例18	X1	(a)-1	49	-	-	(c)-1	1.0	0.05	50		
実施例19	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	0.01	10		
実施例20	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	0.01	10		

[0137]

[表1C]

		離型フィルム						離型層総重量 (mg/m <sup>2</sup> )
		(a)カチオン硬化型ポリシメチルシロキサン		(b)カチオン硬化型樹脂		(c)酸発生剤		
基材フィルム	離型層	種類	離型層中に含まれる重量mg/m <sup>2</sup>	種類	離型層中に含まれる重量mg/m <sup>2</sup>	種類	離型層中に含まれる重量mg/m <sup>2</sup>	厚み(μm)
		実施例21	X1	(a)-1	10	-	-	
実施例22	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	10
実施例23	X1	(a)-1	10	-	-	(c)-1	0.2	10
比較例1	X1	-	-	(b)-2	196	(c)-1	3.9	200
比較例2	X1	(a)-1	147	(b)-2	49	(c)-1	3.9	200
比較例3	X1	(a)-1	196	-	-	(c)-1	3.9	200
比較例4	X2	(a)-1	10	(b)-2	186	(c)-1	3.9	200

[0138]

[表2A]

	製造方法						離型フィルム								
	塗工			乾燥			平滑性			剥離性					
	SP値(δ)14~17の有機溶媒			第1乾燥工程			高さ10nm以上の突起数、 /1mm <sup>2</sup>	高さ5nm以上10nm未満の突起数と高さ10nm以上の突起数の合計値、 /1mm <sup>2</sup>	セラミックシート剥離力 (mN/mm)	評価	ピンホール				
	離型層形成組成物	SP値(δ)	溶媒比率	離型層形成組成物中の含有比率	T1 (°C)	T2 (°C)									
塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	固形分 (質量%)	種類	種類	種類	種類	Sa (nm)	Sp (nm)								
実施例1	5	4.0	ヘブタン	50	15.3	48	120	90	0.7	10	38	308	0.7	○	○
実施例2	5	4.0	ヘブタン	50	15.3	48	120	90	0.7	14	38	769	0.4	○	○
実施例3	5	4.0	ヘブタン	50	15.3	48	120	90	1.4	19	77	1154	0.4	○	○
実施例4	5	4.0	ヘブタン	50	15.3	48	100	90	0.9	14	115	885	0.4	○	○
実施例5	5	4.0	ヘブタン	20	15.3	19	120	90	0.9	17	77	769	0.4	○	○
実施例6	5	4.0	シクロヘキサン	50	16.8	48	120	90	1	14	115	769	0.4	○	○
実施例7	8	2.5	ヘブタン	50	15.3	49	120	90	1.2	15	77	1154	0.4	○	○
実施例8	3	6.7	ヘブタン	50	15.3	47	120	90	0.7	10	38	385	0.4	○	○
実施例9	5	4.0	ヘブタン	50	15.3	48	120	90	0.7	10	38	308	0.7	○	○
実施例10	5	4.0	ヘブタン	50	15.3	48	120	90	0.7	14	38	769	0.4	○	○

[0139]

[表2B]

	製造方法										離型フィルム						
	塗工					乾燥					平滑性				剥離性		
	離型層形成組成物		SP値(δ)14~17の有機溶媒			第1乾燥工程		第2乾燥工程			Sa (nm)	Sp (nm)	高さ10nm以上の突起数 /1mm <sup>2</sup>	高さ5nm以上10nm未満の突起数と高さ10nm以上の突起数の合計値 /1mm <sup>2</sup>	セラミックシートの剥離力 (mN/mm)	評価	ピンホール
	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	固形分 (質量%)	種類	溶媒比率	SP値 (δ)	離型層形成組成物中の含有比率 %	T1 (°C)	T2 (°C)									
実施例11	5	4.0	ヘブタン	50	15.3	48	120	90	1.4	19	77	1154	0.4	○	○		
実施例12	5	4.0	ヘブタン	50	15.3	48	100	90	0.9	14	115	885	0.4	○	○		
実施例13	5	4.0	ヘブタン	20	15.3	19	120	90	0.8	14	77	769	0.4	○	○		
実施例14	5	4.0	シクロヘキサン	50	16.8	48	120	90	1	14	77	769	0.4	○	○		
実施例15	8	2.5	ヘブタン	50	15.3	49	120	90	1.2	15	77	1154	0.4	○	○		
実施例16	3	6.7	ヘブタン	50	15.3	47	120	90	0.7	10	77	385	0.4	○	○		
実施例17	5	0.2	ヘブタン	50	15.3	50	120	90	1.1	16	77	962	0.4	○	○		
実施例18	5	1.0	ヘブタン	50	15.3	50	120	90	1.4	19	192	1269	0.4	○	○		
実施例19	5	0.2	ヘブタン	50	15.3	50	100	90	1.1	16	154	1154	0.4	○	○		
実施例20	5	0.2	ヘブタン	20	15.3	20	120	90	1.2	16	115	981	0.4	○	○		

