

明 細 書

発明の名称： 離型フィルム及び離型フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、離型フィルム及びその製造方法に関し、より詳しくはトランスファーモールド成形又はコンプレッションモールド成形のために用いられる離型フィルム及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体を樹脂により封止するために、例えばトランスファーモールド成形法及びコンプレッションモールド成形法などの成形手法が用いられる。前記成形手法において、樹脂が金型内で硬化した後に、金型から成形体を容易にはずすためにしばしば離型フィルムが用いられる。これまで、離型フィルムに関して種々の提案がされている。

[0003] 例えば、下記特許文献1には、官能基Xを含有するフッ素樹脂(A)と離型成分(B)とを含む組成物から形成された塗膜と、非フッ素化ポリマーから形成された層とを含むことを特徴とする離型フィルムが開示されている。

また、下記特許文献2には、少なくとも離型性に優れた離型層(I)と、これを支持するプラスチック支持層(II)とを有する離型フィルムであって、上記プラスチック支持層(II)の170℃における200%伸長時強度が、1MPa～50MPaであり、かつ、当該離型フィルムの170℃におけるキシレンガス透過性が 5×10^{-15} (kmol・m/(s・m²・kPa))以下であることを特徴とするガスバリア性半導体樹脂モールド用離型フィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-74201号公報

特許文献2：国際公開第2008/020543号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 離型フィルムは、上記のとおり金型から成形体を容易にはずすために用いられる。離型フィルムは、樹脂硬化後に成形体から容易に剥がれることが求められる。
- [0006] また、離型フィルムが金型内で高温に付される際に、離型フィルムに含まれる成分が当該離型フィルム表面に移行し、当該移行した成分によって金型又は成形体が汚染される場合がある。当該汚染が起こった場合、金型又は成形体から当該成分を除去する必要があるが生じる。また、当該成分を除去することはしばしば困難を伴う。そのため、当該成分による金型又は成形体の汚染が起こらないことが求められる。
- [0007] また、離型フィルムを、1回の成形に使用するだけでなく、複数回の成形において繰り返し使用することができれば、成形コストを低減することができる。しかしながら、離型フィルムを複数回の成形において繰り返し使用するためには、複数回の成形を通じて離型フィルムの性能が維持される必要がある。
- [0008] 以上を踏まえ、本発明は、金型又は成形体を汚染しない離型フィルムを提供することを目的とする。また、本発明は、金型又は成形体を汚染せず且つ複数回の成形において連続して使用可能である離型フィルムを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、特定の構成を有する離型フィルムが、優れた離型性及び低い汚染性を有し、且つ、複数回の成形に使用することができることを見出した。
- [0010] すなわち、本発明は、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている基材層の第一の面に、アクリル系樹脂又はシロキサン系樹脂から形成されるオリゴマーブリード防止層とフッ素系樹脂から形成されている表面層とがこの順に積層されており、前記基材層の第二の面に、フッ素系樹脂から形成されている表面層が積層されており、又は、アクリル系樹脂若しくはシロキ

サン系樹脂から形成されるオリゴマーブリード防止層とフッ素系樹脂から形成されている表面層とがこの順に積層されている、離型フィルムを提供する。

記第一の面に積層されている前記オリゴマーブリード防止層がアクリル系樹脂でありうる。

前記離型フィルムの引張破断強度が、JIS K 7127に従い175℃で測定された場合に、40MPa～200MPaであり、且つ、前記離型フィルムの引張破断伸びが、JIS K 7127に従い175℃で測定された場合に、200%～500%でありうる。

前記離型フィルムの酸素ガス透過性は、JIS K 7126-1に従い175℃で測定された場合に、 $5000 \sim 50000 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ でありうる。

前記基材層の引張破断強度は、JIS K 7127に従い175℃で測定された場合に、40MPa～200MPaでありうる。

前記基材層の引張破断伸びは、JIS K 7127に従い175℃で測定された場合に、200%～500%でありうる。

前記基材層の少なくとも1つの面に積層された前記表面層を形成するフッ素系樹脂は、イソシアネート系硬化剤を含みうる。

前記基材層の少なくとも1つの面に積層された前記表面層を形成するフッ素系樹脂は、レーザー回折式粒度分析測定法に従い測定された平均粒径が $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ である粒子を含みうる。

前記表面層を形成するフッ素系樹脂が、四フッ化エチレン系樹脂を含みうる。

前記離型フィルムは、トランスファーモールド成形又はコンプレッションモールド成形のために用いられてよい。

前記離型フィルムは、2回以上の成形のために用いられてよい。

[0011] また、本技術は、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている基材層の一方の面にアクリル系樹脂組成物又はシロキサン系樹脂組成物を塗布

する第一の塗布工程と、前記第一の塗布工程において塗布された樹脂組成物を硬化させてオリゴマーブリード防止層を形成する第一の硬化工程と、前記第一の硬化工程後に、フッ素系樹脂組成物を、前記オリゴマーブリード防止層に及び前記基材層の他方の面に塗布する第二の塗布工程と、前記第二の塗布工程後に、前記フッ素系樹脂組成物を硬化させて表面層を形成する第二の硬化工程とを含む、離型フィルムの製造方法も提供する。

本技術は、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている基材層の両方の面にアクリル系樹脂組成物又はシロキサン系樹脂組成物を塗布する第一の塗布工程と、前記第一の塗布工程において塗布された樹脂組成物を硬化させて2つのオリゴマーブリード防止層を形成する第一の硬化工程と、前記第一の硬化工程後に、フッ素系樹脂組成物を前記2つのオリゴマーブリード防止層上に塗布する第二の塗布工程と、前記第二の塗布工程後に、前記フッ素系樹脂組成物を硬化させて表面層を形成する第二の硬化工程とを含む、離型フィルムの製造方法も提供する。

発明の効果

[0012] 本発明により、離型性に優れており且つ汚染性が低く、さらには、複数回の成形のために繰り返し用いることができる離型フィルムが提供される。

なお、本発明の効果は、ここに記載された効果に必ずしも限定されるものではなく、本明細書中に記載されたいずれかの効果であってもよい。

図面の簡単な説明

[0013] [図1A]本発明の離型フィルムの構造の例を示す図である。

[図1B]本発明の離型フィルムの構造の例を示す図である。

[図2]トランスファーモールド成形における本発明の離型フィルムの使用方法の一例を示す図である。

[図3]コンプレッションモールド成形における本発明の離型フィルムの使用方法の一例を示す図である。

[図4]F T - I R スペクトルを示す図である。

[図5]成形後の離型フィルムの金型側表面の電子顕微鏡写真である。

[図6]成形後の離型フィルムの金型側表面の電子顕微鏡写真である。

[図7]加熱後の離型フィルムの表面の顕微鏡写真である。

[図8]加熱後の離型フィルムの表面の顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、以下に説明する実施形態は本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであり、本発明はこれらの実施形態のみに限定されるものでない。

[0015] 本発明の離型フィルムは、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物から形成されている基材層とフッ素系樹脂から形成されている2つの表面層とを含み、前記基材層と前記2つの表面層の2つの間のうちの一方の間又は両方の間に、アクリル系樹脂又はシロキサン系樹脂から形成されるオリゴマーブリード防止層が存在している。

[0016] 本発明の離型フィルムの構造の一例を図1Aに示す。図1Aに示されるとおり、本発明の離型フィルム100Aは、基材層101と、2つの表面層102及び103とを含み、表面層102と基材層101との間にオリゴマーブリード防止層104が存在している。

基材層101は、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている。2つの表面層102及び103は、フッ素系樹脂から形成されている。2つの表面層102及び103は、同じフッ素系樹脂から形成されてよく、又は、異なるフッ素系樹脂から形成されてもよい。オリゴマーブリード防止層104は、アクリル系樹脂又はシロキサン系樹脂から形成されている。

[0017] 本発明の離型フィルムの構造の他の例を図1Bに示す。図1Bに示されるとおり、本発明の離型フィルム100Bは、基材層101と、2つの表面層102及び103とを含み、表面層102と基材層101との間及び表面層103と基材層101との間にオリゴマーブリード防止層104及び105がそれぞれ存在している。

基材層101は、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている。2つの表面層102及び103は、フッ素系樹脂から形成されている。2つ

