

明 細 書

発明の名称： 積層ポリエステルフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、積層ポリエステルフィルムに関し、詳しくは、透明性及び滑りに優れ、傷がなく、解像度、及び表面や端部のパターン形成性に優れるフォトレジスト層の形成が可能で、かつ耐磨耗性及び帯電防止性に優れ、さらにラミネート加工性の良好な、極細線フォトレジスト用途に適した積層ポリエステルフィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートに代表されるポリエステルフィルムは、機械的強度、寸法安定性、平坦性、耐熱性、耐薬品性、光学特性等に優れた特性を有し、コストパフォーマンスに優れるため、各種用途に使用されている。

[0003] ポリエステルフィルムを使用する用途例の一つとして、フレキシブルプリント配線板製造時などに用いられるドライフィルムレジスト工程のフィルムが挙げられる。ドライフィルムレジストは、例えば、基材フィルム／感光性樹脂層／保護フィルムの３層構成からなる。基材フィルムとしては、機械的性質、光学的性質、耐薬品性、耐熱性、寸法安定性、平面性等に優れたポリエステルフィルムが用いられている。使用例を簡単に記すと、まず保護フィルムを剥がし、露出した感光性樹脂層を、基盤に貼りつけた導電性基材の上に密着させる。次に、基材フィルム側に、回路が印刷されたガラス板またはフィルム（フォトマスクと称する）を密着させ、当該フォトマスク側から光を照射する。この照射光には一般的に紫外線が用いられる。フォトマスクに印刷された回路の透明な部分を光がとおり、感光性樹脂は紫外線があたり露光が行われた部分のみ反応する。ガラス板と基材フィルムを取り除き、感光性樹脂層で紫外線のあたっていない未露光部分を適当な溶剤等を用いて除去する。さらに酸等を用いてエッチングを行えば、感光性樹脂層が除去されて

導電性基材層が回路として形成される。

- [0004] 最近では、回路パターン形成の高度な再現性、解像度が要求されるようになってきているため、印刷配線回路基板の回路が極めて複雑になり、配線が細く、その間隔も狭くなってきている。フォトリジストフィルムにおいて、フォトリジスト層を露光する場合、前記の通り、光は支持体（基材フィルム）を通ることになる。従って、支持体の透明性が低いと、フォトリジスト層が十分に露光されない、または光の散乱により解像度が悪化するなどの問題が生ずる。このため、支持体として用いられるポリエステルフィルムは、ヘイズが低く、透明性に高度に優れることが重要である。さらに、フィルム表面に傷がある場合、透過光を散乱させ解像度が悪化するなどの問題が生じるため、フィルム表面に傷がないことが要求される。
- [0005] 表面が平滑で透明性が高く、フィルムヘイズが低いポリエステルフィルムは、フィルムの製造工程、巻き取り工程等での取り扱い性が悪い。このようなフィルムロールを使用すると表面に傷が入りやすく、巻き取り工程にてフィルムに挟まれた空気が抜けにくく、シワが入ってしまう等の問題がある。
- [0006] 支持体としてのポリエステルフィルムは、支持体上にフォトリジスト層を形成してフォトリジストフィルムを製造する際の実操作性を良好にするため、あるいはフォトリジストフィルム自身の実操作性を良好とするために、適度な滑り性を有することが重要である。また、印刷配線回路基板の製造時に、支持体と回路パターンの形成されたガラス板との間に気泡が入って、回路パターンの再現性を損ねる等の問題を防止するために、空気抜け性も要求される。
- [0007] これらの市場要求を満たすために、ポリエステルフィルム中に粒子を含有させ、表面に微細な突起を形成する方法が用いられており、フィルム表面に突起を形成させるために、粒子配合技術、多層化技術及びこれらを組み合わせた技術が多数開示されている（例えば、特許文献1～10を参照）。また、前記の特許文献3及び4には、帯電防止剤の配合によりフォトリジスト用ポリエステルフィルムを製造する際の実操作性、ゴミや異物の付着防止や、

該フィルムを用いたフォトレジストフィルム自身の取扱い性を向上させる技術が開示されている。

[0008] 前記の技術により、フィルムの透明性が維持されながら、ハンドリング性が改善されてきつつある。特に、特許文献3及び4の技術は、支持体のポリエステルフィルムに形成させた薄い表面層のみに粒子を含有させ、かつその含有量を低いレベルに抑えられており、極めて透明度が高く、かつ帯電防止性が付与されており、極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムとして優れた光学特性を有しており注目されていた。

[0009] しかしながら、該技術を含め従来技術の方法はフィルムの滑り性を中心としたハンドリング性に注目されて設計されており、フィルムの加工時における耐磨耗性に関しては配慮がなされていなかった。そのために、例えば、フォトレジスト用フィルムにレジスト層が積層された複合フィルムを配線基盤にラミネートする工程において、該複合フィルムを配線基盤の寸法に断裁するためのフィルム保持装置との摩擦により、複合フィルムのレジスト層の形成面とは反対面に擦り傷が入り、該擦り傷により複合フィルムの光線透過率が低下しレジストの解像度が低下するという問題が顕在化してきた。

[0010] また、該ラミネート工程において複合フィルムを配線基盤に圧着するためのロールとの摩擦による前記フィルム面の傷発生や該傷付きにより発生した樹脂粉末による複合フィルム表面汚染の問題が顕在化してきた。そこで、透明性やハンドリング性を維持しつつ、かつ耐磨耗性の改善された極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムの開発が強く囑望されていた。

[0011] このような課題を解決するために、特許文献11では、積層ポリエステルフィルムのレジスト層側とは反対側の表面に、シリカ粒子を含有する樹脂組成物層を形成させ、樹脂組成物層を厚くすることで粒子の脱落を防止して耐磨耗性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平10-46012号公報

特許文献2：特開平10－128930号公報
特許文献3：特開2000－221688号公報
特許文献4：特開2001－117237号公報
特許文献5：特開2002－60598号公報
特許文献6：特開2002－62661号公報
特許文献7：特開2002－72486号公報
特許文献8：特開2002－278072号公報
特許文献9：特開2002－341546号公報
特許文献10：特開2003－43691号公報
特許文献11：特開2006－327158号公報
特許文献12：特開2019－143132号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 特許文献1～10の技術は、上述の通り、極細線フォトリソスト用ポリエステルフィルムとしての使用には更なる特性の向上が求められ、この問題を解決するために特許文献11および12が開発された。
- [0014] しかしながら、耐摩耗性の要求レベルはさらに高くなってきており、さらなる改善が求められている。また、特許文献12に示されるように、粒径が1 μ mを超える粒子を実質的に含まないドライフィルムレジスト基材用ポリエステルフィルムは、例えば、紫外線照射など、レジスト形成条件によってはフィルムのブロッキングが生じるおそれがある。
- [0015] 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、本発明の目的は、耐摩耗性や透明性に優れ、フィルムをロール状に巻き取る際の作業性、易滑性等の加工適正に優れた積層ポリエステルフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明者は、上記の目的を達成すべく種々検討を重ねた結果、特定の構成からなるフィルムにすることで、上記課題が解決できることを見だし、本

