

(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
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/032007 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/42* (2006.01)
B28B 1/30 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/030846

(22) 国際出願日: 2019年8月6日(06.08.2019)

(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 2018-151655 2018年8月10日(10.08.2018) 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).
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, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** RELEASE FILM FOR MANUFACTURING CERAMIC GREEN SHEET

(54) 発明の名称: セラミックグリーンシート製造用離型フィルム

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a release film for manufacturing a ceramic green sheet, whereby the release film can be peeled with a small uniform force even from an ultra-thin ceramic green sheet having a thickness of 1 μ m or less, there is no risk of pinholes and other defects in the release film, and transfer of a silicone component to the ceramic green sheet is suppressed. [Solution] A release film for manufacturing a ceramic green sheet, the release film having as a base material a biaxially oriented polyester film, the base material having on at least one surface thereof a surface layer A containing essentially no inorganic particles, a release layer being layered directly or via another layer on the surface of the surface layer A on the at least one surface, the release layer being obtained by curing a composition including at least a release agent and a melamine-based compound, the release agent being a polyorganosiloxane containing a carboxyl group, and the content ratio of the melamine-based compound being at least 80% by mass with respect to the solid content of the composition forming the release layer.

(57) 要約: 【課題】厚みが1 μ m以下の超薄層セラミックグリーンシートでも、低く均一な力で剥離することができ、ピンホールなどの欠陥が生じるおそれがなく、セラミックグリーンシートへのシリコン成分の移行が抑制されたセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを提供すること。【解決手段】二軸配向ポリエステルフィルムを基材とし、前記基材が少なくとも片面に無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、少なくとも片面の表面層Aの表面上に直接又は他の層を介して離型層が積層されており、前記離型層が少なくとも離型剤とメラミン系化合物を含む組成物が硬化されてなるものであり、離型剤がカルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンであり、かつメラミン系化合物の含有率が前記離型層形成用組成物の固形分に対し80質量%以上であるセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：セラミックグリーンシート製造用離型フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックグリーンシート製造用離型フィルムに関するものであり、更に詳しくは超薄層のセラミックグリーンシート製造時にピンホール及び厚みムラによる工程不良の発生を抑制でき、離型層中のシリコン成分が製造されるセラミックグリーンシートへ移行することを抑制することができる、超薄層のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 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、積層セラミックコンデンサ、セラミック基板等のセラミックグリーンシート成型用に使用されている。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、離型フィルムに、チタン酸バリウムなどのセラミック成分とバインダー樹脂を含有したスラリーを塗工し乾燥することで成型される。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剥離したのち、セラミックグリーンシートを積層、プレスし、焼成、外部電極を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。ポリエステルフィルム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。そのため、優れた平坦性を有する離型層表面を実現するための手法が種々開発されてきた（例えば、特許文献1、2参照）。

[0003] しかしながら近年、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、特に $0.2\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 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た。薄膜化が進むとセラミックグリーン

シートの強度が低下するため、離型層表面の平滑化だけではなく、セラミックグリーンシートを離型フィルムから剥離するときの剥離力を低くかつ均一にすることが要求されるようになってきた。つまり、離型フィルムからセラミックグリーンシートを剥離するときにセラミックグリーンシートにかかる力を極力少なくし、セラミックグリーンシートにダメージを与えないようにすることがより重要になってきている。

[0004] また、離型層中のシリコン成分は、製造されるセラミックグリーンシートにおける離型層と接触した面に容易に転移することがある。シリコンが転移した面は滑り性が生じ、接着性が低下する。このようなシリコン成分の転移しやすい離型フィルムでセラミックグリーンシートを製造し、さらに当該セラミックグリーンシートを用いて積層セラミック製品を製造すると、積層されたセラミックグリーンシート同士に圧力がかけられたときに、積層セラミック製品の層間において面方向のズレが発生する場合がある。このようなズレが生じると、得られる積層セラミック製品において電極等の位置精度が低下し、積層セラミック製品の製品性能が得られなくなる。このため、セラミックグリーンシートへのシリコン成分の転移の少ない離型フィルムが求められている。

[0005] そこで、1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するポリオルガノシロキサンと、ヒドロキシル基と反応するメラミン系樹脂とを使用することにより、シリコン移行量の少ない離型フィルムが提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかし、移行量は少なくなるものの、ポリオルガノシロキサンのヒドロキシル基が乾燥工程でメラミン系樹脂と強い相互作用を示すため、最終的にできる離型層表面にシリコンが出にくくなるため、セラミックグリーンシートの剥離力が高くなり、セラミックグリーンシートにダメージを与える場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-117899号公報

特許文献2：国際公開第2013／145864号

特許文献3：特開2017－007227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、離型フィルムの離型層表面の高い平滑性を維持し、剥離力が低く均一であるため厚みが1 μ m以下の超薄層品でも欠陥が少なくセラミックグリーンシートを成型でき、かつセラミックグリーンシートへのシリコン成分の移行が抑制されたセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 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、ポリエステルフィルムを用い、少なくとも片面に離型層を設け、離型層に少なくともメラミン系化合物とカルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンを含有する組成物を硬化させた構成にすることでセラミックグリーンシートへのシリコン成分の移行を抑制でき、剥離性に優れたセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを提供できることを見出した。

[0009] 即ち、本発明は以下の構成よりなる。

1. 二軸配向ポリエステルフィルムを基材とし、前記基材が少なくとも片面に無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、少なくとも片面の表面層Aの表面上に直接又は他の層を介して離型層が積層されており、前記離型層が少なくとも離型剤とメラミン系化合物を含む組成物が硬化されてなるものであり、離型剤がカルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンであり、かつメラミン系化合物の含有率が前記離型層形成用組成物の固形分に対し80質量%以上であるセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

2. 基材の片面に無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、基材の前記表面層Aとは反対側に表面層Bを有し、表面層Bが粒子を含有し、

前記粒子の少なくとも一部がシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子であり、表面層Bの質量に対する粒子の合計含有率が5000～15000ppmである上記第1に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

3. 前記離型フィルムの離型層の領域表面平均粗さ（Sa）が7nm以下であり、かつ、最大突起高さ（P）が100nm以下である上記第1または第2に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

4. 上記第1～第3のいずれかに記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを用いてセラミックグリーンシートを成型するセラミックグリーンシートの製造方法であって、成型されたセラミックグリーンシートが0.2μm～1.0μmの厚みを有するセラミックグリーンシートの製造方法。

5. 上記第4に記載のセラミックグリーンシートの製造方法を採用するセラミックコンデンサの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の超薄層のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムは、離型層の表面が平滑であり、従来のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムと比較してセラミックグリーンシート製造時にピンホール及び厚みムラによる工程不良の発生を抑制でき、かつ離型層中のシリコン成分のセラミックグリーンシートへの移行の少なく、0.2～1.0μmの超薄層のセラミックグリーンシートを好適に製造することができるものである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0012] 本発明の超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムは、二軸配向ポリエステルフィルムの少なくとも片面に実質的に無機粒子を含有しない表面層Aを有しており、表面層A上には、直接もしくは他の層を介して少なくともメラミン系化合物とカルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンを含む組成物を硬化させてなる離型層が積層されていることが好ましい。