の表面層 102 及び 103 は、同じフッ素系樹脂から形成されてよく、又は、異なるフッ素系樹脂から形成されてもよい。オリゴマーブリード防止層 104 及び 105 は、アクリル系樹脂又はシロキサン系樹脂から形成されている。オリゴマーブリード防止層 104 及び 105 は、同じ樹脂から形成されてよく、又は、異なる樹脂から形成されてもよい。

[0018] 本発明の離型フィルムは、基材層の少なくとも一つの面に前記オリゴマーブリード防止層及び前記表面層が積層されているという構成を有するので、離型性にすぐれており且つ前記基材層に含まれる物質による金型又は成形体の汚染を防ぐことができ、さらには、複数回の成形に使用することができる。本発明の離型フィルムにより奏される効果を、以下でより詳細に説明する。

[0019] ポリエチレンテレフタレート樹脂には、その製造において生じる重合度の低いオリゴマーが含まれている。ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成される層を含む離型フィルムを用いて成形を行うと、当該オリゴマーが当該離型フィルム表面に移行し、そして、成形体及び／又は金型表面を汚染する場合がある。当該汚染は、ポリエチレンテレフタレート樹脂層の表面に例えばフッ素樹脂層を積層しても起こり得る。これは、当該オリゴマーが当該フッ素樹脂層を通過するためであると考えられる。また、当該汚染は、1 枚の離型フィルムを複数回の成形において用いた場合に特に発生しやすい。これはおそらく、成形において熱がポリエチレンテレフタレート樹脂に付与されることで、当該オリゴマーが当該樹脂内部から表面へと移行する為であると考えられる。

本発明の離型フィルムは、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている基材層の少なくとも一方の面に前記オリゴマーブリード防止層及び前記表面層が積層されているという構成を有する。これら 2 つの層が基材層に積層されていることによって、当該オリゴマーによる成形体及び／又は金型の汚染が低減又は解消される。さらに、本発明の離型フィルムの低汚染性は、複数回の成形を通じて維持される。

[0020] また、一般的には、離型フィルムは、成形が1回行われる毎に新しいものに交換される。これは、成形に一度使用した離型フィルムを再度成形に用いると、当該離型フィルムが破れる可能性が高まるためである。離型フィルムが破れることは成形にとって致命的であり、例えば成形体の形の異常をもたらし又は金型が成形体と接着しうる。

本発明に従う離型フィルムは、基材層にオリゴマーブリード防止層と表面層とが積層されているという三層構造を有する。本発明に従う離型フィルムは、当該三層構造によって、複数回の成形のために用いても、破れにくく且つその離型性及び低汚染性を維持する。そのため、本発明に従う離型フィルムは複数回の成形のために用いられることができ、これにより成形コストが削減される。

[0021] 以下で、本発明の離型フィルムについてより詳細に説明する。

[0022] [基材層]

[0023] 本発明の離型フィルムに含まれる基材層は、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている。ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET樹脂ともいう）は、汎用のポリエチレンテレフタレート樹脂であってよい。

[0024] ポリエチレンテレフタレート樹脂のガラス転移温度は、例えば100℃以上であり、特に100℃～150℃でありうる。前記ガラス転移温度は、示差熱分析(DTA)により測定される。

[0025] ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されるフィルムとして、例えばテトロン（登録商標）シリーズのフィルムを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0026] 前記基材層の引張破断強度は、JIS K 7127に従い175℃で測定された場合に、好ましくは40MPa～200MPaであり、より好ましくは40MPa～120MPaであり、さらにより好ましくは40MPa～110MPaであり、特に好ましくは45MPa～100MPaでありうる。

前記基材層の引張破断伸びは、JIS K 7127に従い175℃で測定された場合に、好ましくは200%～500%であり、より好ましくは25

0%～450%であり、さらにより好ましくは300%～400%でありうる。

前記基材層がこのような物性を有することが、本発明の離型フィルムを複数回の成形において使用可能とすることに寄与する。

[0027] 前記基材層の厚みは、例えば10 μ m～80 μ m、好ましくは15 μ m～75 μ m、より好ましくは20 μ m～70 μ mでありうる。当該厚みが、本発明の離型フィルムを複数回の成形において使用可能とすることに寄与する。

[0028] [オリゴマーブリード防止層]

[0029] 前記オリゴマーブリード防止層は、アクリル系樹脂又はシロキサン系樹脂から形成される。前記オリゴマーブリード防止層によって、基材層から生じるオリゴマーが離型フィルム表面に移行することを防ぐことができる。また、本発明の離型フィルムは、前記オリゴマーブリード防止層及び前記表面層が基材層に積層されているという構成を有することによって、オリゴマーによる汚染を複数回の成形にわたって防ぐことができる。また、アクリル系樹脂又はシロキサン系樹脂から形成されるオリゴマーブリード防止層は、プライマーとしての機能を発揮するので基材層、オリゴマーブリード防止層、及び表面層の高温下における密着性が高まる。シロキサン系樹脂から形成されるオリゴマーブリード防止層は、離型フィルムの帯電を防止することもできる。

[0030] 前記オリゴマーブリード防止層を形成するアクリル系樹脂及びシロキサン系樹脂は、当技術分野で既知の樹脂であってよく、又は、市販入手可能な樹脂であってもよい。以下で、アクリル系樹脂及びシロキサン系樹脂の例について説明する。

[0031] 前記オリゴマーブリード防止層を形成するアクリル系樹脂は、好ましくは熱硬化性アクリル系樹脂組成物の硬化物でありうる。前記硬化物は、好ましくはイソシアネート硬化系、アミン硬化系、又は、エポキシ硬化系により硬化されたものであってよく、より好ましくはイソシアネート硬化系により硬

化されたものである。イソシアネート硬化系を採用することによって、熱硬化性アクリル系樹脂組成物がより速く硬化する。また、イソシアネート硬化系を採用することによって、硬化膜に高耐熱性及び可とう性を付与することができるため、複数回の成形に適したオリゴマーブリード防止層が形成される。前記熱硬化性アクリル系樹脂組成物は、例えば100～200℃、好ましくは120℃～180℃で、例えば20秒～5分間、好ましくは30秒～2分間加熱することで硬化されうる。

前記熱硬化性アクリル系樹脂組成物として、例えばアラコートDAシリーズ（荒川化学工業株式会社）が用いられてよい。例えば、アラコートDA105（主剤）とアラコートCL102H（硬化剤）との組み合わせ（イソシアネート硬化系）、又は、アラコートDA201N（主剤）及びアラコートCL201（硬化剤）との組み合わせ（アミン硬化系）が、前記熱硬化性アクリル系樹脂組成物を得るために用いられてよく、好ましくはアラコートDA105（主剤）とアラコートCL102H（硬化剤）との組み合わせが用いられる。前記主剤と前記硬化剤とは塗布前に所定の比率で混合され、そして、基材層に塗布されうる。当該比率として、例えば、前記製品の製造会社により推奨される比率が採用されてよい。基材層への塗布後に、例えば100～200℃、好ましくは120℃～180℃で、例えば20秒～5分間、好ましくは30秒～2分間加熱することで、硬化物が形成される。

[0032] 前記熱硬化性アクリル系樹脂組成物は、例えば水酸基含有アクリル系コポリマーとポリイソシアネートとを含みうる。

[0033] 前記水酸基含有アクリル系コポリマーは、以下のモノマー成分A及びモノマー成分Bから構成されるコポリマーであってよく、又は、以下のモノマー成分Aとモノマー成分Bとモノマー成分Cとから構成されるコポリマーであってもよい。

モノマー成分A：（メタ）アクリル酸アルキルエステル、 α オレフィン、及びスチレン化合物のうちの1つ、2つ、又は3つ。

モノマー成分B：ヒドロキシ（メタ）アクリレート及び不飽和アルコール

のうちの1つ又は2つ。

モノマー成分C：不飽和カルボン酸。

[0034] 前記モノマー成分Aの(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸イコシル、(メタ)アクリル酸ドコシル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロペンタニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、及び(メタ)アクリル酸4-メチルベンジルを挙げることができる。

前記モノマー成分Aの α オレフィンとして、例えば、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサンの、及び2-メチルビニルシクロヘキサンを挙げることができる。

前記モノマー成分Aのスチレン化合物として、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、及びt-ブチルスチレンを挙げることができる。