発明を完成するに至った。

[0017] 即ち、本発明は、以下の構成よりなる。

[0018] [1]

ポリエステルフィルムの少なくとも片面に機能層を有し、
前記機能層を有する面の空気抜け指数(mmH₂O)が493mmH₂O以下であり、
前記機能層を有する面における1mm²あたりに存在する最短径3 μm以上の粗大
物個数が250個以下である積層ポリエステルフィルム。

[0019] [2]

ヘイズが1.0%以下である[1]記載の積層ポリエステルフィルム。

[0020] [3]

前記積層ポリエステルフィルムの少なくとも片面の、温度23℃、湿度65%RHの環境下で測定された表面固有抵抗(Ω/□)の対数(log(Ω/□))が13以下である[1]または[2]記載の積層ポリエステルフィルム。

[0021] [4]

前記機能層は粒子を含有し、前記粒子のD50が1 μm以下であり、
前記粒子のD90/D50が3以下である[1]～[3]何れかに記載の積層ポリエステルフィルム。

[0022] [5]

極細線フォトレジスト用である[1]～[4]何れかに記載の積層ポリエステルフィルム。

[0023] [6]

[1]～[4]何れかに記載の積層ポリエステルフィルムを含む極細線フォトレジスト用の支持体。

[0024] [7]

[1]～[4]何れかに記載の積層ポリエステルフィルムを含む極細線フォトレジストフィルム。

発明の効果

[0025] 本発明の積層ポリエステルフィルムは、極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムに適している。その理由は、本発明は、優れた透明性、滑り性、帯電防止性及び耐摩耗性を有し、かつ表面に傷がなく、極細線フォトレジストフィルム用の支持体として好適であるからである。本発明の極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムを支持体として用いたフォトレジストフィルムは、フォトレジスト層の解像度、表面や端部のパターン形成性、また、フォトレジスト層の密着性にも優れ、さらにはブロッキング及び耐摩耗性などの、本発明の極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムを支持体として用いてフォトレジストフィルムを製造する際の取扱い性や耐久性に優れるため、ラミネート加工等の加工適性に優れており工業用として有用である。

[0026] 更に、機能層を有する面の空気抜け指数が所定の条件を示すので、フィルムをロール形態に巻き込んだ際に噛み込んだエアが抜けやすく、フィルム同士を密に接触させて巻き上げることができる。更に、例えば、保管中や搬送中の巻き芯方向へのズレを防止することができ、ズレなどによる傷付きを防止することができる。

発明を実施するための形態

[0027] 本明細書において、語句「含有する」は、語句「から本質的になる」、及び語句「からなる」を包含することを意図して用いられる。

[0028] 本明細書において、数値範囲に関し、「～」は、左端の数値以上右端の数値以下を意味する。例えば、「0.5～10質量%」及び「0.5質量%～10質量%」はいずれも、「0.5質量%以上10質量%以下」を意味する。また、数値範囲に関し、「以上」は「同じ又は超える」を意味し、「以下」は「同じ又は未滿」を意味する。

[0029] 本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、その段落又は他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。また、本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されて

いる値又は実施例から一義的に導き出せる値に置き換えてもよい。

[0030] (ポリエステルフィルム基材)

本発明の積層ポリエステルフィルム（好適には極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルム）（以下、単に主層フィルムということがある）を構成するポリエステルフィルムとしては、好ましくは、厚みが $12 \sim 25 \mu\text{m}$ の二軸配向ポリエステルフィルムであって、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの芳香族ジカルボン酸類とジオール類とを構成成分とする芳香族線状ポリエステル、脂肪族ジカルボン酸類とジオール類とを構成成分とする脂肪族線状ポリエステル、及びそれらの共重合体などのポリエステルから主としてなるポリエステル系樹脂よりなるフィルムが挙げられる。これらの中で、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの芳香族線状ポリエステル樹脂よりなるフィルムが好ましい。また、本発明の主層フィルムは、前記のポリエステル系樹脂の1種からでも2種以上を混合して形成されていてもよい。かかる主層フィルムは単層であっても2層以上の複層体であっても構わない。フィルムの厚みは厚みが $12 \sim 25 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、特に $13 \sim 20 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $14 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。ファイルの厚みが $12 \sim 25 \mu\text{m}$ であると、解像度が良好で、強度に優れ、剥離作業時に破れが発生し難い。

[0031] ポリエステル樹脂の製造の際に用いられる重縮合のための触媒としては特に限定されないが、三酸化アンチモンが安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるため好適である。また、ゲルマニウム化合物、又はチタン化合物を用いることも好ましい。さらに好ましい重縮合触媒としては、アルミニウム及び／又はその化合物とフェノール系化合物を含有する触媒、アルミニウム及び／又はその化合物とリン化合物を含有する触媒、リン化合物のアルミニウム塩を含有する触媒が挙げられる。

[0032] また、本発明におけるポリエステルフィルム基材は、その層構成について特に限定されるものではなく、単層のポリエステルフィルムであってもよい。

し、相互に成分が異なる2層構成でもよく、外層と内層を有する、少なくとも3層からなるポリエステルフィルム基材であってもよい。

[0033] 本発明の積層ポリエステルフィルムの少なくとも片面の空気抜け指数(mmH₂O)は、493 mmH₂O以下であって、さらに好ましくは492 mmH₂O以下であって、さらに好ましくは490 mmH₂O以下であり、特に好ましくは488 mmH₂O以下である。

[0034] 空気抜け指数が493 mmH₂O以下であると、フィルムをロール形態に巻き込んだ際に噛み込んだエアが抜けやすく、フィルム同士を密に接触させて巻き上げることができ、例えば保管中や搬送中の巻き芯方向へのズレを防止することができ、ズレなどによる傷付きを防止することができる。

[0035] 空気抜け指数は好ましくは450 mmH₂O以上であり、例えば460 mmH₂O以上であり、465 mmH₂O以上でもよく、例えば470 mmH₂O以上である。空気抜け指数は、450～493 mmH₂O、460～493 mmH₂O、465～493 mmH₂O、470～493 mmH₂O、450～492 mmH₂O、460～492 mmH₂O、465～492 mmH₂O、470～492 mmH₂O、450～490 mmH₂O、460～490 mmH₂O、465～490 mmH₂O、470～490 mmH₂O、450～488 mmH₂O、460～488 mmH₂O、465～488 mmH₂O、470～488 mmH₂O等であり得る。

[0036] 空気抜け指数は小さい方が好ましいが、450 mmH₂O以上であればフィルムをロール形態に巻き込んだ際に噛みこんだエアが完全に抜けることを抑制でき、フィルムの密着性が高くなり、ブロッキングが起こることを抑制できる。