[0013] （ポリエステルフィルム）

本発明において基材として用いる二軸配向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フイルム成形したものを使用することが出来るが、好ましくは、芳香族二塩基酸成分とジオール成分からなる結晶性の線状飽和ポリエステルであるのが良く、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート又はこれらの樹脂の構成成分を主成分とする共重合体がさらに好適であり、とりわけポリエチレンテレフタレートから形成されたポリエステルフィルムが特に好適である。ポリエチレンテレフタレートは、エチレンテレフタレートの繰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。

[0014] 上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの固有粘度は0.50~0.70 dl/gが好ましく、0.52~0.62 dl/gがより好ましい。固有粘度が0.50 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 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。

[0015] 本発明における二軸配向ポリエステルフィルムの製造方法は特に限定されず、従来一般に用いられている方法を用いることが出来る。例えば、前記ポリエステルを押出機にて溶融して、フィルム状に押出し、回転冷却ドラムにて冷却することにより未延伸フィルムを得て、該未延伸フィルムを二軸延伸することにより得ることが出来る。二軸延伸フィルムは、縦方向あるいは横

方向の一軸延伸フィルムを横方向または縦方向に逐次二軸延伸する方法、或いは未延伸フィルムを縦方向と横方向に同時二軸延伸する方法で得ることが出来る。

[0016] 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。

[0017] 上記ポリエステルフィルムは、厚みが12～50 μm であることが好ましく、さらに好ましくは15～38 μm であり、より好ましくは、19 μm ～33 μm である。フィルムの厚みが12 μm 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 μm 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。

[0018] 上記二軸配向ポリエステルフィルム基材は、単層であっても2層以上の多層であっても構わないが、少なくとも片面には実質的に無機粒子を含まない表面層Aを有することが好ましい。2層以上の多層構成からなる積層ポリエステルフィルムの場合は、実質的に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等の積層構造が挙げられる。当然ながら層Cは複数の層構成であっても構わない。また、表面層Bには粒子を含まないこともできる。その場合、フィルムをロール状に巻き取るための滑り性付与するため、表面層B上には粒子とバインダーを含んだコート層を設けることが好ましい。

[0019] 本発明における二軸配向ポリエステルフィルム基材において、離型層を塗布する面を形成する表面層Aは、実質的に無機粒子を含有しないことが好ましい。このとき、表面層Aの領域表面平均粗さ（ S_a ）は、7 nm以下が好

ましい。S aが7 nm以下であると、積層する超薄層セラミックグリーンシートの成型時にピンホールなどの発生が起こりにくく好ましい。表面層Aの領域表面平均粗さ（S a）は小さいほど好ましいと言えるが、0.1 nm以上であって構わない。ここで、表面層A上に後述のアンカーコート層などを設ける場合は、コート層に実質的に無機粒子を含まないことが好ましく、コート層積層後の領域表面平均粗さ（S a）が前記範囲に入ることが好ましい。本発明において、「無機粒子を実質的に含有しない」とは、ケイ光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剥離して、フィルム中に混入する場合があるためである。

[0020] 本発明における二軸配向ポリエステルフィルム基材において、離型層を塗布する面の反対面を形成する表面層Bは、フィルムの滑り性や空気の抜けやすさの観点から、粒子を含有することが好ましく、特にシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を用いることが好ましい。含有される粒子含有量は、表面層B中に粒子の合計で5000～15000 ppm含有することが好ましい。このとき、表面層Bのフィルムの領域表面平均粗さ（S a）は、1～40 nmの範囲であることが好ましい。より好ましくは、5～35 nmの範囲である。シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が5000 ppm以上、S aが1 nm以上の場合には、フィルムをロール状に巻き上げるときに、空気を均一に逃がすことができ、巻き姿が良好で平面性良好により、超薄層セラミックグリーンシートの製造に好適なものとなる。また、シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が15000 ppm以下、S aが40 nm以下の場合には、滑剤の凝集が生じにくく、粗大突起ができないため、超薄層のセラミックグリーンシート製造時に品質が安定し好ましい。

[0021] 上記表面層Bに含有する粒子としては、シリカ及び／又は炭酸カルシウム以外に不活性な無機粒子及び／又は耐熱性有機粒子などを用いることができ

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

[0022] 上記表面層Bに添加する粒子の平均粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。粒子の平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 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 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であれば、離型層表面の粗大粒子によるセラミックグリーンシートにピンホールが発生するおそれがなく好ましい。

[0023] 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。

[0024] 表面層Bに粒子を含まない場合は、表面層B上に粒子を含んだコート層で易滑性を持たせることが好ましい。本コート層は、特に限定されないが、ポリエステルフィルムの製膜中に塗工するインラインコートで設けることが好ましい。表面層Bに粒子を含まず、表面層B上に粒子を含むコート層を有する場合、コート層の表面は、上述の表面層Bの領域表面平均粗さ（ S_a ）と同様の理由により、領域表面平均粗さ（ S_a ）が $1\sim40\ \text{nm}$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは、 $5\sim35\ \text{nm}$ の範囲である。

[0025] 上記離型層を設ける側の層である表面層Aには、ピンホール低減の観点から、滑剤などの粒子の混入を防ぐため、再生原料などを使用しないことが好ましい。

[0026] 上記離型層を設ける側の層である表面層Aの厚み比率は、基材フィルムの全層厚みの 20% 以上 50% 以下であることが好ましい。 20% 以上であれ

ば、表面層Bなどに含まれる粒子の影響をフィルム内部から受けづらく、領域表面平均粗さ S_a が上記の範囲を満足することが容易であり好ましい。基材フィルムの全層の厚みの50%以下であると、表面層Bにおける再生原料の使用比率を増やすことができ、環境負荷が小さくなり好ましい。

[0027] 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。

[0028] また、後に塗布する離型層などの密着性を向上させたり、帯電を防止するなどのために表面層A及び／または表面層Bの表面に製膜工程内の延伸前または一軸延伸後のフィルムにコート層を設けてもよく、コロナ処理などを施すこともできる。

[0029] （離型層の構造）

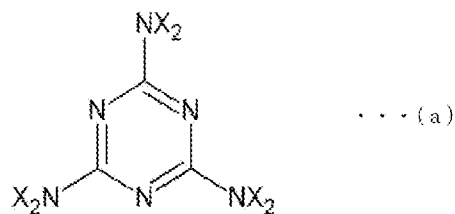
本発明における離型層には、少なくともメラミン系化合物とカルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンを含む組成物が硬化されてなることが好ましい。本発明の効果を損なわない範囲で、前記樹脂や添加剤以外にも他の成分を添加することができる。

[0030] 本発明における離型層に用いるメラミン系化合物としては、一般的なものを使用でき特に限定されないが、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られ、1分子中にトリアジン環、及びメチロール基及び／又はアルコキシメチル基をそれぞれ1つ以上有していることが好ましい。具体的には、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロールメラミン誘導体に、低級アルコールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等を脱水縮合反応させてエーテル化した化合物などが好ましい。メチロール化メラミン誘導体としては、例えばモノメチロールメラミン、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン

を挙げることができる。1種類を用いても2種類以上も用いても構わない。

[0031] 本発明における離型層は、剥離時に生じる離型層の変型を抑制し、剥離力を低く均一にするために架橋密度が高く高弾性率にすることが好ましい。そのため、1分子中により多くの架橋点をもつヘキサメチロールメラミンやヘキサアルコキシメチルメラミンを用いることが好ましいが、反応性により優れるヘキサアルコキシメチルメラミンがより好ましく、特にヘキサメトキシメチルメラミンを用いることが好ましい。この時、ヘキサメチロールメラミンとは、下記式(a)中、Xがメチロール基($-\text{CH}_2-\text{OH}$)であるものである。ヘキサアルコキシメチルメラミンとは、メチロールメラミン誘導体にアルコールを用いて脱水縮合反応させたものであり、Xが($-\text{CH}_2-\text{OR}$ 、Rは炭素数1～4のアルキル基)であるものである。ヘキサメトキシメチルメラミンとは、Xが($-\text{CH}_2-\text{OMe}$)であるものである。

[0032] [化1]



[0033] 上記(a)中のXはそれぞれ同じであってもよいし、異なっても良い。また上記Rは、それぞれ同じであっても良く、異なっても良い。また、Xは($-\text{H}$)でも良い。

[0034] 本発明における離型層に用いるメラミン系化合物において、重量平均分子量が250以上、1000以下であることが好ましい。より好ましくは、重量平均分子量が250以上、900以下、更に好ましくは300以上、800以下である。重量平均分子量が1000以下であれば、架橋反応が進行しやすく、より架橋密度の高い膜が形成でき、剥離力を軽くすることができるため好ましい。重量平均分子量が250以上であれば、架橋密度が過剰に高くなりすぎずカールが悪化しないため好ましい。なお、本明細書における重

量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した標準ポリスチレン換算の値である。

[0035] メラミン系化合物の重量平均分子量が250～1000であるということは、本発明において用いるメラミン系化合物には単核体が多く含まれていることを意味する。単核体は、2個以上のメラミン誘導体が縮合してなる多核体よりも架橋点が多く反応性に優れるため、架橋密度が高く剥離性に優れる離型層とすることができる。単核体の含有量は多いほど好ましく、単核体のみからなるメラミン系化合物を用いることが最も好ましい。

[0036] 重量平均分子量は重量平均重合度で表すこともできる。用いるメラミン系化合物の重量平均重合度は2.0以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましく、小さいほど好適に用いることができる。重量平均重合度が2.0以下であると、メラミン系化合物に含まれる単核体の含有量が多くなり、反応性に優れ、剥離性に優れる離型層とすることができるため好ましい。なお、本明細書における重量平均重合度は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって標準ポリスチレン換算により求めた重量平均分子量に基づいて算出した値である。

[0037] メラミン系化合物はその合成過程において、イミノ基（ $\text{—NH}_2\text{—}$ ）を含有するものや、多核体が混入することがある。これらメラミン誘導体が混合していても、メラミン系化合物の重量平均重合度が上記範囲内であれば反応性に優れ、それぞれ好適に用いることができる。

[0038] 本発明における離型層には、メラミン系化合物が離型層形成用組成物の固形分に対して、80質量%以上99.9質量%以下含まれることが好ましく、より好ましくは90質量%以上99.9質量%以下であり、さらに好ましくは95質量%以上99.9質量%以下である。メラミン系化合物を80質量%以上含むことで離型層がメラミン系化合物の自己架橋により、高い架橋密度を得ることができ、剥離時の離型層の変型を抑えることができる。このとき、離型層形成用組成物の固形分とは、溶媒や酸触媒は乾燥過程で相当部分蒸発してしまうため、実質的にメラミン系化合物の固形分と離型剤の固形

分の合計した値とみなして差し支えない。

[0039] 本発明における離型層には、メラミン系化合物の架橋反応を促進するために酸触媒を添加することが好ましく、離型層形成用組成物に酸触媒を添加して塗布し、硬化させることが好ましい。用いる酸触媒としては、特に限定されず既存の酸触媒を使用することができるが、スルホン酸系触媒を用いることが好ましい。

[0040] スルホン酸系触媒としては、例えば、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などを好適に使用することができるが、反応性の観点からp-トルエンスルホン酸が特に好適に使用することができる。

[0041] 本発明において使用するスルホン酸系触媒は市販されているものを用いることもできる。市販品の例としては、ドライヤー（登録商標）900（p-トルエンスルホン酸、日立化成社製）、NACURE（登録商標）DNND SAシリーズ（ジノニルナフタレンジスルホン酸、楠本化成社製）、同DNNSAシリーズ（ジノニルナフタレン（モノ）スルホン酸、楠本化成社製）、同DDBSAシリーズ（ドデシルベンゼンスルホン酸、楠本化成社製）、同p-TSAシリーズ（p-トルエンスルホン酸、楠本化成社製）などが挙げられる。

[0042] スルホン酸系触媒は、カルボン酸系などの他の酸触媒と比較し酸性度が高く反応性に優れるため、より低温で離型層を加工することができる。そのため、加工時の熱によるフィルムの平面性の低下や、巻き外観の悪化を抑制することができるため好ましい。

[0043] 酸触媒の添加量は、離型層に含まれるメラミン系化合物に対して0.1～10質量%であることが好ましい。より好ましくは、0.5～8質量%である。さらに好ましくは0.5～5質量%である。0.1質量%以上であると、硬化反応が進みやすくなり好ましい。一方10質量%以下であると成型するセラミックグリーンシートへ酸触媒が移行するおそれがなく、悪影響を及

ばすおそれがないことから好ましい。

[0044] 本発明における離型層に用いる離型剤（離型層の離型性を向上させる添加剤）としては、剥離性と移行量抑制両立の観点からカルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンを用いることが好ましい。ポリオルガノシロキサン構造の中でもポリジメチルシロキサン構造（略称、PDMS）を有するカルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンを好適に使用することができる。

[0045] 離型剤であるポリオルガノシロキサンがカルボキシル基を含有することで、離型剤が乾燥工程でメラミン系化合物と強い相互作用を示さず、離型層表面に配向しやすくなり、良好な剥離性が得られる。そのため、カルボキシル基を含有するポリオルガノシロキサンを用いることで、離型剤の添加量が少なくても剥離性を満足することができ好ましい。また、離型剤であるポリオルガノシロキサンがカルボキシル基を含有することは、メラミン系化合物と弱い相互作用を示すため、セラミックグリーンシートへの移行が起こりにくいことがわかっており好ましい。

[0046] カルボキシル基はポリオルガノシロキサンの片末端に導入されていてもよいし、両末端でも側鎖でも構わないが、片末端に導入したものの方が剥離性に優れるため好ましい。また、導入される位置は1つでもよいし、複数でも構わない。

[0047] カルボキシル基変性のポリオルガノシロキサンについては、ポリオルガノシロキサンのケイ素原子に直接カルボキシル基が結合したものであってもよいが、アルキル基又はアリール基を介してポリオルガノシロキサンにカルボキシル基が結合したものであってもよい。しかし、ポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン等の繰返し構造を有する有機基を介してポリオルガノシロキサンにカルボキシル基が結合したものはあまり好ましくない。

[0048] 離型剤であるポリオルガノシロキサンに導入する官能基としては、1分子中にカルボキシル基以外の別の官能基を有してもよいが、カルボキシル基のみの方が好ましい。カルボキシル基以外の官能基を含むとメラミン系化合物

との分子間相互作用が必要以上に増大し離型層表面へ配向しにくくなる恐れがあるため好ましくない。

[0049] メラミン系化合物と強い相互作用を示すヒドロキシル基などで変性されたポリオルガノシロキサンは、乾燥工程でメラミン系化合物と迅速に反応するため、離型層表面に配向しにくく離型性が発現しにくい場合がある。そのため十分な離型性を持たせるために添加量を増やす必要があるが、その場合離型層の弾性率が低下し剥離時の離型層の変形が起こりやすくなり剥離力が高くなるおそれがある。また、ポリオルガノシロキサンの添加量を増やす場合、セラミックグリーンシートへの移行量も増える傾向があり好ましくない。