[0035] 前記モノマー成分Bのヒドロキシ(メタ)アクリレートとして、例えば(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキシルメチル、2-ヒドロキシプロピオン酸4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシフェニル、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、及びN-(1-メチル-2-ヒドロキシエチル)アクリル

ルアミドを挙げることができる。

前記モノマー成分Bの不飽和アルコールとして、例えば（メタ）アリルアルコール、4－ペンテン－1－オール、1－メチル－3－ブテン－1－オール、及び5－ヘキセン－1－オールを挙げることができる。

[0036] 前記モノマー成分Cの不飽和カルボン酸として、例えば（メタ）アクリル酸、3－ブテン酸、4－ペンテン酸、及び5－ヘキセン酸を挙げることができる。

[0037] オリゴマーがフィルム表面に移行することを防ぐ層を形成するために、好ましくは、モノマー成分Aとして（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec－ブチル、及び（メタ）アクリル酸tert－ブチルのうちから選ばれる1以上の化合物が用いられ、

モノマー成分Bとして、（メタ）アクリル酸ヒドロキシメチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、及び（メタ）アクリル酸2－ヒドロキシプロピルのうちから選ばれる1以上の化合物が用いられ、且つ

モノマー成分Cとして、（メタ）アクリル酸が用いられる。

[0038] 前記水酸基含有アクリル系コポリマーは、当技術分野で公知の技術により製造されてよく、例えば無溶剤下又は有機溶剤中で既知のラジカル重合開始剤の存在下で共重合反応させることにより製造されてよい。

オリゴマーがフィルム表面に移行することを防ぐ層を形成するために、好ましくは、前記共重合反応におけるモノマー成分A、B、及びCの使用モル％はそれぞれ40～97モル％程度、3～60モル％程度、及び0～40モル％であり、より好ましくは45～80モル％、15～55モル％、及び2～5モル％でありうる。

[0039] 前記ポリイソシアネートは、好ましくは分子中に3つ以上のイソシアネート基を有する化合物である。前記ポリイソシアネートは、好ましくはイソシアヌレート型ポリイソシアネート及び／又はアダクト型ポリイソシアネートでありうる。前記ポリイソシアネートとして、例えば芳香族ジイソシアネー

トのイソシアヌレート型又はアダクト型ポリイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートのイソシアヌレート型又はアダクト型ポリイソシアネート、又は脂環式ジイソシアネートのイソシアヌレート型又はアダクト型ポリイソシアネートが用いられうる。

前記芳香族ジイソシアネートとして、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、又はキシリレンジイソシアネートが用いられてよい。

前記脂肪族ジイソシアネートとして、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、又はリジンジイソシアネートが用いられてよい。

前記脂環式ジイソシアネートとして、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、又は水添トリレンジイソシアネートが用いられてよい。

[0040] 前記ポリイソシアネートとして、前記イソシアヌレート型ポリイソシアネート及び／又は前記アダクト型ポリイソシアネートとジオール化合物、ジアミン化合物、又は水との反応物である変性ポリイソシアネートが用いられてもよい。前記ジオール化合物は好ましくは炭素数4～8のジオール化合物である。前記ジアミン化合物は好ましくは炭素数2～20のアミノ化合物である。

[0041] 前記オリゴマーブリード防止層を形成するシロキサン系樹脂は、好ましくは熱硬化性シロキサン系樹脂組成物の硬化物でありうる。前記硬化物は、好ましくは水酸基含有シロキサン骨格を含む。前記熱硬化性シロキサン系樹脂組成物は、例えば100℃～200℃、好ましくは120℃～180℃で、例えば20秒～5分間、好ましくは30秒～2分間加熱することで硬化されうる。

水酸基含有シロキサン骨格を含む硬化物を形成する熱硬化性シロキサン系樹脂組成物として、例えばコルコートN-103X及びコルコートPX（いずれもコルコート株式会社）が用いられてよい。熱硬化性シロキサン系樹脂

組成物によって基材層をコーティングすることにより、水酸基含有シロキサン骨格を有する高平滑なガラス質膜が形成される。このような膜が、PET由来のオリゴマーのブリードを防ぐために適していると考えられる。

[0042] 前記熱硬化性シロキサン系樹脂組成物は、例えばアルコキシシラン化合物及び／又はその部分加水分解物を含みうる。

[0043] 前記アルコキシシラン化合物として、4つのアルコキシ基を有する化合物、3つのアルコキシ基を有する化合物、及び2つのアルコキシ基を有する化合物を挙げることができる。

4つのアルコキシ基を有するアルコキシシラン化合物として、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、及びテトラ-アセトキシシランを挙げることができる。

3つのアルコキシ基を有するアルコキシシラン化合物として、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、及び3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシランを挙げることができる。

2つのアルコキシ基を有するアルコキシシラン化合物として、例えばジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジエトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*i*-プロピルジエトキシシラン、ジフ

エニルジメトキシシラン、及びジビニルジエトキシシランを挙げることができる。

[0044] 好ましくは、前記熱硬化性シロキサン系樹脂組成物は、テトラアルコキシシラン及び／又はテトラアルコキシシランの部分加水分解物を含む。前記熱硬化性シロキサン系樹脂組成物は、シラノール基を含むポリシロキサンを含んでもよい。加熱によってこれらの成分が縮合して、水酸基含有シロキサン骨格を主要構成要素とする膜（オリゴマーブリード防止層）が基材層の面上に形成される。

[0045] オリゴマーブリード防止層の厚みは、例えば $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.05\sim 5\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ でありうる。アクリル系樹脂又はシロキサン系樹脂から形成されるオリゴマーブリード防止層は、このように薄い層であってよい。そのため、離型フィルムの製造コストを削減することができ、さらには、速く硬化するので当該層の形成に要する時間が少ない。

[0046] [表面層]

[0047] 本発明の離型フィルムを構成する前記2つの表面層は、フッ素系樹脂から形成されている。本発明の好ましい実施態様に従い、前記フッ素系樹脂は塩素を含まない。塩素を含まないことによって、当該層の耐久性及び／又は防汚性が向上する。当該フッ素系樹脂は、例えば反応性官能基含有フッ素系重合体と硬化剤とを含むフッ素系樹脂組成物の硬化物でありうる。

当該フッ素系樹脂は、好ましくは四フッ化エチレン系樹脂を含み、より好ましくは四フッ化エチレン系樹脂を主成分として含む。本明細書内において、前記四フッ化エチレン系樹脂は、以下で述べる反応性官能基含有四フッ化エチレン系重合体と硬化剤との硬化反応により得られる成分をいう。四フッ化エチレン系樹脂が主成分であるとは、当該フッ素系樹脂が四フッ化エチレン系樹脂のみからなること、又は、当該フッ素系樹脂に含まれる成分のうち四フッ化エチレン系樹脂の量が最も多いことを意味する。例えば、当該フッ素系樹脂中の四フッ化エチレン系樹脂の含有割合は、当該フッ素系樹脂の全

質量に対して例えば70質量%以上、好ましくは75質量%以上、より好ましくは80質量%以上、特に好ましくは85質量%以上であってよい。当該含有割合は、当該フッ素系樹脂の全質量に対して例えば99質量%以下、特に98質量%以下、より特に97質量%以下でありうる。

[0048] 前記フッ素系樹脂組成物に含まれる前記反応性官能基含有フッ素系重合体は、前記硬化剤によって硬化可能であるフッ素系重合体であってよい。前記反応性官能基と前記硬化剤とは当業者により適宜選択されてよい。

前記反応性官能基は、例えば水酸基、カルボキシル基、 $-COOCO-$ で表される基、アミノ基、又はシリル基であってよく、好ましくは水酸基である。これらの基によって、前記硬化物を得るための反応が良好に進行する。

これらの反応性官能基のうち、水酸基が、前記硬化物を得るための反応に特に適している。すなわち、前記反応性官能基含有フッ素系重合体は、好ましくは水酸基含有フッ素系重合体であり、より好ましくは水酸基含有四フッ化エチレン系重合体でありうる。

[0049] 前記反応性官能基含有フッ素系重合体のフッ素含有単位は、好ましくはパーフルオロオレフィンに基づくフッ素含有単位である。当該パーフルオロオレフィンに基づくフッ素含有単位は、より好ましくはテトラフルオロエチレン（四フッ化エチレン、本明細書内以下において「TFE」ともいう）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）から選ばれる1つ、2つ、又は3つに基づくものであってよい。好ましくは、当該パーフルオロオレフィンに基づくフッ素含有単位のうち、TFEに基づくフッ素含有単位が最も多い。