[0037] また、本発明の積層ポリエステルフィルムは、適度な空気抜け指数を有するので、積層ポリエステルフィルムの層構成がつぶれることなく搬送、保持できる。

[0038] 本発明は、フィルムロールとして保管、搬送する際に層構成がつぶれることを抑制できるため、フォトレジスト層露光時の露光をより均一に施すことができる。その結果、解像度、及び表面や端部のパターン形成性に優れるフォトレジスト層の形成が可能となる。

[0039] ここで、本発明において「層構成がつぶれることを抑制できる」とは、例えば、積層フィルムの厚み方向の変形が少ない状態、巻取り前後における積層フィルムの厚みムラの変化が少ない状態、ポリエステルフィルムと機能層

がお互い変形することなく均一に密着している状態、機能層の厚み方向における変形が少なく、本発明に記載の粗大物個数が所定の範囲内に収まる状態等を意味する。

[0040] 特定の理論に限定して解釈すべきではないが、例えば、本発明は、フィルムロールに局所的にエアが存在することを抑制できるので、巻取り時のエアの偏在に起因してフィルムの層構成が押しつぶされることを抑制できるものと考えられる。

[0041] このように、フィルムの巻取り前後において層構成を保持できるため、フォトレジスト層露光時において、積層フィルムの膜厚変動に起因する露光ムラを回避でき、露光量を均一にできる。このため、本発明は、極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムに適している。

[0042] 空気抜け指数は、後述する実施例の測定方法により測定することができる。

[0043] 本発明の空気抜け指数を導くための手段は、例えば、レジスト層が積層される面とは反対面に平均粒径0.01～0.1 μm の粒子(a)を5～20質量%、50%体積粒径D50が0.3～1 μm の粒子(b)を0.1～1質量%含有してなる樹脂組成物層が積層されてなること、上記樹脂組成物をウェットコートによりコーティングした後にコーティング面がロールに振れることなく直接乾燥炉に輸送することで粒子による突起がつぶれることを抑制しながら製造することで導くことができる。

[0044] 上記樹脂組成物層を用いて形成された層が、本発明における機能層である。

[0045] 本発明は、フォトレジスト層露光後においても、フィルムロールとして保管、搬送する際に層構成がつぶれることを抑制できる。このため、露光後もフィルムのブロッキングを抑制できるため、積層ポリエステルフィルムは、公知の技術を用いて、機能層とポリエステルフィルムの分離を容易にでき、リサイクル性にも優れている。

[0046] 本発明の積層ポリエステルフィルムのヘイズの上限は好ましくは1.0%

であり、より好ましくは0.9%であり、さらに好ましくは0.8%である。
1.0%以下であると良好な解像度が得られる傾向にある。

[0047] ヘイズは小さいことが好ましいが、実用的な面から、0.01%以上であり、例えば、0.05%以上である。ヘイズは、0.01~1.0%、0.05~1.0%、0.01~0.9%、0.05~0.9%、0.01~0.8%、0.05~0.8%等であり得る。

[0048] 本発明の積層ポリエステルフィルムのレジスト層が積層される面とは反対面、すなわち、積層ポリエステルフィルムの機能層面における、23℃、65%RH下における表面固有抵抗($\Omega/\square$)の対数が1.3以下であり得る。かかる表面固有抵抗の対数は1.2以下であるのが好ましく、1.1以下であるのがより好ましい。

[0049] 上記表面固有抵抗($\Omega/\square$)の対数は、7以上であり得、例えば、9以上である。上記表面固有抵抗($\Omega/\square$)の対数は、7~1.3、9~1.3、7~1.2、9~1.2、7~1.1、9~1.1等であり得る。

[0050] 表面固有抵抗の対数が1.3以下であることにより、ポリエステルフィルムの帯電が多くなることを抑制でき、主層フィルムを製造する工程やポリエステルフィルムを支持体として用いてフォトレジストフィルムを製造する際の取扱い性が良好になる。例えば、ゴミや異物の付着を低減でき、本発明のフォトレジスト用ポリエステルフィルムを支持体に用いたフォトレジストフィルム自身の取扱い性を良好に保持できる。

[0051] 本発明の積層ポリエステルフィルムの片面とその反対面の静摩擦係数の上限は、好ましくは0.8、より好ましくは0.7である。静摩擦係数が0.8以下であることにより、巻き取り工程時での傷が発生しにくい積層ポリエステルフィルムを得ることができる。摩擦係数は、機能層に粒子を添加することによって、透明性を維持したまま滑り性を付与することができる。静摩擦係数は小さい方が好ましいが、積層ポリエステルフィルムの摩擦係数は、通常0.1以上である。静摩擦係数は、0.1~0.8、0.1~0.7等であり得る。静摩擦係数は、後述する実施例の測定方法により測定すること

ができる。

- [0052] 本発明の積層ポリエステルフィルムのレジスト層が積層される面とは反対面、すなわち、機能層における 1mm^2 あたりに存在する最短径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大物個数は、 250 個以下であり、より好ましくは 200 個以下であり、さらに好ましくは 150 個以下であり、特に好ましくは 100 個以下である。
- [0053] 機能層における 1mm^2 あたりに存在する最短径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大物個数が 250 個以下であると、フォトレジスト層露光時の露光不良発生率を低減できる。粗大物個数は、後述する実施例の測定方法により測定することができる。
- [0054] 一方、機能層における 1mm^2 あたりに存在する最短径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大物個数は、 0 個以上であってもよいが、本発明に係る空気抜け指数を満たすためには、好ましくは、 5 個以上であり、 10 個以上であってもよい。下限値がこのような条件を示すことで、フィルムの密着性が高くなり、ブロッキングが起ることを抑制できる。機能層における 1mm^2 あたりに存在する最短径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大物個数は、 $0\sim250$ 個、 $0\sim200$ 個、 $0\sim150$ 個、 $0\sim100$ 個、 $5\sim250$ 個、 $5\sim200$ 個、 $5\sim150$ 個、 $5\sim100$ 個、 $10\sim250$ 個、 $10\sim200$ 個、 $10\sim150$ 個、 $10\sim100$ 個等であり得る。
- [0055] 前記の特性を付与する方法は、レジスト層が積層される面とは反対面に平均粒径 $0.01\sim0.1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子(a)を $5\sim20$ 質量%、 50% 体積粒径 $D50$ が $0.3\sim1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子(b)を $0.1\sim1$ 質量%、ワックス剤を $1\sim3$ 質量%及び帯電防止剤を $1\sim10$ 質量%含有してなる樹脂組成物層が積層されてなることが好ましい実施態様である。かかる実施態様によりフォトレジストの高解像度の発現に重要な高透明性を維持したうえで、極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルム及び該フィルムにレジスト層を複合した複合フィルムのハンドリング性や耐磨耗性を容易に改善できる。
- [0056] なお、 50% 体積粒径 $D50$ の詳細は、特開2015-174383等の記載を参照できる。
- [0057] 前記の樹脂組成物層を形成するのに用いられる樹脂は、透明で、前記の粒子、ワックス、帯電防止剤等をポリエステルフィルム表面に固定できかつ磨