[0140]

[表2C]

	製造方法										離型フィルム				
	塗工					乾燥					平滑性		剥離性		
	離型層形成組成物		SP値(δ)14~17の有機溶媒			第1乾燥工程		第2乾燥工程			高さ10nm以上の突起数/mm <sup>2</sup>	高さ5nm以上10nm未満の突起数と高さ10nm以上の突起数の合計値/mm <sup>2</sup>	セラミックシート剥離力(mN/mm)	評価	ピンホール
	塗布量(g/m <sup>2</sup> )	固形分(質量%)	種類	溶媒比率	SP値(δ)	離型層形成組成物中の含有比率 <sub>γ</sub>	T1(°C)	T2(°C)	Sa(nm)	Sa(nm)					
実施例21	5	0.2	シクロヘキサン	50	16.8	50	120	90	1.1	16	77	962	0.4	○	○
実施例22	8	0.1	ヘプタン	50	15.3	50	120	90	1.3	15	115	1154	0.4	○	○
実施例23	3	0.3	ヘプタン	50	15.3	50	120	90	1.1	10	77	385	0.4	○	○
比較例1	5	4.0	ヘプタン	50	15.3	48	120	90	0.8	10	38	308	剥離不可	x	x
比較例2	5	4.0	ヘプタン	50	15.3	48	120	90	4	80	3846	9615	2.1	x	x
比較例3	5	4.0	ヘプタン	50	15.3	48	120	90	3	45	962	3077	0.4	○	x
比較例4	5	4.0	ヘプタン	50	15.3	48	120	90	16	860	20000	38462	0.4	○	x

[0141] 比較例1は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)を含有していないため、セラミックシートの剥離力が大きく、剥離することが不可能であった。比較例2~4は、高さ10nm以上の突起数が200個/mm<sup>2</sup>を超過しており、被離型物であるグリーンシートにピンホールが生じた。更に、比較例4は



、基材全体に無機粒子が存在し、離型フィルムの平滑性が著しく悪く、グリーンシートの破損、ピンホール等が生じた。

#### 産業上の利用可能性

[0142] 本発明によれば、離型層の平滑性と剥離性を高めることで、厚みが1  $\mu\text{m}$  以下の超薄層品でも欠陥が少ない樹脂シートを成型できる離型フィルムを提供することで、樹脂シートを不良が生じる恐れなく製造することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 基材としてのポリエステルフィルムと、離型層を有する樹脂シート成型用離型フィルムであって、  
前記ポリエステルフィルムは、無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、  
前記表面層A上に前記離型層を有し、  
前記離型層は、離型層形成組成物が硬化された層であり、  
前記離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を含み、  
前記離型層の領域表面粗さ（Sa）が2 nm以下であり、  
前記離型層表面に存在する高さ10 nm以上の突起数が200個/mm<sup>2</sup>以下である、  
樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項2] 前記離型層の最大突起高さ（Sp）が20 nm以下であり、離型層表面に存在する高さ5 nm以上10 nm未満の突起数と前記10 nm以上の突起数の合計が1500個/mm<sup>2</sup>以下である、請求項1に記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項3] 前記カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）が、ビニルエーテル基、オキセタニル基、エポキシ基、脂環式エポキシ基から選択される官能基を少なくとも1つ有する、  
請求項1または2に記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項4] 離型層に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の含有量が90 mg/m<sup>2</sup>以下である、請求項1～3のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項5] 前記離型層形成組成物は、更に、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型化合物（b-1）を含有し、  
前記カチオン硬化型化合物（b-1）は、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有し、

カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とカチオン硬化型化合物（b-1）の合計100質量部に対して、前記カチオン硬化型化合物（b-1）の含有量が80質量%以上である、請求項1～4のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。

[請求項6] 前記離型層形成組成物は、更に、脂環式エポキシ基を有する環状シロキサン化合物（b-2）を含有し、  
前記環状シロキサン化合物（b-2）は、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有し、  
カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）と環状シロキサン化合物（b-2）の合計100質量部に対して、前記環状シロキサン化合物（b-2）の含有量が、80質量%以上である、請求項1～5のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。

[請求項7] 前記離型層形成組成物は、SP値（ $\delta$ ）が1.4以上1.7以下の有機溶媒を含み、  
離型層形成組成物は、SP値（ $\delta$ ）が1.4以上1.7以下の前記有機溶媒を、離型層形成組成物の全重量100質量部に対し10質量%以上の量で含有する、  
請求項1～6のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。

[請求項8] 無機化合物を含む樹脂シートを製造するための離型フィルムである、請求項1～7のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。

[請求項9] 無機化合物を含む樹脂シートが、セラミックグリーンシートである請求項8に記載の樹脂シート成型用離型フィルム

[請求項10] 厚さが0.2  $\mu\text{m}$ 以上1.0  $\mu\text{m}$ 以下の樹脂シートを成型するための離型フィルムである、請求項1～9のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2021/046720**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/36</i> (2006.01)i; <i>B28B 1/30</i> (2006.01)i; <i>B32B 7/06</i> (2019.01)i FI: B32B27/00 L; B32B27/00 101; B32B27/36; B32B7/06; B28B1/30 101		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B27/00; B32B27/36; B28B1/30; B32B7/06		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/073875 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 18 April 2019 (2019-04-18) claims 1, 3-8, paragraphs [0032]-[0062], examples, tables 1, 2	1, 3, 5, 8-10
A	entire text, all drawings	2, 4, 6, 7
A	JP 2004-351626 A (TEIJIN DUPONT FILMS JAPAN LTD) 16 December 2004 (2004-12-16) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2003-305806 A (TOYO BOSEKI) 28 October 2003 (2003-10-28) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2017-200761 A (TORAY INDUSTRIES) 09 November 2017 (2017-11-09) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2016-30343 A (MITSUBISHI PLASTICS INC) 07 March 2016 (2016-03-07) entire text, all drawings	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>14 February 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>01 March 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2021/046720</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/073875	A1	18 April 2019	CN 111201119 A entire text, all drawings KR 10-2020-0066680 A	
JP	2004-351626	A	16 December 2004	(Family: none)	
JP	2003-305806	A	28 October 2003	(Family: none)	
JP	2017-200761	A	09 November 2017	(Family: none)	
JP	2016-30343	A	07 March 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i; B28B 1/30(2006.01)i; B32B 7/06(2019.01)i FI: B32B27/00 L; B32B27/00 101; B32B27/36; B32B7/06; B28B1/30 101		
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）） B32B27/00; B32B27/36; B28B1/30; B32B7/06 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	WO 2019/073875 A1（東洋紡株式会社）18.04.2019（2019-04-18） 請求項1, 3-8, 段落[0032]-[0062], 実施例, 表1, 2	1, 3, 5, 8-10
A	全文, 全図	2, 4, 6, 7
A	JP 2004-351626 A（帝人デュボンフィルム株式会社）16.12.2004（2004-12-16） 全文, 全図	1-10
A	JP 2003-305806 A（東洋紡績株式会社）28.10.2003（2003-10-28） 全文, 全図	1-10
A	JP 2017-200761 A（東レ株式会社）09.11.2017（2017-11-09） 全文, 全図	1-10
A	JP 2016-30343 A（三菱樹脂株式会社）07.03.2016（2016-03-07） 全文, 全図	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 14.02.2022	国際調査報告の発送日 01.03.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 塩屋 雅弘 4S 5879 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/046720

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/073875	A1	18.04.2019	CN 111201119 A 全文,全図 KR 10-2020-0066680 A	
JP	2004-351626	A	16.12.2004	(ファミリーなし)	
JP	2003-305806	A	28.10.2003	(ファミリーなし)	
JP	2017-200761	A	09.11.2017	(ファミリーなし)	
JP	2016-30343	A	07.03.2016	(ファミリーなし)	