[0050] 前記反応性官能基含有フッ素系重合体の水酸基価（特に水酸基含有フッ素系重合体の水酸基価）は、好ましくは $10\text{ mg KOH/g} \sim 300\text{ mg KOH/g}$ であり、より好ましくは $10\text{ mg KOH/g} \sim 200\text{ mg KOH/g}$ であり、さらにより好ましくは $10\text{ mg KOH/g} \sim 150\text{ mg KOH/g}$ でありうる。前記反応性官能基含有フッ素系重合体の水酸基価が上記数値範囲の下限値以上であることによって、樹脂組成物の硬化性が良好になりう

る。また、前記反応性官能基含有フッ素系重合体の水酸基価が上記数値範囲の上限値以下であることが、当該樹脂組成物の硬化物を複数回の成形に適したものとすることに寄与しうる。当該水酸基価は、JIS K 0070に準拠する方法により測定して得られる。

[0051] 前記反応性官能基含有フッ素系重合体の酸価（特には水酸基含有フッ素系重合体の酸価）は、好ましくは $0.5 \text{ mg KOH/g} \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ であり、より好ましくは $0.5 \text{ mg KOH/g} \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ でありうる。前記反応性官能基含有フッ素系重合体の酸価が上記数値範囲の下限値以上であることによって、樹脂組成物の硬化性が良好になりうる。また、前記反応性官能基含有フッ素系重合体の酸価が上記数値範囲の上限値以下であることが、当該樹脂組成物の硬化物を複数回の成形に適したものとすることに寄与しうる。

[0052] 前記反応性官能基含有フッ素系重合体の反応性官能基は、当該反応性官能基を有するモノマーを、フッ素含有モノマー（特には上記パーフルオロオレフィン）と共重合することにより、当該フッ素系重合体に導入されてよい。すなわち、前記反応性官能基含有フッ素系重合体は、反応性官能基含有モノマーに基づく重合単位とフッ素含有モノマー（特には上記パーフルオロオレフィン）に基づく重合単位とを含みうる。

[0053] 前記反応性官能基が水酸基である場合、前記反応性官能基を有するモノマーは、好ましくは水酸基含有ビニルエーテル又は水酸基含有アリルエーテルでありうる。水酸基含有ビニルエーテルとして、例えば2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシ-2-メチルブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、及び6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルを挙げることができ、水酸基含有水酸基含有アリルエーテルとして、例えば2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、及びグリセロールモノアリルエー

テルを挙げることができる。代替的には、前記反応性官能基を有するモノマーは、例えばアクリル酸 2-ヒドロキシエチル及びメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステルであってもよい。前記反応性官能基を有するモノマーとして、これらの化合物のうちの 1 つ又は 2 つ以上の組み合わせが用いられてよい。前記反応性官能基が水酸基である場合、前記反応性官能基を有するモノマーは、前記樹脂組成物の硬化性の観点から、より好ましくは水酸基含有ビニルエーテルであり、特に好ましくは 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル及び／又は 2-ヒドロキシエチルビニルエーテルでありうる。

- [0054] 前記反応性官能基がカルボキシル基である場合、前記反応性官能基を有するモノマーは、好ましくは不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸のエステル、又は不飽和カルボン酸の酸無水物であってよい。

前記反応性官能基がアミノ基である場合、前記反応性官能基を有するモノマーは、例えばアミノビニルエーテル又はアリルアミンであってよい。

前記反応性官能基がシリル基である場合、前記反応性官能基を有するモノマーは、好ましくはシリコン系ビニルモノマーでありうる。

- [0055] 前記フッ素含有モノマーは、好ましくはパーフルオロオレフィンである。パーフルオロオレフィンとして、例えばテトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）を挙げることができる。好ましくは、前記フッ素含有モノマーは TFE を含む。

- [0056] 好ましくは、前記反応性官能基含有フッ素系重合体は、反応性官能基含有モノマーに基づく重合単位及びフッ素含有モノマーに基づく重合単位に加えて、フッ素非含有ビニルモノマーに基づく重合単位も含みうる。当該フッ素非含有ビニルモノマーは、例えばカルボン酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、及び非フッ素化オレフィンからなる群から選ばれる 1 つ又は 2 つ以上の組み合わせでありうる。

カルボン酸ビニルエステルとして、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニ

ル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、
バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘ
キシルカルボン酸ビニル、安息香酸ビニル、及びパラ-tert-ブチル安息香酸
ビニルを挙げることができる。

アルキルビニルエーテルとして、例えばメチルビニルエーテル、エチルビ
ニルエーテル、ブチルビニルエーテル、及びシクロヘキシルビニルエーテル
を挙げることができる。

非フッ素化オレフィンとして例えば、エチレン、プロピレン、n-ブテン
、イソブテンを挙げることができる。

また、前記反応性官能基含有フッ素系重合体は、反応性官能基含有モノマ
ーに基づく重合単位及びパーフルオロオレフィンであるフッ素含有モノマー
に基づく重合単位に加えて、例えばビニリデンフルオライド (VdF)、ク
ロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ビニルフルオライド (VF)、及
びフルオロビニルエーテルなどの、パーフルオロオレフィン以外のフッ素系
単量体に基づく重合単位を含んでもよい。

[0057] 前記反応性官能基含有フッ素系重合体は、例えば、TFE/非フッ素化オ
レフィン/ヒドロキシブチルビニルエーテル系共重合体、TFE/カルボン
酸ビニルエステル/ヒドロキシブチルビニルエーテル系共重合体、又はTFE
/アルキルビニルエーテル/ヒドロキシブチルビニルエーテル系共重合体
でありうる。

より具体的には、前記反応性官能基含有フッ素系重合体は、TFE/イソ
ブチレン/ヒドロキシブチルビニルエーテル系共重合体、TFE/バーサチ
ック酸ビニル/ヒドロキシブチルビニルエーテル系共重合体、又はTFE/
VdF/ヒドロキシブチルビニルエーテル系共重合体でありうる。前記反応
性官能基含有フッ素系重合体は、特に好ましくは、TFE/イソブチレン/
ヒドロキシブチルビニルエーテル系共重合体又はTFE/バーサチック酸ビ
ニル/ヒドロキシブチルビニルエーテル系共重合体でありうる。

前記反応性官能基含有フッ素系重合体として、例えばゼッフルGKシリー

ズの製品を使用することができる。

[0058] 前記フッ素系樹脂組成物に含まれる前記硬化剤は、前記反応性官能基含有フッ素系重合体に含まれる反応性官能基の種類に応じて当業者により適宜選択されてよい。

前記反応性官能基が水酸基である場合、前記硬化剤は、好ましくはイソシアネート系硬化剤、メラミン樹脂、シリケート化合物、及びイソシアネート基含有シラン化合物から選ばれる1つ又は2つ以上の組み合わせでありうる。

前記反応性官能基がカルボキシル基である場合、前記硬化剤は、好ましくはアミノ系硬化剤及びエポキシ系硬化剤から選ばれる1つ又は2つ以上の組み合わせでありうる。

前記反応性官能基がアミノ基である場合、前記硬化剤は、カルボニル基含有硬化剤、エポキシ系硬化剤、及び酸無水物系硬化剤から選ばれる1つ又は2つ以上の組み合わせでありうる。

前記フッ素系樹脂組成物中の前記硬化剤の含有量は、前記反応性官能基含有フッ素系重合体100質量部に対して、例えば15質量部～50質量部、好ましくは20質量部～40質量部、より好ましくは23質量部～35質量部でありうる。これらの数値範囲は、当該フッ素系樹脂組成物の硬化物中の前記硬化剤の含有量についても当てはまる。

前記硬化剤の含有量は、熱分解ガスクロマトグラフ(Py-GC/MS)法により測定されてよい。

[0059] 本発明の1つの実施態様において、前記反応性官能基含有フッ素系重合体に含まれる反応性官能基は水酸基であり且つ前記硬化剤がイソシアネート系硬化剤でありうる。この実施態様において、前記イソシアネート系硬化剤は、好ましくはヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)系ポリイソシアネートである。