[0050] 本発明において用いるカルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンは、分子量が40000以下であることが好ましい。より好ましくは、30000以下であり、10000以下であることがより好ましく、分子量が小さいほど好適に用いることができる。分子量が40000以下であるとカルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンが離型層表面に偏析しやすく剥離性が良く好ましい。

[0051] 前述のように、カルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンは、カルボキシル基を含有したポリジメチルシロキサンであることがより好ましい。カルボキシル基を含有したポリジメチルシロキサンとしては、X22-3701E（側鎖カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、信越化学工業社製）、X22-3710（片末端カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、信越化学工業社製）、X22-162C（両末端カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、信越化学工業社製）、BY16-750（両末端カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、東レダウコーニング社製）、BY16-880（側鎖カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、東レダウコーニング社製）、Magnasoft 800L（両末端カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、モメンティブ社製）などを使用することができる。

[0052] 本発明におけるカルボキシル基を含有したポリジメチルシロキサンとしては、カルボキシル基を含有するアクリル主鎖にポリジメチルシロキサンが側

鎖に導入されたアクリル樹脂であっても構わない。カルボキシル基を含有するアクリル主鎖にポリジメチルシロキサンが側鎖に導入されたアクリル樹脂としては、サイマック（登録商標）US-350、US-352、US-380（以上、東亜合成社製）などを使用することができる。また、一分子中にカルボキシル基とヒドロキシル基を含有するアクリル主鎖にポリジメチルシロキサンが側鎖に導入されたアクリル樹脂であっても構わない。一分子中にカルボキシル基とヒドロキシル基を含有するアクリル主鎖にポリジメチルシロキサンが側鎖に導入されたアクリル樹脂としては、サイマック（登録商標）US-450、US-480（以上、東亜合成社製）などを使用することができる

[0053] 本発明における離型層には、離型剤が離型層形成用組成物の固形分に対して0.1質量%以上、20質量%以下含まれることが好ましい。より好ましくは、0.1質量%以上、10質量%以下、さらに好ましくは、0.1質量%以上、5質量%以下である。0.1質量%以上であると、離型性が向上し、セラミックグリーンシートの剥離性が向上するため好ましい。一方、20質量%以下であると、離型層の弾性率が低下し過ぎることがなく、セラミックグリーンシート剥離時に離型層の変形が生じて剥離力が高くなることを抑制できるため好ましい。また、20質量%以下であると、離型剤の移行量が高くなり過ぎない点からも好ましい。このとき、離型層形成用組成物の固形分とは、溶媒や酸触媒は乾燥過程で相当部分蒸発してしまうため、実質的にメラミン系化合物と離型剤の固形分の合計した値とみなして差し支えない。

[0054] 本発明における離型層には、粒径が1 μm 以下の粒子などを含有することができるが、ピンホール発生の観点から粒子など突起を形成するものは含有しないほうが好ましい。

[0055] 本発明における離型層には、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、密着向上剤や、帯電防止剤などの添加剤などを添加してもよい。また、基材との密着性を向上させるために、離型塗布層を設ける前にポリエステルフィルム表面に、アンカーコート、コロナ処理、プラズマ処理、大気圧プラズマ処

理等の前処理をすることも好ましい。

[0056] (離型層の特性)

本発明において、離型層の厚みは、その使用目的に応じて設定すれば良く、特に限定されないが、好ましくは、硬化後の離型塗布層重量が $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ となる範囲がよく、 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。離型層の厚みが $0.01 \mu\text{m}$ 以上であると剥離性能が得られ好ましい。また、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であると、硬化時間を短くでき、離型フィルムの平面性が保たれてセラミックグリーンシートの厚みムラを抑制できて好ましい。

[0057] 本発明の離型フィルムの離型層面は、その上で塗布・成型するセラミックグリーンシートに欠陥を発生させないために、平坦であることが望ましく、領域表面平均粗さ (S_a) が 7 nm 以下かつ最大突起高さ (P) が 100 nm 以下であることが好ましい。さらには領域表面平均粗さ 5 nm 以下かつ最大突起高さ 80 nm 以下であることがより好ましい。領域表面粗さが 7 nm 以下、且つ、最大突起高さが 100 nm 以下であれば、セラミックグリーンシート形成時に、ピンホールなどの欠点の発生がなく、歩留まりが良好で好ましい。領域表面平均粗さ (S_a) は小さいほど好ましいと言えるが、 0.1 nm 以上であっても構わず、 0.3 nm 以上であっても構わない。最大突起高さ (P) も小さいほど好ましいと言えるが、 1 nm 以上でも構わず、 3 nm 以上であっても構わない。

[0058] 本発明の離型フィルムは、高度に平坦化された基材フィルムを用いているため、離型層の厚みが $0.5 \mu\text{m}$ より薄く、さらには $0.2 \mu\text{m}$ より薄くしても離型層表面を平滑にすることができる。そのため、反応性の高いメラミン系化合物を用いた離型層であっても、カールの発生を抑制することができる。また、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。

- [0059] 本発明の離型層フィルムの離型層表面の表面自由エネルギー (γ_s) は、 18 mJ/m^2 以上 35 mJ/m^2 以下であることが好ましい。より好ましくは、 23 mJ/m^2 以上 35 mJ/m^2 以下であり、さらに好ましくは 23 mJ/m^2 以上 30 mJ/m^2 以下である。 18 mJ/m^2 以上であるとセラミックスラリーを塗工したときにハジキが発生しづらく均一に塗工することができ好ましい。また 35 mJ/m^2 以下であるとセラミックグリーンシートの離型性が低下するおそれがなく好ましい。上記範囲とすることで塗工時にハジキがなく、離型性に優れた離型フィルムを提供できる。
- [0060] 本発明の離型フィルムは、セラミックグリーンシートを剥離するときの剥離力が 0.5 mN/mm^2 以上、 2.5 mN/mm^2 以下であることが好ましい。より好ましくは、 0.8 mN/mm^2 以上、 2.0 mN/mm^2 以下である。剥離力が 0.5 mN/mm^2 以上であると、剥離力が軽すぎず搬送時にセラミックグリーンシートが浮き上がるおそれがなく好ましい。剥離力が 2.5 mN/mm^2 以下であると剥離時にセラミックグリーンシートがダメージを受けるおそれがなく好ましい。
- [0061] 本発明の離型フィルムは、張力をかけずに 100°C で15分加熱したあとのカールが 3 mm 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 mm 以下である。もちろん、全くカールしないことも好ましい。 3 mm 以下にすることでセラミックグリーンシートを成型し電極を印刷するときにカールが少なく印刷精度を高めることができるため好ましい。
- [0062] 本発明の離型フィルムは、剥離後のセラミックグリーンシートへのシリコン成分の移行量が少ないほど好ましい。シリコン成分の移行量は、セラミックグリーンシートに含まれるバインダー成分の1種であるPVBを離型フィルム上に疑似的に塗布、成型し、剥離した前後の離型層のSi強度を蛍光X線で測定することで評価することができる。より具体的に述べると、離型層表面のSi強度を S_i （前）、PVBシートを塗工・剥離後の離型フィルムの離型面のSi強度を S_i （後）としたとき、 S_i （前）－ S_i （後）の