耗に対して耐性あるものであれば任意に選択できるが、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、アミノ系樹脂、エポキシ系樹脂、オキサゾリン系樹脂の群から選ばれた少なくとも1種の樹脂より選択するのが好ましい実施態様である。該樹脂は市販品あるいは特定組成の特注品の何れであってもよい。また、非架橋品あるいは架橋品の区分も問わない。架橋剤の種類も問わない。また、該樹脂は有機溶媒の溶液もしくは分散液または水系溶媒の溶液もしくは分散液の形態で用いられる。特に、水系溶媒の分散液、すなわち、水分散樹脂の形態が、作業環境、塗布性の点で好ましい。

[0058] 本発明において、樹脂組成物層に含有させる粒子は、平均粒径の異なる2種類の粒子を用いることが透明性を維持しながら、滑り性や耐摩耗性を改善する点から好ましい。

前記の粒子(a)は、平均粒径0.02~0.08 μ mのコロイダルシリカを、樹脂成分に対し7~17質量%含有させることがより好ましく、平均粒径0.03~0.06 μ mのコロイダルシリカを、5~14質量%配合するのがさらに好ましい。

[0059] 前記のコロイダルシリカとは、通常、無水珪酸(シリカ)の超微粒子を安定に水に分散させたコロイド状分散液であり、du Pont社のLualox、日産化学社のスノーテックス等の銘柄名で市場に供給されている。これらのコロイダルシリカは各種の製造法が知られているが、一般的にはイオン交換樹脂を用いる方法で製造される。即ち、珪酸ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂に通してゾルとし、これを60℃以上に加熱熟成して独立分散粒子まで成長させ、これに新たにイオン交換樹脂組成物層を通したゾルを添加することによって重合沈積させ粒径成長させ安定化したゾルとする方法等で製造される。かかるコロイダルシリカゾルは有機溶剤系であっても、水分散系であっても良い。前記の樹脂の溶解や分散に用いられる溶媒に合わせて適宜選択すれば良い。また、かかるゾルは、アルカリ系で安定化されたものと酸性系で安定化されたものがあるが、このような選択も用いられる樹脂や活性線架橋剤の種類により適宜選択すれば良い。

- [0060] 前記の粒子（b）の50%体積粒径D50の上限は好ましくは $1\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.9\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.8\mu\text{m}$ である。50%体積粒径D50が $1\mu\text{m}$ 以下であると、積層ポリエステルフィルムのレジスト層が積層される面とは反対面の 1mm^2 あたりの $3\mu\text{m}$ 以上の粗大物量を低減させることができ、耐摩耗性も向上することができる。50%体積粒径D50の下限は好ましくは $0.35\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.4\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ である。50%体積粒径D50が $0.5\mu\text{m}$ 以上であると、空気抜け指数を低減できる。粒子（b）の50%体積粒径D50は、 $0.4\sim 1\mu\text{m}$ 、 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 、 $0.4\sim 0.9\mu\text{m}$ 、 $0.5\sim 0.9\mu\text{m}$ 、 $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$ 、 $0.5\sim 0.8\mu\text{m}$ 等であり得る。
- [0061] また、前記の粒子（b）の90%体積粒径D90/50%体積粒径D50の上限は好ましくは3である。90%体積粒径D90/50%体積粒径D50が3以下であると、積層ポリエステルフィルムのレジスト層が積層される面とは反対面の 1mm^2 あたりの $3\mu\text{m}$ 以上の粗大物量の低減と空気抜け指数の低減を両立できる。90%体積粒径D90/50%体積粒径D50は、 $1.0\sim 3.0$ 、 $1.0\sim 2.0$ 等であり得る。
- [0062] さらに、前記の粒子（b）は有機粒子であることが好ましい。
- [0063] 前記のワックス剤は透明性を阻害しないものであれば特に限定されるものではなく、従来公知のものが使用可能であるが高分子系ワックス成分を用いるのがより好ましい。例えば、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、脂肪酸系が挙げられるが、ポリエチレン系のワックス剤を用いるのが特に好ましい。これらワックス成分の重量平均分子量は $1,000\sim 10,000$ であるのが好ましく、より好ましくは $1,500\sim 6,000$ の範囲である。分子量が $1,000$ 未満の場合には、樹脂組成物層の内部から表面へのしみ出しによる転移汚染が生じやすくなり、分子量が $10,000$ を超える場合には、滑り性の改善効果が不十分になる。これらのワックス成分の樹脂成分に対する配合量は $1\sim 10$ 質量%であるのがより好ましく、 $1.2\sim 8$ 質量%であるのがさらに好ましく、 $2\sim 5$ 質量%であるのが特に好ましい。前記の粒径の異なる2種の粒子及びワックスを前記配合割合で樹脂成分に配合することにより、高度な透明性を維持しつつ滑り性や耐摩耗性を付与することがで

き、前記の極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムとして具備すべき特性を付与することが容易に可能となる。

[0064] 前記の帯電防止剤は、帯電防止性を付与する目的で使用する化合物であり、例えば、スルホン酸塩基を有する不飽和単量体（例えば、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸アンモニウム、メタクリルスルホン酸カリウム、スチレンスルホン酸リチウムなど）の1種以上の重合体からなる高分子型帯電防止剤や、 $R-SO_3X$ （ここで、Rはアルキル基、アリール基、またはアルキル基を有する芳香族基を、Xは金属イオン（例えば、Li、Na、Kなど）、アンモニウムイオン、アミンイオン、リン酸エステルイオンを示す）の低分子型帯電防止剤やその2量体などが挙げられるが、耐熱性に優れたスルホン酸塩基を有し、帯電防止性が発現する機能を有していれば、前記化合物に限定されるものではない。帯電防止性を効率的に発現させるためには低分子型帯電防止剤を用いることがより好ましい。

[0065] アルキルスルホン酸塩としては、例えば、ペンタンスルホン酸ナトリウム、オクタンスルホン酸ナトリウム、オクタンスルホン酸リチウム、オクタンスルホン酸カリウム、テトラデシルスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0066] また、アリールスルホン酸塩としては、例えば、ベンジルスルホン酸ナトリウム、トリイルスルホン酸ナトリウム、ナフチルスルホン酸ナトリウムが挙げられる。さらに、アルキル基を有する芳香族スルホン酸塩としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキル（炭素数：8～20）ベンゼンスルホン酸金属塩（例えば、Li、K、Na塩）、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルフェニールエーテルジスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