前記フッ素系樹脂組成物中の前記HDI系ポリイソシアネートの含有量は、前記反応性官能基含有フッ素系重合体100質量部に対して、例えば15

質量部～50質量部、好ましくは20質量部～40質量部、より好ましくは23質量部～35質量部でありうる。これらの数値範囲は、当該フッ素樹脂組成物の硬化物中の前記HDI系ポリイソシアネートの含有量についても当てはまる。

[0060] HDI系ポリイソシアネートとして、例えばイソシアヌレート型ポリイソシアネート、アダクト型ポリイソシアネート、及びビウレット型ポリイソシアネートから選ばれる1つ又は2つ以上の組み合わせを用いることができる。本発明において、前記イソシアネート系硬化剤は、好ましくはイソシアヌレート型ポリイソシアネート及び／又はアダクト型ポリイソシアネート、より好ましくはイソシアヌレート型ポリイソシアネートとアダクト型ポリイソシアネートとの組み合わせでありうる。

前記硬化剤としてイソシアヌレート型ポリイソシアネートとアダクト型ポリイソシアネートとの組み合わせが用いられる場合、両者の質量比は例えば10:6～10:10、好ましくは10:7～10:9である。両者の合計量が、前記反応性官能基含有フッ素系重合体100質量部に対して、例えば15質量部～50質量部、好ましくは20質量部～40質量部、より好ましくは25質量部～35質量部でありうる。

これら硬化剤の含有比率は、熱分解ガスクロマトグラフ（Py-GC/MS）法により決定されてよい。

[0061] 前記表面層を形成するフッ素系樹脂は、好ましくはレーザー回折式粒度分析測定法に従い測定された平均粒径が1 μ m～10 μ mであり、より好ましくは2 μ m～9 μ mである粒子を含む。前記平均粒径は、体積で重みづけされた体積平均径であり、JIS Z8825に従い測定されるものである。前記平均粒径は、例えば粒度分析測定装置（SALD-2200、株式会社島津製作所）を用いて測定されうる。当該粒子を含むことによって、前記離型フィルムの離型性を高めることができる。

[0062] 前記粒子は、好ましくは無機粒子又は有機粒子である。無機粒子として、例えば二酸化ケイ素（特には非晶質二酸化ケイ素）、炭酸カルシウム、炭酸

マグネシウム、リン酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化アルミニウム、酸化チタン、アルミナ、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、ゼオライト、及び硫化モリブデンを挙げることができる。有機粒子として、例えば架橋高分子粒子及びシュウ酸カルシウムを挙げることができる。本発明において、前記粒子は好ましくは無機粒子であり、より好ましくは二酸化ケイ素粒子であり、さらにより好ましくは非晶質二酸化ケイ素である。非晶質二酸化ケイ素はゾルゲルタイプのシリカでありうる。非晶質二酸化ケイ素として、例えばサイシリアシリーズの非晶質二酸化ケイ素を用いることができる。

[0063] 前記フッ素系樹脂組成物中の前記粒子の含有量は、前記反応性官能基含有フッ素系重合体100質量部に対して、例えば10質量部～30質量部、好ましくは12質量部～25質量部、より好ましくは15質量部～20質量部でありうる。これらの数値範囲は、当該フッ素樹脂組成物の硬化物中の前記粒子の含有量についても当てはまる。

前記粒子の含有量は、熱重量分析法(TGA)により測定されてよい。

[0064] 前記フッ素系樹脂組成物は、溶剤を含みうる。溶剤の種類は当業者により適宜選択されてよい。溶剤として、例えば酢酸ブチル、酢酸エチル、及びメチルエチルケトン(MEKともいう)を挙げることができる。例えば、これら3種の混合物が、前記溶剤として用いられうる。

[0065] 前記フッ素系樹脂組成物は、離型促進剤を含みうる。離型促進剤として、例えば、アミノ変性メチルポリシロキサン、エポキシ変性メチルポリシロキサン、カルボキシ変性メチルポリシロキサン、及びカルビノール変性メチルポリシロキサンを挙げることができる。好ましくは、離型促進剤はアミノ変性メチルポリシロキサンである。

離型促進剤は、前記反応性官能基含有フッ素系重合体100質量部に対して、例えば0.01質量部～3質量部、好ましくは0.05質量部～2質量部、より好ましくは0.1質量部～1質量部でありうる。これらの数値範囲は、当該フッ素樹脂組成物の硬化物中の前記離型促進剤の含有量についても

当てはまる。

[0066] 前記表面層の厚みは、例えば $1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $2\sim 9\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $3\ \mu\text{m}$ ～ $8\ \mu\text{m}$ でありうる。

[0067] 前記フッ素系樹脂組成物は、以上で説明した成分を当業者に既知の手段により混合及び攪拌することによって製造することができる。前記混合及び攪拌のために、例えばハイスピードミキサー、ホモミキサー、及びペイントシェーカーなどのミキサーを用いることができる。前記混合及び攪拌のために、例えばエッジタービン型の高速ディゾルバーなどのディゾルバーが用いられてもよい。

前記フッ素系樹脂組成物の硬化物は、前記フッ素系樹脂組成物を前記基材層の表面に塗布し、例えば 100°C ～ 200°C 、好ましくは 120°C ～ 180°C で、例えば 10秒間 ～ 240秒間 、好ましくは 30秒間 ～ 120秒間 加熱することにより得られる。当該硬化物が、前記表面層を形成する。塗布される前記フッ素系樹脂組成物の量は、形成されるべき表面層の厚みに応じて、当業者により適宜設定されてよい。

[0068] 前記2つの表面層のうち、1つの表面層は、成形体の製造において金型と接触し、他方の表面層は、成形体の製造において成形体と接触する。本明細書内において、金型と接触する表面層を金型側表面層といい、成形体と接触する表面層を成形体側表面層という。金型側表面層の組成と成形体側表面層の組成とは、同じであってよく又は異なるものであってもよい。

前記離型促進剤は、好ましくは成形体側表面層のフッ素系樹脂に含まれる。前記離型促進剤は、金型側表面層及び成形体側表面層の両方のフッ素系樹脂に含まれていてもよい。

[0069] 本技術の一つの好ましい実施態様において、前記金型側表面層は、前記反応性官能基含有フッ素系重合体と前記硬化剤と前記粒子とを含むフッ素系樹脂組成物の硬化物から形成されており、且つ、前記成形体側表面層は、前記反応性官能基含有フッ素系重合体（特に水酸基含有四フッ化エチレン系重合体と前記硬化剤と前記粒子と前記離型促進剤とを含むフッ素系樹脂組成物

の硬化物から形成されている。

より好ましくは、前記金型側表面層は、水酸基含有四フッ化エチレン系重合体とHDI系ポリイソシアネートと二酸化ケイ素粒子とを含むフッ素系樹脂組成物の硬化物から形成されており、且つ、前記成形体側表面層は、水酸基含有四フッ化エチレン系重合体とHDI系ポリイソシアネートと二酸化ケイ素粒子とアミノ変性メチルポリシロキサンとを含むフッ素系樹脂組成物の硬化物から形成されている。

このような2つの表面層を有することが、本発明の離型フィルムに優れた離型性を与えることに特に寄与する。

[0070] [離型フィルムの特徴]

[0071] 本発明の好ましい実施態様に従い、本発明の離型フィルムの引張破断強度は、JIS K7127に従い175℃で測定された場合に、40MPa～200MPaであり、より好ましくは40MPa～120MPaであり、さらにより好ましくは40MPa～110MPaであり、特に好ましくは45MPa～100MPaであり、且つ、前記離型フィルムの引張破断伸びが、JIS K7127に従い175℃で測定された場合に、200%～500%であり、より好ましくは250%～450%であり、さらにより好ましくは300%～400%でありうる。

本発明の離型フィルムの引張破断強度及び引張破断伸びが上記数値範囲内にあることが、本発明の離型フィルムを複数回の成形において使用可能とすることに寄与する。

[0072] 本発明の離型フィルムのガス(O₂)透過性は、JIS K7126-1に従い175℃で測定された場合に、例えば5000～50000cc/m²・24hr・atmであり、特には5000～30000cc/m²・24hr・atmであり、より特には5000～20000cc/m²・24hr・atm以下でありうる。本発明の離型フィルムは、このような低いガス透過性を有する。そのため、本発明の離型フィルムを用いて成形を行うことで、樹脂から生じるガスによる金型汚染が抑制される。