値を移行量とした。このときの移行量が0.10kcps以下であることが好ましく、0.04kcps以下であることがより好ましい。移行量が0.10kcps以下であると、積層ズレや接着不良といった工程不良の発生が抑えられ、セラミックコンデンサの信頼性を低下させるおそれがなく好ましい。

[0063] 本発明において、離型層の形成方法は、特に限定されず、離型性の樹脂を溶解もしくは分散させた塗液を、基材のポリエステルフィルムの一方向の面に塗布等により展開し、溶媒等を乾燥により除去後、加熱乾燥、熱硬化させる方法が用いられる。このとき、溶媒乾燥、熱硬化時の乾燥温度は、100℃以上、180℃以下であることが好ましく、100℃以上、160℃以下であることがより好ましく、100℃以上、140℃以下であることがもっとも好ましい。その加熱時間は、30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。180℃以下の場合、フィルムの平面性が保たれ、セラミックグリーンシートの厚みムラを引き起こす恐れが小さく好ましい。140℃以下であるとフィルムの平面性を損なうことなく加工することができ、セラミックグリーンシートの厚みムラを引き起こす恐れが更に低下するので特に好ましい。100℃よりも低いとメラミンの硬化反応が十分に進行せず離型層の弾性率が低下してしまうため好ましくない。

[0064] 本発明において、離型層を塗布するときの塗液の表面張力は、特に限定されないが30mN/m以下であることが好ましい。表面張力を前記のようにすることで、塗工後の塗れ性が向上し、乾燥後の塗膜表面の凹凸を低減することができる。

[0065] 本発明において、離型塗布層を塗布するときの塗液には、特に限定されないが、沸点が90℃以上の溶剤を添加することが好ましい。沸点が90℃以上の溶剤を添加することで、乾燥時の突沸を防ぎ、塗膜がレベリングさせることができ、乾燥後の塗膜表面の平滑性を向上させることができる。その添加量としては、塗液全体に対し、10～80質量%程度添加することが好ましい。

[0066] 上記塗液の塗布法としては、公知の任意の塗布法が適用出来、例えばグラビアコート法やリバースコート法などのロールコート法、ワイヤーバーなどのバーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、エアークナイフコート法、等の従来から知られている方法が利用できる。

[0067] (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。

[0068] 本発明のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムは、このような積層セラミックコンデンサを製造するために用いられる。例えば、以下のようにして製造される。まず、本発明の離型フィルムをキャリアフィルムとして用い、セラミック素体を構成するためのセラミックスラリーを塗布、乾燥させる。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

[0069] 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。

[0070] (表面粗さ)

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

(測定条件)

- ・測定モード: WAVEモード
- ・対物レンズ: 10倍
- ・0.5×Tubeレンズ
- ・測定面積 $936\mu\text{m} \times 702\mu\text{m}$

(解析条件)

- ・面補正: 4次補正
- ・補間処理: 完全補間

[0071] (表面自由エネルギー)

25℃、50%RHの条件下で接触角計 (協和界面科学株式会社製: 全自動接触角計

DM-701) を用いて離型フィルムの離型面に水 (液滴量 $1.8\mu\text{L}$)、ジヨードメタン (液滴量 $0.9\mu\text{L}$)、エチレングリコール (液滴量 $0.9\mu\text{L}$) の液滴を作成しその接触角を測定した。接触角は、各液を離型フィルムに滴下後10秒後の接触角を採用した。前記方法で得られた、水、ジヨードメタン、エチレングリコールの接触角データを「北崎一畑」理論より計算し離型フィルムの表面自由エネルギーの分散成分 γ_{sd} 、極性成分 γ_{sp} 、水素結合成分 γ_{sh} を求め、各成分を合計したものを表面自由エネルギー γ_s とした。本計算には、本接触角計ソフトウェア (FAMAS) 内の計算ソフトを用いて行った。

[0072] (セラミックスラリーの塗工性評価)

下記、材料からなる組成物を攪拌混合し、ビーズミルを用いて直径0.5 mmのジルコニアビーズで30分間分散し、セラミックスラリーを得た。

トルエン	76.3質量部
エタノール	76.3質量部
チタン酸バリウム（富士チタン社製 HPBT-1）	35.0質量部
ポリビニルブチラル（積水化学社製 エスレックBM-S）	3.5質量部
DOP（フタル酸ジオクチル）	1.8質量部

次いで得られた離型フィルムサンプルの離型面にアプリケーターを用いて乾燥後のスラリーが1 μ mになるように塗工し90℃で1分乾燥後、以下の基準で塗工性を評価した。

○：ハジキなどがなく全面に塗工できている。

△：塗工端部でややハジキがあるが、ほぼ全面に塗工できている。

×：ハジキが多く、塗工できていない。

[0073] (セラミックグリーンシートのピンホール評価)

前記セラミックスラリーの塗工性評価と同様にして離型フィルムの離型面に厚さ1 μ m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 cm²の範囲でセラミックスラリーの塗布面の反対面から光を当て、光が透過して見えるピンホールの発生状況を観察し、下記基準で目視判定した。

○：ピンホールの発生なし

△：ピンホールの発生がほぼなし

×：ピンホールの発生が多数あり

[0074] (セラミックグリーンシートの剥離性評価)

下記、材料からなる組成物を攪拌混合し、ビーズミルを用いて直径0.5

mmのジルコニアビーズで60分間分散し、セラミックスラリーを得た。

トルエン	38.3質量部
エタノール	38.3質量部
チタン酸バリウム（富士チタン社製 HPBT-1）	64.8質量部
ポリビニルブチラル（積水化学社製 エスレックBM-S）	6.5質量部
DOP（フタル酸ジオクチル）	3.3質量部

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

○：0.5mN/mm²以上、2.0mN/mm²以下

△：2.0mN/mm²より大きく、2.5mN/mm²以下

×：2.5mN/mm²より大きい

[0075]（離型層のシリコン成分移行量評価）

下記、材料からなる組成物を攪拌混合し、ポリビニルブチラル（PVB）溶解液を得た。

トルエン	45.0質量部
エタノール	45.0質量部
ポリビニルブチラル（積水化学社製 エスレックBM-S）	10.0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ーターを用いて乾燥後のポリビニルブチラル（PVB）シートが10 μ mになるように塗工し90℃で1分乾燥後、離型フィルムを剥離し、剥離したPVBシートの離型フィルムが接触していた面（離型層）および、PVBシートを塗工する

前の離型フィルムの離型層を蛍光X線装置（R i g a k u 製 Z S X P r i m u s 2）にてS i 強度を測定し、シリコン成分の移行量を定量した。蛍光X線装置の測定条件は下記の通りとした。

分析線：S i - K A、 ターゲット：R h 4 . 0 k W

管電圧：5 0 k V、 管電流：6 0 m A

フィルタ：O U T、 アッテネータ：1 / 1、 スリット：S 4、 分光結晶：P E T

検出器：P C、 P H A 条件：1 0 0（下限）- 3 0 0（上限）

測定径：3 0 m m、 雰囲気：真空

シリコン成分の移行量は、P V Bシートを塗工する前の離型フィルムの離型面のS i 強度をS i（前）、P V Bシートを塗工・剥離後の離型フィルムの離型面のS i 強度をS i（後）として、S i（前）からS i（後）を引いた値をシリコン成分の移行量とした。得られたシリコン成分の移行量の数値から下記の基準で判断した。