[0067] また、スルホン酸塩基を有する不飽和単量体の重合体からなる高分子型帯電防止剤は、例えば、ポリスチレンスルホン酸塩のような分子内にスルホン酸塩基成分を含有するスチレン系樹脂を使用することが好ましい。

- [0068] この高分子型帯電防止剤の特徴は、そのスルホン酸成分の親水性の高さにある。分子内にスルホン酸塩基成分を含有するスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩などのホモポリマー、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルなどのアクリル系単量体とスチレンスルホン酸単量体との共重合物が挙げられる。例えば、ポリスチレンスルホン酸塩のような分子内にスルホン酸塩基成分を含有するスチレン系樹脂を使用することが好ましい。該ポリスチレンスルホン酸塩の重量平均分子量は、1,000～15万、好ましくは1万～7万が好ましい。分子量が1,000未満になると塗膜の耐水性が得られにくくなり、15万を越えると、共重合ポリエステルとの均一混合が困難になりやすい。
- [0069] 前記の帯電防止剤の樹脂成分に対する配合量は2～9質量%であるのが好ましく、3～8質量%であるのがより好ましい。帯電防止剤配合量が1質量%未満では帯電防止性が悪化するので好ましくない。逆に、帯電防止剤の配合量が10質量%を超えた場合は、帯電防止性向上効果が飽和し、かつ該帯電防止剤によるフィルムの製造工程や加工工程のロール等を汚染させるので好ましくない。
- [0070] 前記のワックス剤と帯電防止剤はフィルム表面に偏析する傾向があるため、その配合比率が帯電防止性、滑り性、耐摩耗性に影響する。前記のワックス剤と帯電防止剤の配合量の合計を100質量%とした時のワックス剤の配合量の上限は好ましくは80質量%であり、より好ましくは70質量%であり、特に好ましくは60質量%である。帯電防止剤の配合量を80質量%以下とすることにより、ワックス剤による滑り性や耐摩耗性を発現させることができる。前記のワックス剤と帯電防止剤の配合量の合計を100質量%とした時の帯電防止剤の配合量の下限は好ましくは10質量%であり、より好ましくは20質量%であり、特に好ましくは30質量%であり、最も好ましくは40質量%である。帯電防止剤の配合量を10質量%以上とすることで、帯電防止性能を向上できるため好ましい。

- [0071] 本発明においては、前記の樹脂組成物層にシリコン系及び／またはフッ素系の界面活性剤を0.1～10質量％配合することがより好ましい実施態様である。シリコン系界面活性剤としては、ジメチルシリコン、アミノシラン、アクリルシラン、ビニルベンジルシラン、ビニルベンジシルアミノシラン、グリシドシラン、メルカプトシラン、ジメチルシラン、ポリジメチルシロキサン、ポリアルコキシシロキサン、ハイドロジェン変性シロキサン、ビニル変性シロキサン、ビトロキシ変性シロキサン、アミノ変性シロキサン、カルボキシル変性シロキサン、ハロゲン化変性シロキサン、エポキシ変性シロキサン、メタクリロキシ変性シロキサン、メルカプト変性シロキサン、フッ素変性シロキサン、アルキル基変性シロキサン、フェニル変性シロキサン、アルキレンオキシド変性シロキサンなどが挙げられる。
- [0072] フッ素系界面活性剤としては、4フッ化エチレン、パーフルオロアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルスルホン酸アミド、パーフルオロアルキルスルホン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルカリウム塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルアミノスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルアルキル化合物、パーフルオロアルキルアルキルベタイン、パーフルオロアルキルハロゲン化物などが挙げられる。
- [0073] 前記の界面活性剤の配合量は0.1～9質量％であるのがより好ましく、0.3～8質量％であるのがさらに好ましい。該界面活性剤の配合により前記の樹脂組成物層の塗工時の主材フィルムへの親和性が向上し外観の良好な塗膜が得られる。
- [0074] 前記の樹脂組成物層には、粒子脱落を抑制するために架橋剤を添加することがより好ましい。架橋剤としてはブロックイソシアネート系の架橋剤、オキサゾリン系の架橋剤が好ましい。ブロックイソシアネートの前駆体である3官能以上のポリイソシアネートは、イソシアネートモノマーを導入して好

適に得ることができる。例えば、2個のイソシアネート基を有する芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、又は脂環族ジイソシアネート等のイソシアネートモノマーを変性したビュレット体、ヌレート体、およびアダクト体等が挙げられる。この中でもビュレット体を用いることがより好ましい。

[0075] ビュレット体とは、イソシアネートモノマーが自己縮合して形成したビュレット結合を有する自己縮合物であり、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット体などが挙げられる。

[0076] ヌレート体とは、イソシアネートモノマーの3量体であり、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体、イソホロンジイソシアネートの3量体、トリレンジイソシアネートの3量体などが挙げられる。

[0077] アダクト体とは、イソシアネートモノマーと3官能以上の低分子活性水素含有化合物とを反応させてなる、3官能以上のイソシアネート化合物をいい、例えば、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとを反応させた化合物、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートとを反応させた化合物、トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアネートとを反応させた化合物、トリメチロールプロパンとイソホロンジイソシアネートとを反応させた化合物、などが挙げられる。

[0078] 前記の樹脂組成物層には、本発明の効果を阻害しない範囲で、公知の添加剤、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、有機潤滑剤を含有させてもよい。

[0079] 本発明においては、高透明を維持し、かつ滑り性や耐磨耗性を付与することが重要である。従って塗布液調整時には、液材料混合時の材料同士の温度差からくる粒子凝集を防止するため、調整前の原材料についても温度管理を行うこともさらに好ましい実施態様である。また調整を行う塗布液槽を常に攪拌しながら各材料を添加することがさらに好ましい。さらには原材料中に調整前に含まれた、あるいは調整中に成分凝集によって生じた微小凝集物を除去するためのフィルターを塗工装置手前に設けることが好ましい実施態様

である。

- [0080] 本発明においては、前記の樹脂組成物層の積層方法は限定されないが、ポリエステルフィルムの製造工程の未延伸フィルムあるいは1軸延伸されたフィルムに積層する、いわゆるインラインコーティング法により形成することが好ましい実施態様である。インラインコーティング法により主材フィルムと前記の樹脂組成物層との密着性や密着耐久性が向上する。また、経済性にも優れており好適である。
- [0081] 前記の樹脂組成物層を設ける方法としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレイコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式など通常用いられている方法を適用することができる。
- [0082] 本発明においては、高透明を維持し、かつ滑り性や耐摩耗性を付与することが重要である。このためには、前記の樹脂組成物層を形成する塗布液中の粒子の凝集を極力抑制することが重要である。例えば、塗布液の液温度が低下すると該粒子の凝集が増大する。一方、塗布液の液温度が上昇すると濡れ性が悪化するので、液温の管理を $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内というきわめて厳しい温度管理をすることも好ましい実施態様の一つである。このような実施態様の導入により本発明の積層ポリエステルフィルムの有する高度な品質を安定して維持することができる。
- [0083] 前記の樹脂組成物層の厚みは特に限定しないが、本発明においては、乾燥後の最終厚みが $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、より好ましくは $0.015 \sim 0.16 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.12 \mu\text{m}$ である。 $0.01 \mu\text{m}$ 以上では滑り性や耐摩耗性の向上効果が高まり、逆に $0.2 \mu\text{m}$ 以下の場合は透明性が低下するので好ましくない。
- [0084] 本発明においては、前記の樹脂組成物層を積層する場合には、積層ポリエステルフィルムに滑り性や耐摩耗性が付与されるので、透明性の点からは前記の主層のフィルムに粒子を含有させる必要はない。
- [0085] なお、前記の「主層のフィルムに粒子を含有させる必要はない」とは、積