[0073] 本発明の離型フィルムの厚みは、例えば $30\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であり、好ましくは $35\mu\text{m}$ ～ $90\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $40\sim 80\mu\text{m}$ でありうる。本発明の離型フィルムの厚みが上記数値範囲内にあることによって、当該離型フィルムが金型の形状に従い変形しやすくなる。

[0074] [離型フィルムの用途]

[0075] 本発明の離型フィルムは、例えば種々の成形において使用されてよく、特ににはトランスファーモールド成形又はコンプレッションモールド成形における使用に特に適している。本発明の離型フィルムは、例えばトランスファーモールド成形又はコンプレッションモールド成形において、金型と樹脂との間に配置されて使用されうる。本発明の離型フィルムが使用される成形における成形温度は、例えば 100°C ～ 250°C であり、好ましくは 120°C ～ 200°C でありうる。

[0076] トランスファーモールド成形における本発明の離型フィルムの使用方法の一例を、図2を参照して説明する。図2（A）に示されるとおり、本発明の離型フィルム100が、上側金型201及び半導体素子搭載基板202を載せられた下側金型203との間に配置される。次に、図2（B）に示されるとおり、離型フィルム100が金型201の内面に張り付いた状態で、上側金型201を基板202及び下側金型203に接触させる。次に、図2（C）に示されるとおり、樹脂204が、上側金型201と基板202との間に導入され、その後、樹脂204が硬化する。硬化後に図2（D）に示されるとおり、上側金型201を基板202から離す。本発明の離型フィルムは、離型性に優れているので、図2（D）の工程において、硬化した樹脂204を上側金型201からスムーズに離型することを可能にする。離型フィルムの離型性が良好でない場合、例えば図2（E）に示されるように、離型フィルム250が、硬化した樹脂204にくっついてしまうことがある。

[0077] コンプレッションモールド成形における本発明の離型フィルムの使用方法の一例を、図3を参照して説明する。図3（A）に示されるとおり、本発明の離型フィルム100が、下側金型301及び半導体素子が搭載された基板

302が取り付けられた上側金型303との間に配置される。次に、図3(B)に示されるとおり、離型フィルム100が下側金型301の内面に張り付いた状態で、下側金型301の窪み内に樹脂304が配置される。図3(C)に示されるとおり、上側金型303を移動させて下側金型301に接触させる。その後、樹脂304が硬化する。硬化後に図3(D)に示されるとおり、上側金型303を下側金型301から離す。本発明の離型フィルムは、離型性に優れているので、図3(D)の工程において、硬化した樹脂304を、下側金型301からスムーズに離型することを可能にする。

[0078] 本発明の離型フィルムは、種々の樹脂の成形のために用いられてよく、例えばエポキシ樹脂又はシリコン樹脂の成形のために用いられうる。成形体を形成するための樹脂の種類は当業者により適宜選択されてよい。

[0079] 本発明の離型フィルムは、例えば2回以上、好ましくは4回以上、より好ましくは5回以上、より好ましくは6回以上、さらにより好ましくは8回以上の成形のために用いられうる。本発明の離型フィルムは、例えば2回～20回、好ましくは4回～15回、より好ましくは5回～15回、より好ましくは6回～15回、さらにより好ましくは8回～12回の成形のために用いられうる。本発明の離型フィルムは複数回の離型を通じてその性能を維持し且つ破れにくい。そのため、複数回の成形に本発明の離型フィルムを用いることができる。これにより、成形コストを削減することができる。

[0080] [離型フィルムの製造方法]

[0081] 本発明は、以上で述べた離型フィルムの製造方法を提供する。

本発明の一つの実施態様に従い、当該製造方法は、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている基材層の一方の面にアクリル系樹脂組成物又はシロキサン系樹脂組成物を塗布する第一の塗布工程と、前記第一の塗布工程において塗布された樹脂組成物を硬化させてオリゴマーブリード防止層を形成する第一の硬化工程と、前記第一の硬化工程後に、フッ素系樹脂組成物を、前記オリゴマーブリード防止層に及び前記基材層の他方の面に塗布する第二の塗布工程と、前記第二の塗布工程後に、前記フッ素系樹脂組成物を硬

化させて表面層を形成する第二の硬化工程とを含む。

本発明の他の実施態様に従い、当該製造方法は、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている基材層の両方の面にアクリル系樹脂組成物又はシロキサン系樹脂組成物を塗布する第一の塗布工程と、前記第一の塗布工程において塗布された樹脂組成物を硬化させて2つのオリゴマーブリード防止層を形成する第一の硬化工程と、前記第一の硬化工程後に、フッ素系樹脂組成物を前記2つのオリゴマーブリード防止層上に塗布する第二の塗布工程と、前記第二の塗布工程後に、前記フッ素系樹脂組成物を硬化させて表面層を形成する第二の硬化工程とを含む。

[0082] 上記製造方法において用いられる基材層、オリゴマーブリード層及び当該層を形成するためのアクリル系樹脂組成物及びシロキサン系樹脂組成物、並びに、表面層及び当該層を形成するためのフッ素系樹脂組成物については、以上で述べた内容が当てはまるので、これらについての説明は省略する。

[0083] 前記第一の塗布工程においてアクリル系樹脂組成物が用いられた場合は、前記第一の硬化工程は、当該アクリル系樹脂組成物を例えば100～200℃、好ましくは120℃～180℃で、例えば20秒～5分間、好ましくは30秒～2分間加熱することを含む。当該加熱によって、当該アクリル系樹脂組成物が硬化される。

[0084] 前記第一の塗布工程においてシロキサン系樹脂組成物が用いられた場合は、前記第一の硬化工程は、当該シロキサン系樹脂組成物を例えば100～200℃、好ましくは120℃～180℃で、例えば20秒～5分間、好ましくは30秒～2分間加熱することを含む。当該加熱によって、当該シロキサン系樹脂組成物が硬化される。

[0085] 前記第二の硬化工程は、前記フッ素系樹脂組成物を、例えば100℃～200℃、好ましくは120℃～180℃で、例えば10秒間～240秒間、好ましくは30秒間～120秒間加熱することを含む。当該加熱によって、前記フッ素系樹脂組成物が硬化される。

[0086] 第一及び第二の塗布工程は、所望の層厚を達成するように当業者により適

宜行われてよい。

[0087] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。なお、以下に説明する実施例は、本発明の代表的な実施例の一例を示したものであり、本発明の範囲はこれらの実施例のみに限定されるものでない。

[0088] (実施例 1)

[0089] 基材層として、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されているフィルム（テトロン G 2 C W、帝人株式会社、厚み $38\mu\text{m}$ ）を用意した。

[0090] 次に、オリゴマーブリード防止層を形成するためのアクリル系樹脂組成物を構成する主剤として、アラコート D A 1 0 5（荒川化学工業株式会社）を用意した。また、アクリル系樹脂組成物に含まれる硬化剤として、アラコート C L 1 0 2 H（荒川化学工業株式会社）を用意した。これらを混合して、アクリル系樹脂組成物を得た。

[0091] 次に、表面層を形成する 2 種類のフッ素系樹脂組成物（以下、第一フッ素系樹脂組成物及び第二フッ素系樹脂組成物という）を調製した。

第一フッ素系樹脂組成物は、水酸基含有四フッ化エチレン系樹脂組成物 1 0 0 質量部（ゼッフル G K 5 7 0、ダイキン工業株式会社、このうち 6 5 質量％が水酸基含有四フッ化エチレン系樹脂である）、非晶質二酸化ケイ素 1 1 . 4 7 質量部（サイシリア 3 8 0、富士シリシア化学株式会社）、イソシアヌレート型ポリイソシアネート 1 0 質量部（硬化剤、スミジュール N 3 3 0 0、住友バイエルウレタン株式会社）、アダクト型ポリイソシアネート 7 . 7 9 質量部（硬化剤、デュラネート A E 7 0 0 - 1 0 0）、酢酸ブチル 6 . 1 8 質量部、酢酸エチル 4 4 . 6 2 質量部、及び M E K 8 9 . 2 5 質量部を混合及び攪拌することにより調製された。前記非晶質二酸化ケイ素の平均粒径（上記体積平均径である）は、粒度分析測定装置（S A L D - 2 2 0 0、株式会社島津製作所）を用いてレーザー回折式粒度分析測定法に従い測定されたときに、 $8.8\mu\text{m}$ であった。