○：0 . 0 4 k c p s 以下

△：0 . 0 4 k c p s より大きく、0 . 1 0 k c p s より小さい。

×：0 . 1 0 k c p s 以上

[0076]（離型フィルムのカール評価）

離型フィルムサンプルを1 0 c m × 1 0 c m サイズにカットし、離型フィルムに張力がかからないようにして熱風オーブンで1 0 0 ° C 1 5 分間熱処理を行った。その後、オーブンから取り出し室温まで冷却したのち、離型面が上になるようにガラス板の上に離型フィルムサンプルを置いて、4 隅のガラス板から浮いている部分の高さを測定した。この時測定した4 隅の浮き量の平均値をカール量とした。以下の基準でカール性の評価を行った。◎：カールが1 m m 以下であり、ほとんどカールしていない

○：カールが1 m m よりも大きく、3 m m 以下であり、少しカールが見られた。

△：カールが3 m m よりも大きく、1 0 m m 以下であり、カールが見られた

。

×：カールが10mmよりも大きくカールしていた。

[0077] (重量平均重合度の測定方法)

分析条件

試料16mgを秤量し、クロロホルム8mlに溶解させた。0.2μmのメンブランフィルターで濾過し、得られた試料溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析を

以下の条件で実施した。

装置：TOSOH HLC-8320GPC

カラム：K-G+ K-802(排除限界分子量 5×10^3)+ K-801(排除限界分子量 1.5×10^3) (Shodex)、

溶媒：クロロホルム100%

流速：1.0ml/min

濃度：0.2%

注入量：50μL

温度：40℃

検出器：RI

重量平均分子量をポリスチレン換算で算出し、その値を基に重量平均重合度を算出した。ポリスチレンは、PStQuickシリーズのPStQuick C(TOSOH)を使用した。PStQuick C(TOSOH)に添加されているポリスチレンのうち、カラムの排除限界分子量を大きく超えているポリスチレンMw2110000、427000、37900については、検量線作成から外した。

[0078] (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160ppmとなる量とし、これらのスラリーをエステル化反応

装置の第1エステル化反応缶に連続供給し、常圧にて平均滞留時間4時間、255℃で反応させた。次いで、第1エステル化反応缶内の反応生成物を連続的に系外に取り出して第2エステル化反応缶に供給し、第2エステル化反応缶内に第1エステル化反応缶から留去されるEGを生成PETに対して8質量%供給し、さらに、生成PETに対してMg原子が65ppmとなる量の酢酸マグネシウム四水塩を含むEG溶液と、生成PETに対してP原子が40ppm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、高压分散機（日本精機社製）を用いて39MPa（400kg/cm²）の圧力で平均処理回数5パスの分散処理をした平均粒径が0.9μmの多孔質コロイダルシリカ0.2質量%と、ポリアクリル酸のアンモニウム塩を炭酸カルシウムあたり1質量%付着させた平均粒径が0.6μmの合成炭酸カルシウム0.4質量%とを、それぞれ10%のEGスラリーとして添加しながら、常圧にて平均滞留時間0.5時間、260℃で反応させた。第3エステル化反応缶内で生成したエステル化反応生成物を3段の連続重縮合反応装置に連続的に供給して重縮合を行い、95%カット径が20μmのステンレススチール繊維を焼結したフィルターで濾過を行ってから、限外濾過を行って水中に押出し、冷却後にチップ状にカットして、固有粘度0.60dl/gのPETチップを得た（以後、PET（I）と略す）。PETチップ中の滑剤含有量は0.6質量%であった。

[0079]（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。）。

[0080]（ポリエチレンテレフタレートペレット（PET（III））の調製）

PET（I）の粒子の種類、含有量をポリアクリル酸のアンモニウム塩を炭酸カルシウムあたり1質量%付着させた平均粒径が0.9μmの合成炭酸

カルシウム 0.75 質量%に変更した以外は、PET (I) と同様にして PET チップを得た（以後、PET (III) と略す）。PET チップ中の滑剤含有量は 0.75 質量%であった。

[0081]（積層フィルム X 1 の製造）

これらの PET チップを乾燥後、285℃で熔融し、別個の熔融押出し機押出機により 290℃で熔融し、95%カット径が 15 μm 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 15 μm 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 45 m/分のスピードで押出（キャスティング）し、静電密着法により 30℃のキャスティングドラム上に静電密着・冷却させ、固有粘度が 0.59 dl/g の未延伸ポリエチレンテレフタレートシートを得た。層比率は各押出機の吐出量計算で PET (I) / (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 31 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム X 1 を得た。得られたフィルム X 1 の表面層 A の Sa は 2 nm、表面層 B の Sa は 28 nm であった。

[0082]（積層フィルム X 2 の製造）

積層フィルム X 1 と同様の層構成、延伸条件は変更せずに、キャスティング時の速度を変更することで厚みを調整し、25 μm の厚みの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム X 2 を得た。得られたフィルム X 2 の表面層 A の Sa は 3 nm、表面層 B の Sa は 29 nm であった。

[0083]（積層フィルム X 3）

積層フィルム X 3 としては、厚み 25 μm の A 4100（コスモシャイン

(登録商標)、東洋紡社製)を使用した。A 4 1 0 0は、フィルム中に粒子を実質的に含有せず、表面層B側にインラインコートで粒子を含んだコート層を設けた構成をしている。積層フィルムX 3の表面層AのS aは1 n m、表面層BのS aは2 n mであった。

[0084] (積層フィルムX 4)

積層フィルムX 4としては、厚み2 5 μ mのE 5 1 0 1 (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。E 5 1 0 1は、フィルム中に粒子を含有した構成になっている。積層フィルムX 4の表面層AのS aは2 4 n m、表面層BのS aは2 4 n mであった。

[0085] (実施例1)

積層フィルムX 1の表面層A上に以下の組成の塗布液をリバースグラビアを用いて乾燥後の離型層膜厚が5 0 n mになるように塗工し、1 4 0℃で1 5秒乾燥することで超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。得られた離型フィルムにセラミックスラリーを塗工し塗工性、剥離性、シリコン成分の移行量、ピンホール、カールなどを評価したところ、良好な評価結果が得られた。

メチルエチルケトン	4 9 . 4 5 質量部
-----------	---------------

トルエン	4 9 . 4 5 質量部
------	---------------

メラミン系化合物	0 . 9 5 質量部
----------	-------------

(フルエーテル型メチル化メラミン、固形分1 0 0 %、三和ケミカル社製、商品名MW-3 0 M、重量平均重合度1 . 3)

離型剤	0 . 0 5 質量部
-----	-------------

(片末端カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、X 2 2 - 3 7 1 0、固形分1 0 0 %、信越化学工業社製、ジメチルシロキサンとカルボキシル基の間にアルキル基が介在)

酸触媒	0 . 1 0 質量部
-----	-------------

(p-トルエンスルホン酸、日立化成社製、商品名 ドライヤー (登録商標) 9 0 0、固形分5 0 %)

[0086] (実施例 2)

実施例 1 の塗布液のフルエーテル型メチル化メラミンの含有量を 0.98 質量部とし、離型剤 (X22-3710) の添加量を 0.02 質量部に変更した塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0087] (実施例 3)