極的に粒子を含有させないということであって、得られたフィルム中に全く粒子を含有していないという意味ではない。なぜなら、積極的に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。例えば、得られたフィルム中の粒子の含有量は、無機粒子の場合、ケイ光X線分析で無機元素を定量した場合に50ppm以下、好ましくは10ppm以下、最も好ましくは検出限界以下となる含有量であれば、実質上粒子を含有していないとみなす。

[0086] したがって、積層フィルムのヘイズを1.0%以下とするためには、支持体のポリエステルフィルムにおいて、主層の二軸延伸ポリエステルフィルムには実質上粒子を含有させずに、支持体にレジスト層を積層する主層フィルムの反対側の面に積層する樹脂組成物層にのみ粒子を含有させる、という積層構成が本発明では好適な実施形態である。

[0087] そのため、前記の好適な実施形態において、主層のフィルムのレジスト層が積層される面に、滑り性付与等を目的とした機能性付与層を形成する必要がない。このような手段をとらない場合には、本発明の効果をより顕著に発現できるので推奨されるが、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、支持体の主層となるフィルム中に粒子を含有する方法や、レジスト層が形成される面への機能性付与層を積層する方法も排除されない。

[0088] フィルム表面の傷については、前記の加工工程で発生する傷防止策をとることに付け加え、主層となるフィルムの製造工程における傷発生に関しても十分な配慮が必要である。例えば、塗工工程のアプリケーターロール等のロール表面粗度が大きいと傷発生に繋がるので、該ロール等は表面粗度を0.2S以下にすることが好ましい実施態様である。また、堆積物、付着物、異物などの傷発生要因のロール表面への堆積を防止するため、縦延伸工程の予熱入口と冷却ロールにロールクリーナーを設置する方法も好ましい実施態様の一つである。

[0089] また、前記フィルム製造工程におけるクリーン度をクラス1,000以下

（１立方フィート当たりの体積中に０．５μm以上の粒子が１０００個以下）とする方法があり、特にロール周りはクラス１００以下、キャスト工程で反ロール面を冷却するための送風冷却装置についてもクラス１００以下のクリーンエアを使用することも好ましい実施態様である。

[0090] また、フィルム製造工程においてフィルムが通過するロールの速度を個別に精密に制御することにより、フィルムとロール間に発生する速度差をできるだけなくし、摩擦による傷発生の防止策をとることも好ましい実施態様である。

[0091] さらに、前記フィルム製造前に、研磨材を用いてロール上の欠陥を削り取る作業などによりロールの掃除を行う方法も挙げられる。また、静電気の発生によってフィルムがゴミなどを吸着し、欠点となることを避けるため、フィルムの帯電量が全工程で±１５００Ｖ以下になるよう除電装置を設ける方法も挙げられる。支持体の主層となるフィルムのキャストから後記するテンターまでの工程は傷が主に発生し易い工程であり、この区間をコンパクトにレイアウトし、通過時間を５分以下にすることも欠点の発生抑制に寄与し得るので好ましい。

実施例

[0092] 次に、実施例および比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。まず、以下に本発明で用いた評価方法について説明する。

[0093] 以下、本発明の有効性を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は以下の通りである。

[0094] （１）粒子のD50, D90

レーザー回折式粒子径分布測定装置SALD-7500nano（株式会社島津製作所製）を用いて測定した。測定前に、イオン交換水を溶媒として粒子を０．２質量％スラリー濃度相当になるよう計量して、ミキサー（たとえばNational MXV253型料理用ミキサー）で１０分間攪拌し、

常温まで冷却したのち、高濃度測定ユニットを用いて測定を行った。また屈折率は使用する無機粒子の中で最も質量%が多い種類の屈折率を装置内臓のデータベースより引用し、粒子径の計算を行った。粒度分布測定結果より50%体積粒径(D50)、90%体積粒径(D90)を求め、 $D90/D50$ を算出した。

[0095] (2) 樹脂組成物層厚み

フィルムの断面を超薄切片に切り出し、 RuO_4 染色、 OsO_4 染色、あるいは両者の二重染色による染色超薄切片法により、TEM(透過型電子顕微鏡)で観察、写真撮影を行った。得られたフィルム断面の写真から樹脂組成物層厚みの測定を行った。樹脂組成物層厚みは測定視野内における30個の平均値とした。

[0096] (3) 空気抜け指数

JIS P 8155:2010「紙及び板紙—平滑度試験方法—王研法」に準拠して測定した。王研式平滑度試験機は熊谷理器工業株式会社製の装置(製品番号No.2040-C)を使用した。前記JIS記載の試験片にかかる圧力 98.1 ± 1.0 kPaと規定されているが、この圧力をそのままフィルムに適用した場合にはフィルムロール巻取時の空気抜け性の再現が困難であった。そこで筆者らは鋭意検討の結果、試験片にかかる圧力を 48 kPa ± 1.0 kPaとし測定時間を150秒とすることで、フィルムロール巻取時の空気抜け性を正確に再現できることを確認した。測定によって得られる水柱値(mmH₂O)を空気抜け指数として測定した。

[0097] (4) 静摩擦係数

JIS K 7125に準拠して測定した。但し、ロードセルとサンプルの接続にはバネを用いない直結とし、すべり片の質量は4.4 kgf、試験速度は200 mm/分として測定した。一試料につき、3回測定して、その平均値を静摩擦係数とした。

[0098] (5) 最短径3 μm以上の粗大物量

積層ポリエステルフィルムより6 cm×6 cmのサンプリングを行い、そ

それぞれのサンプルについて、走査型白色干渉顕微鏡（装置：日立ハイテクサイエンス社製“VertScan”（登録商標）VS1540）を用い、積層ポリエステルフィルムのレジスト層が積層される面とは反対面を、10倍対物レンズを使用して測定面積 $936\mu\text{m} \times 702\mu\text{m}$ で36視野測定を行った。サンプルセットは、測定Y軸がサンプルフィルムの長手方向（フィルムが巻き取られている方向）となるようにサンプルをステージにセットして測定した。なお、長手方向が分からないサンプルの場合は、測定Y軸がサンプルフィルムの任意の1方向となるようにして測定し、その後120度回転させた方向となるようにして測定し、さらにその後120度回転させた方向となるようにして測定し、それぞれの測定結果の平均をそのサンプルが有する突起個数とした。また測定するサンプルフィルムは、ゴムパッキンの入った2枚の金属フレームに挟み込むことで、フレーム内のフィルムが張った状態（サンプルのたるみやカールを除いた状態）にしてサンプル表面の測定を行った。