第二フッ素系樹脂組成物は、前記第一フッ素系樹脂組成物にさらにアミノ変性メチルポリシロキサン 0 . 3 1 質量部（離型促進剤、信越化学工業株式

会社)が追加されたこと以外は、前記第一フッ素系樹脂組成物と同じである。

[0092] 前記基材層の一方の面に、前記アクリル系樹脂組成物を塗布した。当該塗布後、当該アクリル系樹脂組成物を120℃にて1分間加熱することによって硬化して、アクリル系樹脂から形成されるオリゴマープリッド防止層を形成した。当該硬化後、当該オリゴマープリッド防止層に、前記第一フッ素系樹脂組成物を塗布し、且つ、前記基材層の他方の面に、前記第二フッ素系樹脂組成物を塗布した。前記塗布後に、これらの組成物を150℃にて60秒間加熱することによって硬化して、基材層と表面層との間にコーティング層を含む離型フィルム（以下、「実施例1の離型フィルム」という）を得た。

[0093] 実施例1の離型フィルムの厚みは $60 \pm 5 \mu\text{m}$ であった。実施例1の離型フィルム中の基材層の厚みは $38 \mu\text{m} \pm 10\%$ であった。実施例1の離型フィルムの2つの表面層のうち、第一フッ素系樹脂組成物の硬化物から形成されている表面層の厚みは $5.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ であった。第二フッ素系樹脂組成物の硬化物から形成されている表面層の厚みは $5.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ であった。オリゴマープリッド防止層の厚みは、 $1 \mu\text{m}$ であった。

[0094] 前記第一フッ素系樹脂組成物の硬化物は、前記水酸基含有四フッ化エチレン系樹脂100質量部に対して、前記非晶質二酸化ケイ素を17.65質量部含み、前記イソシアヌレート型ポリイソシアネートを15.39質量部含み、且つ、前記アダクト型ポリイソシアネートを11.98質量部含んでいた。

[0095] 前記第二フッ素系樹脂組成物の硬化物は、前記水酸基含有四フッ化エチレン系樹脂100質量部に対して、前記非晶質二酸化ケイ素を17.65質量部含み、前記イソシアヌレート型ポリイソシアネートを15.39質量部含み、前記アダクト型ポリイソシアネートを11.98質量部含み、且つ、アミノ変性メチルポリシロキサンを0.48質量部含んでいた。

[0096] 実施例1の離型フィルムの引張破断強度を、JIS K7127に従い175℃で測定したところ、140MPaであった。また、当該離型フィルム

の引張破断伸びを、J I S K 7 1 2 7 に従い 1 7 5 °C で測定したところ、3 5 0 % であった。

[0097] (比較例 1)

[0098] 基材層として、ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されているフィルム（テトロン G 2 C W、帝人株式会社、厚み 3 8 μ m、ガラス転移温度 1 0 0 °C）を用意した。

当該フィルム的一方の面に、実施例 1 に記載された第一フッ素系樹脂組成物を塗布し、且つ、前記フィルムの他方の面に、実施例 1 に記載された第二フッ素系樹脂組成物を塗布した。前記塗布後に、これらの組成物を 150 °C にて 60 秒間加熱することによって硬化して、P E T 樹脂フィルムの両面にフッ素系樹脂層が積層された離型フィルム（以下、「比較例 1 の離型フィルム」という）を得た。

[0099] 比較例 1 の離型フィルムの厚みは 6 0 ± 5 μ m であった。比較例 1 の離型フィルム中の基材層の厚みは 3 8 μ m ± 1 0 % であった。比較例 1 の離型フィルムの 2 つの表面層のうち、第一フッ素系樹脂組成物の硬化物から形成されている表面層の厚みは 5 . 5 ± 0 . 5 μ m であった。第二フッ素系樹脂組成物の硬化物から形成されている表面層の厚みは 5 . 5 ± 0 . 5 μ m であった。

[0100] 前記第一フッ素系樹脂組成物の硬化物は、前記水酸基含有四フッ化エチレン系樹脂 1 0 0 質量部に対して、前記非晶質二酸化ケイ素を 1 7 . 6 5 質量部含み、前記イソシアヌレート型ポリイソシアネートを 1 5 . 3 9 質量部含み、且つ、前記アダクト型ポリイソシアネートを 1 1 . 9 8 質量部含んでいた。

[0101] 前記第二フッ素系樹脂組成物の硬化物は、前記水酸基含有四フッ化エチレン系樹脂 1 0 0 質量部に対して、前記非晶質二酸化ケイ素を 1 7 . 6 5 質量部含み、前記イソシアヌレート型ポリイソシアネートを 1 5 . 3 9 質量部含み、前記アダクト型ポリイソシアネートを 1 1 . 9 8 質量部含み、且つ、アミノ変性メチルポリシロキサンを 0 . 4 8 質量部含んでいた。

- [0102] 比較例 1 の離型フィルムの引張破断強度を、J I S K 7 1 2 7 に従い 1 7 5℃で測定したところ、1 4 0 M P aであった。また、当該離型フィルムの引張破断伸びを、J I S K 7 1 2 7 に従い 1 7 5℃で測定したところ、3 5 0 %であった。
- [0103] (離型フィルムによる金型汚染)
- [0104] 比較例 1 の離型フィルムを用いて、エポキシ樹脂のトランスファーモールド成形による成形を行った。当該成形は、図 3 に示されたとおりに行われた。当該成形は、第一フッ素系樹脂組成物の硬化物から形成された層が金型に接触し且つ第二フッ素系樹脂組成物の硬化物から形成された層がエポキシ樹脂に接触するように行われた。次に、当該成形において用いられた離型フィルムを用いて、再度同じ成形を行った。同じ離型フィルムを用いて同じ成形をさらに 2 回行い、合計で 4 回の成形を 1 つの離型フィルムを用いて行った。
- [0105] 4 回の成形後に金型に、白色物質が付着していることが観察された。当該白色物質をフーリエ変換赤外分光装置 (I R T - 5 0 0 0 型顕微 F T - I R 、日本分光株式会社) により分析した。その結果、図 4 に示されるとおりの F T - I R スペクトルが得られた。当該 F T - I R スペクトルより、白色物質は、エチレンテレフタレートのオリゴマー (主に環状三量体) であることが分かった。すなわち、P E T 樹脂から形成される基材層に含まれているオリゴマーが、フッ素樹脂系組成物の硬化物から形成される表面層を通過して、金型を汚染することが分かった。また、当該硬化物は、当該オリゴマーの金型及び成形体への移行を防ぐには不十分であることが分かった。
- [0106] また、上記 4 回の成形のうち、1 回目、2 回目、及び 3 回目の成形後の離型フィルムの金型側表面を、走査型電子顕微鏡 (J S M - I T 1 0 0 型 S E M 、日本電子株式会社) により観察した。当該観察結果を図 5 に示す。図 5 は、当該離型フィルムのうちの 1 . 2 m m × 0 . 8 m m の領域の電子顕微鏡写真である。図 5 の左に示されるとおり、1 回目の成形後に、3 か所にオリゴマーが析出していた。図 5 の中央に示されるとおり、2 回目の成形後には

5 か所にオリゴマーが析出しており、図5の右に示されるとおり、3回目の成形後には10か所にオリゴマーが析出していた。従って、成形の回数が増えるにつれて、より多くの環状三量体が金型及び成形体へ移行することが分かった。

[0107] 実施例1の離型フィルムを用いて、比較例1の場合と同じく、エポキシ樹脂のトランスファー成形による成形を4回行った。4回目の成形後の離型フィルムの金型側表面を、走査型電子顕微鏡（JSM-IT100型SEM、日本電子株式会社）により観察した。当該観察結果を図6に示す。図6は、当該離型フィルムのうちの1.2mm×0.8mmの領域の電子顕微鏡写真である。図6に示されるとおり、4回目の成形後においても、オリゴマーの析出は確認できなかった。従って、基材層として易成型PET樹脂から形成されたフィルムを用いることで、オリゴマーの金型及び成形体への移行を防ぐことができる。