実施例 1 の塗布液のフルエーテル型メチル化メラミンの含有量を 0.9 質量部とし、離型剤 (X22-3710) の添加量を 0.1 質量部に変更した塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0088] (実施例 4)

実施例 1 の塗布液のフルエーテル型メチル化メラミンの含有量を 0.8 質量部とし、離型剤 (X22-3710) の添加量を 0.2 質量部に変更した塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0089] (実施例 5 ~ 8)

実施例 1 の離型層の膜厚を表 1 に記載の膜厚に変更した以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0090] (実施例 9)

実施例 1 の基材フィルムを、フィルム厚みが 25 μm の積層フィルム X2 に変更した以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0091] (実施例 10)

実施例 1 の積層フィルムを、積層フィルム X3 に変更した以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0092] (実施例 11)

実施例 1 の乾燥条件を、90℃15秒に変更した以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0093] (実施例 1 2)

実施例 1 の乾燥条件を、110℃15秒に変更した以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0094] (実施例 1 3)

実施例 1 の離型剤を X22-3701E (側鎖型カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、信越化学工業社製) に変更した塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0095] (実施例 1 4)

実施例 1 の離型剤を X22-162C (両末端型カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、信越化学工業社製) に変更した塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0096] (実施例 1 5)

実施例 1 のフルエーテル型メチル化メラミンを MW-30 (フルエーテル型メチル化メラミン、三和ケミカル社製、重量平均重合度 1.5) に変更した塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0097] (実施例 1 6)

実施例 1 のフルエーテル型メチル化メラミンを MS-21 (フルエーテル型メチル化メラミン、三和ケミカル社製、重量平均重合度 1.8) に変更した塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0098] (実施例 1 7)

実施例 1 のフルエーテル型メチル化メラミンを MX-730 (イミノ型メチル化メラミン、固形分 80%、三和ケミカル社製、重量平均重合度 2.4) に変更した塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

[0099] (比較例 1)

実施例 1 の塗布層に対して離型剤を入れない塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で超薄層セラミックシート製造用離型フィルムを得た。離型剤が入っていないため、剥離力が重くなった。

[0100] (比較例 2)

積層フィルム X 1 の代わりに、積層フィルム X 4 (E 5 1 0 1 - 2 5 μ m、東洋紡製) に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で超薄層セラミックシート製造用離型フィルムを得た。E 5 1 0 1 は、表面層 A、表面層 B ともに粒子を含有しており、表面層 A、表面層 B の両層の S a がともに 2 4 n m であった。表面粗さが大きいため、セラミックグリーンシートにピンホールが発生した。

[0101] (比較例 3)

塗布液を以下の組成の塗布液に変更した以外は、実施例 1 と同様にして超薄層セラミックシート製造用離型フィルムを得た。離型剤を多く添加し、メラミン系化合物が離型層の 7 0 質量%しかない比較例 3 ではセラミックグリーンシートへの P D M S 移行量が大きくなった。

メチルエチルケトン 4 9 . 4 5 質量部

トルエン 4 9 . 4 5 質量部

メラミン系化合物 0 . 7 0 質量部

(フルエーテル型メチル化メラミン、固形分 1 0 0 %、三和ケミカル社製、商品名 MW - 3 0 M、重量平均重合度 1 . 3)

離型剤 0 . 3 0 質量部

(片末端カルボキシル変性ポリジメチルシロキサン、X 2 2 - 3 7 1 0、固形分 1 0 0 %、信越化学工業社製)

酸触媒 0 . 1 0 質量部

(p - トルエンスルホン酸、日立化成社製、商品名 ドライヤー (登録商標) 9 0 0、固形分 5 0 %)

[0102] (比較例 4)

塗布液を以下の組成の塗布液に変更した以外は、実施例 1 と同様にして超薄層セラミックシート製造用離型フィルムを得た。BYK-370 は、1 分子中に 2 種類の官能基（エステル基およびヒドロキシル基）を有するポリジメチルシロキサンである。PDMS 移行量は低く良好であるが、ヒドロキシル基とメラミン系化合物の相互作用が強く、PDMS が表面に出ていないためか、剥離力が重くなった。

メチルエチルケトン	48.38 質量部
-----------	-----------

トルエン	48.37 質量部
------	-----------

メラミン	0.95 質量部
------	----------

（フルエーテル型メチル化メラミン、固形分 100%、三和ケミカル社製、商品名 MW-30M、重量平均重合度 1.3）

離型剤	0.20 質量部
-----	----------

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

酸触媒	0.10 質量部
-----	----------

（p-トルエンスルホン酸、日立化成社製、商品名 ドライヤー（登録商標）900、固形分 50%）

[0103]（比較例 5）

実施例 1 の離型剤を、片末端エポキシ変性ポリジメチルシロキサン（X22-173DX、信越化学工業社製）に変更した塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。メラミン系化合物とエポキシ基の相互作用が弱いためか PDMS の移行量が多くなった。

[0104]（比較例 6）

実施例 1 の離型剤を、片末端ヒドロキシ変性ポリジメチルシロキサン（X22-170DX、信越化学工業社製）に変更した塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして超薄層セラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。PDMS 移行量は低く良好であるが、カルビノール基とメラミン系化

合物の相互作用が強く、PDMSが表面に出ていないためか、剥離力が重くなった。

[0105] (比較例7)

塗布液を以下の組成の塗布液に変更した以外は、実施例1と同様にして超薄層セラミックシート製造用離型フィルムを得た。PDMS移行量は低く良好であるが、ヒドロキシル基とメラミン系化合物の相互作用が強く、PDMSが表面に出ていないためか、剥離力が重くなった。

メチルエチルケトン 49.32質量部

トルエン 49.32質量部

メラミン系化合物 1.25質量部

(イミノ型メチル化メラミン、固形分80%、三和ケミカル社製、商品名 MX-730、重量平均重合度2.4)

離型剤 0.005質量部

(ポリエーテル変性OH基含有ポリジメチルシロキサン、BYK-377、固形分100%、ビックケミージャパン社製)

酸触媒 0.10質量部

(p-トルエンスルホン酸、日立化成社製、商品名 ドライヤー (登録商標) 900、固形分50%)

[0106] (比較例8)

塗布液を以下の組成の塗布液に変更した以外は、実施例1と同様にして超薄層セラミックシート製造用離型フィルムを得た。PDMS移行量は低く良好であるが、ヒドロキシル基とメラミン系化合物の相互作用が強く、PDMSが表面に出ていないためか、剥離力が重くなった。

メチルエチルケトン 49.26質量部

トルエン 49.26質量部

メラミン系化合物 1.18質量部

(イミノ型メチル化メラミン、固形分80%、三和ケミカル社製、商品名 MX-730、重量平均重合度2.4)

離型剤

0.20質量部

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

酸触媒

0.10質量部

(p-トルエンスルホン酸、日立化成社製、商品名 ドライヤー (登録商標) 900、固形分50%)

[0107] [表1]