[0099] 得られた顕微鏡像について、該顕微鏡に内蔵された表面解析ソフトウェアVS-Viewer Version 10.0.3.0にて、下記条件にて画像処理を施すことで各高さの突起個数を求めた。

[0100] （画像処理条件）

下記の順にて画像処理を行う。

- ・補間処理 : 完全補間
- ・フィルタ処理 : ガウシアン（カットオフ100）
- ・面補正 : 4次

さらに下記条件にて粒子解析処理を行い、25nmの高さ閾値（高さ閾値設定値： $0.025\mu\text{m}$ ）にて検出される「粒子解析」画面に表示される粒子の個数（個）を最短径 $3\mu\text{m}$ 以上の粗大物量として用いた。

[0101] （粒子解析条件）

下記の条件にて突起解析処理を行った。

[0102] ・解析種類 : 突解析

- ・画像補正 : なし
- ・処理
- ・高さ閾値 : $0.025\text{ }\mu\text{m}$
- ・基準高さ : ゼロ面（平均面）

測定した36視野すべてにおいて同様の操作を行い、最短径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の合計個数を算出し、36視野分の測定面積(0.657mm^2)で割ることで $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粗大物数(個/ mm^2)を求める。

[0103] (6) 帯電防止性（表面固有抵抗）

フィルムを $5\text{cm}\times 10\text{cm}$ の寸法に切り出し、温度 23°C 、湿度 65% RHの環境条件下で24時間シーズニングを行った。その後、フィルムの樹脂組成物層が積層された表面の帯電防止性を、表面固有抵抗器（表面固有抵抗計、三菱油化社製）を使用し、印加電圧 500V 、温度 23°C 、湿度 65% RHの環境下で、表面固有抵抗($\Omega/\square$)を測定し、対数で示した($\log(\Omega/\square)$)。無作為に選出した5つのサンプルで当該測定を行い、得られた5つの測定値の平均値を算出した。

[0104] (7) 耐摩耗性（耐摩耗性指数）

学振式摩擦堅牢度試験機（山口科学産業社製）を用い、幅 3cm 、長さ 20cm の試料の樹脂積層面に、荷重 500gf で往復回数40回の条件下で摩擦を負荷した。対象物はアルミ箔を使用し、樹脂組成物層の削れ性を摩擦負荷後のアルミ箔表面観察により3段階で評価した。

[0105] ◎：アルミ箔に粒子の転写が見られない。

[0106] ○：アルミ箔にわずかに粒子の転写が見られる。

[0107] ×：アルミ箔に多くの粒子の転写が見られる。

[0108] (8) フィルムロールの巻きずれ

試料フィルムをロール状に 1000m 巻き取り、得られたフィルムロールを観察した。フィルムロールの巻きずれが発生していなかったものを○、わずかに巻きずれが発生していたものを△、大きく巻きずれが発生していたものを×として評価した。

[0109] (9) ヘイズ

J I S K 7 1 3 6 - 2 0 0 0「プラスチック-透明材料のヘイズの求め方」に準拠して、濁度計（日本電色製、NDH2000）を用いて測定した。

[0110] ブロックイソシアネート系架橋剤（C-1）の水分散体（C-1WD）の調製

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えたフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネートを原料としたビウレット構造を有するポリイソシアネート化合物（旭化成ケミカルズ製、デュラネート24A-100、NCO濃度23.1%）125.2質量部、ジプロピレングリコールジメチルエーテル50.0質量部、および3,5-ジメチルピラゾール68.8質量部を加えて、窒素雰囲気下、70℃で攪拌しつつ2時間保持した。その後、反応液の赤外スペクトルを測定し、イソシアネート基の吸収が消失したことを確認した。次いで、室温まで冷却後、ポリエチレングリコール（n=12）モノラウレート6質量部を添加し、2000min⁻¹で攪拌混合しながら水を添加した。水で濃度調整することにより、固形分30.0質量%のブロックイソシアネート系架橋剤（C-1）の水分散体（C-1WD）を調製した。

[0111] (実施例1)

(1) 塗布液の調整

水とイソプロパノールの混合溶媒に、下記の塗剤を混合して塗布液を作成した。

ポリエステル水分散体 8.00質量部

（東洋紡績社製、バイロナールMD1200、固形分濃度30質量%）

粒子（a） 1.00質量部

（日産化学製スノーテックス0L、平均粒径0.045μmのコロイダルシリカ、固形分濃度20質量%）

粒子（b） 1.50質量部

(D50が0.57 μm 、D90/D50が1.3のアクリル粒子、固形分濃度2質量%)

界面活性剤 0.50質量部

(シリコン系、固形分濃度10質量%)

ワックス剤 0.80質量部

(東邦化学社製ハイテックE9015、固形分濃度20%)

帯電防止剤 0.80質量部

(アルキルスルホン酸塩TB214、固形分濃度16.7%)

[0112] (2) 積層ポリエステルフィルムの製造

フィルム原料ポリマーとして、固有粘度(溶媒:フェノール/テトラクロロエタン=60/40)が0.62 dl/gで、かつ粒子を実質上含有していないPET樹脂ペレットを、133 Paの減圧下、135℃で6時間乾燥した。その後、押し出し機に供給し、約280℃でシート状に熔融押し出しして、表面温度20℃に保った回転冷却金属ロール上で急冷密着固化させ、未延伸PETシートを得た。

[0113] この未延伸PETシートを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して、一軸延伸PETフィルムを得た。

[0114] 次いで、室温で5時間以上静置した前記塗布液をロールコート法でPETフィルムの片面に塗布した後、引続いてテンターで、120℃で幅方向に4.0倍に延伸し、フィルムの幅方向の長さを固定した状態で、230℃で5秒間加熱し、さらに100℃で10秒間3%の幅方向の弛緩処理を行ない、16 μm 厚の積層ポリエステルフィルムを得た。このフィルムの評価結果を表1に示す。なお、最終(二軸延伸後)の乾燥後の塗布量が0.05 g/m²(乾燥後の機能層厚み50 nm)になるように調整した。

[0115] (実施例2)

粒子(b)をD50が0.70 μm 、D90/D50が1.3のポリスチレン粒子(固形分濃度2%)に変更し、粒子(b)の添加量を1.25質量部に変更した

以外は実施例 1 と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0116] (実施例 3)