[0108] 実施例1又は比較例1の離型フィルムだけを加熱した場合におけるオリゴマー析出の有無も試験した。当該確認は、実施例1又は比較例1の離型フィルムをSUS（Steel Use Stainless）板で挟み、ホットプレート上で175℃で30分間加熱した。実施例1及び比較例1の離型フィルムの加熱前後の表面を顕微鏡により観察した。比較例1についての顕微鏡写真を図7に示す。図7左が100倍の倍率での写真であり、図7右が1000倍の倍率での写真である。これらの写真から分かるとおり、加熱後にオリゴマーが析出したことが確認された。実施例1についての顕微鏡写真を図8に示す。図8左が100倍の倍率での写真であり、図8右が1000倍の倍率での写真である。これらの写真から分かるとおり、実施例1の離型フィルムの加熱後において、オリゴマーの析出は確認できなかった。

[0109] 実施例1の離型フィルムを用いた4回の成形のいずれにおいても、エポキシ樹脂の成形体は、離型フィルムからスムーズに剥離された。従って、実施例1の離型フィルムが優れた離型性を有すること及び当該離型性が複数回の成形を通じて維持されることが分かる。

[0110] (離型フィルムのマルチショット適性)

[0111] 上記「離型フィルムによる金型汚染」において述べた通り、実施例1の離型フィルムは、少なくとも4回の成形において連続して使用することができた。すなわち、実施例1の離型フィルムは、優れたマルチショット適性を有する。

また、上記「離型フィルムによる金型汚染」で述べた成形をさらに複数回行ったところ、実施例1の離型フィルムは10回目の成形において破れた。比較例1の離型フィルムも10回目の成形において破れた。

[0112] 実施例1の離型フィルム引張破断強度及び引張破断伸びは、上記で述べたとおり、それぞれ140MPa及び350%であった。これらの引張破断強度及び引張破断伸びが、マルチショット適性に寄与していると考えられる。

[0113] また、市販入手可能な離型フィルム2種を用意した。1つ目の離型フィルムの引張破断強度及び引張破断伸びは、上記測定法により測定したところ、それぞれ7MPa及び550MPaであった。2つ目の離型フィルムの引張破断強度及び引張破断伸びは、上記測定法により測定したところ、それぞれ26MPa及び130MPaであった。これら2つの離型フィルムを用いて上記で述べたとおり複数回の成形を試みた。そうしたところ、1つ目の離型フィルムは3回目の成形において破れが生じた。2つ目の離型フィルムは2回目の成形において破れが生じた。

[0114] 実施例1及び比較例1の離型フィルム並びに上記市販入手可能な離型フィルム(以下、市販入手可能な離型フィルム1及び2という)に関するマルチショット適性の結果並びにこれらフィルムの引張破断強度及び引張破断伸びより、離型フィルムの引張破断強度及び引張破断伸びが特定の数値範囲内(例えば40MPa~200MPa及び200%~500%)にあることで、より多くの回数の成形に使用することができることが分かる。

[0115] 実施例1及び比較例1の離型フィルム並びに市販入手可能な離型フィルム1及び2に関する以上の結果の対比をしやすくするために、これらの結果を以下表1にまとめて示す。

表 1 中のマルチショット適性の評価基準は以下のとおりである。

A A : 5 回以上の成形に用いても破れなかった。

A : 3 回以上の成形に用いても破れなかった。

B : 3 回目の成形において破れた。

C : 2 回目の成形において破れた。

[0116] [表1]

表 1		
	実施例 1	比較例 1
引張破断強度 (MPa)	140	140
引張破断伸度 (%)	350	350
オリゴマーの析出	無	有
マルチショット適性	AA	AA

	市販入手可能な 離型フィルム 1	市販入手可能な 離型フィルム 2
引張破断強度 (MPa)	7	26
引張破断伸度 (%)	550	130
マルチショット適性	B	C

[0117] (ガス透過性)

[0118] 実施例 1 の離型フィルムのガス透過性を、J I S K 7 1 2 6 - 1 に従い 1 7 5 °C で測定した。測定結果は、 $10000 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ であった。市販入手可能な離型フィルム 1 及び 2 についても、同じ方法でガス透過性を測定した。その結果、市販入手可能な離型フィルム 1 及び 2 のガス透過性はそれぞれ、 142000 及び $130000 \text{ cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ であった。よって、実施例 1 の離型フィルムは、ガス透過性にも優れていることが分かる。

符号の説明

[0119] 1 0 0 A、1 0 0 B 離型フィルム

1 0 1 基材層

1 0 2、1 0 3 表面層

1 0 4、1 0 5 オリゴマーブリード防止層

請求の範囲

- [請求項1] ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている基材層の第一の面に、アクリル系樹脂又はシロキサン系樹脂から形成されるオリゴマーブリード防止層とフッ素系樹脂から形成されている表面層とがこの順に積層されており、
- 前記基材層の第二の面に、フッ素系樹脂から形成されている表面層が積層されており、又は、アクリル系樹脂若しくはシロキサン系樹脂から形成されるオリゴマーブリード防止層とフッ素系樹脂から形成されている表面層とがこの順に積層されている、
- 離型フィルム。
- [請求項2] 前記第一の面に積層されている前記オリゴマーブリード防止層がアクリル系樹脂から形成されるものである、請求項1に記載の離型フィルム。
- [請求項3] 前記離型フィルムの引張破断強度が、J I S K 7 1 2 7 に従い 1 7 5 °C で測定された場合に、4 0 M P a ～ 2 0 0 M P a であり、且つ、
- 前記離型フィルムの引張破断伸びが、J I S K 7 1 2 7 に従い 1 7 5 °C で測定された場合に、2 0 0 % ～ 5 0 0 % である、
- 請求項1又は2に記載の離型フィルム。
- [請求項4] 前記離型フィルムの酸素ガス透過性が、J I S K 7 1 2 6 - 1 に従い 1 7 5 °C で測定された場合に、5 0 0 0 ～ 5 0 0 0 0 c c / m² ・ 2 4 h r ・ a t m である、請求項1～3のいずれか一項に記載の離型フィルム。
- [請求項5] 前記基材層の引張破断強度が、J I S K 7 1 2 7 に従い 1 7 5 °C で測定された場合に、4 0 M P a ～ 2 0 0 M P a である、請求項1～4のいずれか一項に記載の離型フィルム。
- [請求項6] 前記基材層の引張破断伸びが、J I S K 7 1 2 7 に従い 1 7 5 °C で測定された場合に、2 0 0 % ～ 5 0 0 % である、請求項1～5のい

ずれか一項に記載の離型フィルム。

[請求項7] 前記基材層の少なくとも1つの面に積層された前記表面層を形成するフッ素系樹脂が、イソシアネート系硬化剤を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の離型フィルム。

[請求項8] 前記基材層の少なくとも1つの面に積層された前記表面層を形成するフッ素系樹脂が、レーザー回折式粒度分析測定法に従い測定された平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ である粒子を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の離型フィルム。

[請求項9] 前記表面層を形成するフッ素系樹脂が、四フッ化エチレン系樹脂を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の離型フィルム。

[請求項10] トランスファーモールド成形又はコンプレッションモールド成形のために用いられる、請求項1～9のいずれか一項に記載の離型フィルム。

[請求項11] 2回以上の成形のために用いられる、請求項1～10のいずれか一項に記載の離型フィルム。

[請求項12] ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている基材層の一方の面にアクリル系樹脂組成物又はシロキサン系樹脂組成物を塗布する第一の塗布工程と、

前記第一の塗布工程において塗布された樹脂組成物を硬化させてオリゴマーブリード防止層を形成する第一の硬化工程と、

前記第一の硬化工程後に、フッ素系樹脂組成物を、前記オリゴマーブリード防止層に及び前記基材層の他方の面に塗布する第二の塗布工程と、

前記第二の塗布工程後に、前記フッ素系樹脂組成物を硬化させて表面層を形成する第二の硬化工程と

を含む、離型フィルムの製造方法。

[請求項13] ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている基材層の両方の面にアクリル系樹脂組成物又はシロキサン系樹脂組成物を塗布する

第一の塗布工程と、

前記第一の塗布工程において塗布された樹脂組成物を硬化させて2つのオリゴマーブリード防止層を形成する第一の硬化工程と、

前記第一の硬化工程後に、フッ素系樹脂組成物を前記2つのオリゴマーブリード防止層上に塗布する第二の塗布工程と、

前記第二の塗布工程後に、前記フッ素系樹脂組成物を硬化させて表面層を形成する第二の硬化工程と

を含む、離型フィルムの製造方法。