	基材フィルム			離型剤			酸触媒			乾燥			表面自由エネルギー		
	種類	厚み (μm)	表面積 A	メタセン 種類	離型剤中 の割合 (質量%)	種類	乾燥 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	厚み (μm)	乾燥 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	表面積 P	Sa	Yed	Yeh	Ys	Ye
実施例1	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	2	38	219	1.3	0.4	23.6
実施例2	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	2	33	23.6	1.7	0.6	25.9
実施例3	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	3	44	21.8	1.3	0.4	23.5
実施例4	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	2	40	21.6	1.2	0.3	23.1
実施例5	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.1	140	3	32	21.9	1.2	0.3	23.4
実施例6	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.3	140	2	31	21.6	1.1	0.3	23
実施例7	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.5	140	2	29	21.5	1.2	0.4	23.1
実施例8	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.8	140	2	20	21.5	1.1	0.4	23
実施例9	X2	25	3	29	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	3	42	21.8	1.3	0.4	23.5
実施例10	X3	25	1	2	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	1	41	22.1	1.4	0.3	23.8
実施例11	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	90	0.05	90	2	38	22.5	1.4	0.4	24.3
実施例12	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	110	0.05	110	2	38	21.9	1.4	0.5	23.8
実施例13	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	2	38	21.4	1.1	0.3	22.8
実施例14	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	2	38	21.5	1.2	0.4	23.1
実施例15	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	2	37	24.3	1.2	0.3	25.8
実施例16	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	2	39	24.1	1.5	0.4	26
実施例17	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	2	43	24.2	1.4	0.6	26.2
比較例1	X1	31	2	29	フルエーテル型 メチル化タリシ	なし	140	0.05	140	3	47	30.3	4.9	1.2	36.4
比較例2	X4	25	24	24	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	23	430	22.0	1.1	0.4	23.5
比較例3	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルボキシル 変性PDMS	140	0.05	140	2	29	21.6	1.1	0.3	23
比較例4	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	ポリエーテル変性 OH基含有PDMS	140	0.05	140	2	28	27.0	4.5	0.8	32.3
比較例5	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	エポキシ 変性PDMS	140	0.05	140	2	45	25.3	1.9	0.1	27.3
比較例6	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	カルビノー 変性PDMS	140	0.05	140	2	29	15.5	13.8	0.8	30.1
比較例7	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	ポリエーテル変性 OH基含有PDMS	140	1.2	140	2	36	27.1	3.2	0.8	31.1
比較例8	X1	31	2	28	フルエーテル型 メチル化タリシ	ポリエーテル変性 OH基含有PDMS	140	0.05	140	2	63	29.1	4.6	0.8	34.5

PDMS : ポリジメチルシロキサン

[0108]

[表2]

	塗工性	剥離力		シリコン成分 移行量		ピン ホール	カール	
		(mN/mm ²)	評価	Si (kcps)	評価		浮き量 (mm)	評価
実施例1	○	1.6	○	0.026	○	○	0.5	◎
実施例2	○	1.9	○	0.019	○	○	0.5	◎
実施例3	○	1.5	○	0.037	○	○	0.5	◎
実施例4	○	1.5	○	0.070	△	○	0.5	◎
実施例5	○	1.5	○	0.028	○	○	0.7	◎
実施例6	○	1.4	○	0.032	○	○	1.5	○
実施例7	○	1.5	○	0.039	○	○	3.1	△
実施例8	○	1.5	○	0.047	△	○	8.5	△
実施例9	○	1.6	○	0.026	○	○	0.5	◎
実施例10	○	1.6	○	0.026	○	○	0.5	◎
実施例11	○	2.2	△	0.031	○	○	0.2	◎
実施例12	○	1.6	○	0.028	○	○	0.4	◎
実施例13	○	2.1	△	0.029	○	○	0.5	◎
実施例14	○	2.1	△	0.030	○	○	0.5	◎
実施例15	○	1.7	○	0.030	○	○	0.5	◎
実施例16	○	1.8	○	0.032	○	○	0.5	◎
実施例17	○	2.4	△	0.035	○	○	0.5	◎
比較例1	○	6.4	×	0.000	○	×	0.5	◎
比較例2	○	1.8	○	0.026	○	×	0.5	◎
比較例3	○	1.8	○	0.150	×	○	0.3	◎
比較例4	○	2.8	×	0.023	○	△	0.5	◎
比較例5	○	1.4	○	0.226	×	○	0.5	◎
比較例6	○	2.6	×	0.025	○	△	0.5	◎
比較例7	○	3.1	×	0.020	○	△	10.3	×
比較例8	○	3.3	×	0.031	○	△	0.5	◎

産業上の利用可能性

[0109] 本発明によれば、離型層の表面が平滑であり、従来のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムと比較して、セラミックグリーンシートにピンホール等の欠点を実質上生じることがなく、ポリオルガノシロキサンに移行が少ない0.2～1.0 μm の超薄層のセラミックグリーンシートを製造するこ

とができる。

請求の範囲

- [請求項1] 二軸配向ポリエステルフィルムを基材とし、前記基材が少なくとも片面に無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、少なくとも片面の表面層Aの表面上に直接又は他の層を介して離型層が積層されており、前記離型層が少なくとも離型剤とメラミン系化合物を含む組成物が硬化されてなるものであり、離型剤がカルボキシル基を含有したポリオルガノシロキサンであり、かつメラミン系化合物の含有率が前記離型層形成用組成物の固形分に対し80質量%以上であるセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。
- [請求項2] 基材の片面に無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、基材の前記表面層Aとは反対側に表面層Bを有し、表面層Bが粒子を含有し、前記粒子の少なくとも一部がシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子であり、表面層Bの質量に対する粒子の合計含有率が5000～15000ppmである請求項1に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。
- [請求項3] 前記離型フィルムの離型層の領域表面平均粗さ（Sa）が7nm以下であり、かつ、最大突起高さ（P）が100nm以下である請求項1または2に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを用いてセラミックグリーンシートを成型するセラミックグリーンシートの製造方法であって、成型されたセラミックグリーンシートが0.2μm～1.0μmの厚みを有するセラミックグリーンシートの製造方法。
- [請求項5] 請求項4に記載のセラミックグリーンシートの製造方法を採用するセラミックコンデンサの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/030846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B27/00 (2006.01) i, B28B1/30 (2006.01) i, B32B27/36 (2006.01) i,
B32B27/42 (2006.01) i, C08J7/04 (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)

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B28B1/00-1/54, C08J7/04-7/06

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/129779 A1 (LINTEC CORP.) 03 September 2015, claims, paragraphs [0030]-[0031], [0080], examples & CN 106029315 A & KR 10-2016-0127036 A	1-5
A	WO 2017/098956 A1 (LINTEC CORP.) 15 June 2017, claims, paragraphs [0027]-[0038], [0046]-[0049], examples & CN 108349107 A & KR 10-2018-0093918 A	1-5



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
11 September 2019 (11.09.2019)

Date of mailing of the international search report
24 September 2019 (24.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/030846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2019/065214 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 04 April 2019, claims, examples & JP 6512378 B1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B28B1/30(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/42(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B28B1/00-1/54, C08J7/04-7/06

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/129779 A1 (リンテック株式会社) 2015.09.03, 請求の範囲, [0030]-[0031], [0080], 実施例 & CN 106029315 A & KR 10-2016-0127036 A	1-5
A	WO 2017/098956 A1 (リンテック株式会社) 2017.06.15, 請求の範囲, [0027]-[0038], [0046]-[0049], 実施例 & CN 108349107 A & KR 10-2018-0093918 A	1-5

☑ 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

11.09.2019

国際調査報告の発送日

24.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

堀内 建吾

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

7885

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
P, X	WO 2019/065214 A1 (東洋紡株式会社) 2019.04.04, 請求の範囲, 実施例 & JP 6512378 B1	1-5