粒子 (b) を D50 が 0.73 μm 、D90/D50 が 1.2 のアクリル粒子 (固形分濃度 2%) に変更し、粒子 (b) の添加量を 0.75 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0117] (実施例 4)

水とイソプロパノールの混合溶媒に、下記の塗剤を混合し、それ以外は実施例 1 と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

ポリエステル水分散体	8.00 質量部
(東洋紡績社製、バイロナル MD 1200、固形分濃度 30 質量%)	
架橋剤 C-1WD	0.80 質量部
(固形分濃度 30 質量%)	
粒子 (a)	1.00 質量部
(日産化学製スノーテックス 0L、平均粒径 0.045 μm のコロイダルシリカ、固形分濃度 20 質量%)	
粒子 (b)	1.50 質量部
(D50 が 0.57 μm 、D90/D50 が 1.3 のアクリル粒子、固形分濃度 2 質量%)	
界面活性剤	0.50 質量部
(シリコーン系、固形分濃度 10 質量%)	
ワックス剤	0.80 質量部
(東邦化学社製ハイテック E9015、固形分濃度 20%)	
帯電防止剤	0.80 質量部
(アルキルスルホン酸塩 TB 214、固形分濃度 16.7%)	

[0118] (実施例 5)

粒子 (b) を D50 が 0.31 μm 、D90/D50 が 1.5 のポリスチレン粒子 (固形分濃度 2%) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、積層ポリエス

テルフィルムを得た。

[0119] (実施例 6)

粒子 (b) を D50 が 0.80 μm 、D90/D50 が 2.8 のシリカ粒子 (固形分濃度 2%) に変更し、粒子 (b) の添加量を 0.75 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0120] (比較例 1)

粒子 (b) を D50 が 0.28 μm 、D90/D50 が 1.7 のシリカ粒子 (固形分濃度 2%) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0121] (比較例 2)

粒子 (b) を D50 が 0.93 μm 、D90/D50 が 3.2 のシリカ粒子 (固形分濃度 2%) に変更し、粒子 (b) の添加量を 0.75 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0122] (比較例 3)

粒子 (b) を D50 が 1.46 μm 、D90/D50 が 3.8 のシリカ粒子 (固形分濃度 2%) に変更し、粒子 (b) の添加量を 0.75 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0123] (比較例 4)

粒子 (b) を D50 が 2.36 μm 、D90/D50 が 2.2 のシリカ粒子 (固形分濃度 2%) に変更し、粒子 (b) の添加量を 0.75 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、積層ポリエステルフィルムを得た。

[0124] 表 1 に各実施例、比較例の評価結果を整理する。

[0125]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
粒子 (b)	D50 (μm)	0.57	0.70	0.73	0.57	0.31	0.80	0.28	0.93	1.46	2.36
	D90 (μm)	0.74	0.91	0.91	0.74	0.45	2.20	0.49	2.99	5.52	5.30
	D90/D50	1.3	1.3	1.2	1.3	1.5	2.8	1.7	3.2	3.8	2.2
	架橋剤	—	—	—	C-1WD	—	—	—	—	—	—
フィルム	空気抜け指数 (mmH ₂ O)	487.4	486.6	487.9	483.0	492.0	484.0	495.0	484.0	489.9	485.0
	静摩擦係数	0.43	0.44	0.45	0.42	0.46	0.49	0.43	0.48	0.47	0.45
	3μm以上の粗大物 個数 (個/mm ²)	61	33	78	78	20	122	10	266	350	1242
	帯電防止性 (log (Ω/□))	10.5	10.9	10.4	10.9	10.5	10.6	10.7	10.4	10.4	10.9
	耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	×	×	×
	フィルムの歪みずれ	○	○	○	○	△	○	×	○	○	○
	ヘイズ (%)	0.6	0.5	0.4	0.9	0.5	0.4	0.5	0.3	0.2	0.6

[0126] 本発明は、空気抜け指数、静摩擦係数、最短径 $3\ \mu\text{m}$ 以上の粗大物量（粗大突起個数）、帯電防止性、耐摩耗性およびフィルム巻きズレの全てにおいて、好ましい結果を示すことができた。

すなわち、本発明は、極細線フォトレジストフィルム用の支持体として好適である。

[0127] また、本発明の極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムを支持体として用いたフォトレジストフィルムは、フォトレジスト層の解像度、表面や端部のパターン形成性、また、フォトレジスト層の密着性にも優れる。さらにはブロッキング及び耐摩耗性などの、本発明の極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムを支持体として用いてフォトレジストフィルムを製造する際の取扱い性や耐久性に優れるため、ラミネート加工等の加工適性に優れており工業用として有用である。

[0128] 一方、比較例 1 は、空気抜け指数が本発明の範囲外であり、フィルムの巻きズレが生じた。比較例 2 および 3 は、 $3\ \mu\text{m}$ 以上の粗大物個数が本発明の範囲外であり、耐摩耗性が要求特性を満たさなかった。

[0129] 比較例 4 は、 $3\ \mu\text{m}$ 以上の粗大物個数が本発明の範囲外であり、耐摩耗性が要求特性を満たさなかった。また、表面凹凸が多く、極細線フォトレジストの作成には適さなかった。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明の極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムは、優れた透明性、滑り性、帯電防止性及び耐摩耗性という特性を有することから、極細線フォトレジストフィルム用の支持体として好適に用いることができる。本発明の極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムを支持体として用いたフォトレジストフィルムは、フォトレジスト層の解像度、表面や端部のパターン形成性、また、フォトレジスト層との密着性にも優れる。さらには本発明の極細線フォトレジスト用ポリエステルフィルムを支持体として用いると、フォトレジストフィルムを製造する際の耐ブロッキング及び耐摩耗性など、取扱い性や耐久性にも優れるため、ラミネート加工等の用途にも用いることが

でき、加工適性に優れている。そのため、本発明のポリエステルフィルムは、極細線フォトリソ用支持体として特に好適である。また高透明性が要求される光学用機能フィルムの基材フィルムなどの他の工業用フィルムに対しても本発明の技術思想を適用することができる。したがって、本発明は、産業界に寄与することが大である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルフィルムの少なくとも片面に機能層を有し、
前記機能層を有する面の空気抜け指数(mmH₂O)が493mmH₂O以下であり、
前記機能層を有する面における1mm²あたりに存在する最短径3 μm以上の粗大物個数が250個以下である積層ポリエステルフィルム。
- [請求項2] ヘイズが1.0%以下である請求項1記載の積層ポリエステルフィルム。
- [請求項3] 前記積層ポリエステルフィルムの少なくとも片面の、温度23℃、湿度65%RHの環境下で測定された表面固有抵抗(Ω/□)の対数(log(Ω/□))が13以下である請求項1記載の積層ポリエステルフィルム。
- [請求項4] 前記機能層は粒子を含有し、前記粒子のD50が1 μm以下であり、前記粒子のD90/D50が3以下である請求項1記載の積層ポリエステルフィルム。