

明 細 書

発明の名称：

グリーンシート製造用剥離フィルムおよびグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グリーンシート製造用剥離フィルムおよびグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 積層セラミックコンデンサの製造において、グリーンシートを形成するためにグリーンシート製造用剥離フィルムが用いられている。

[0003] グリーンシート製造用剥離フィルムは、一般に基材と剥離剤層とから構成される。このグリーンシート製造用剥離フィルム上に、セラミックス粒子とバインダー樹脂とが有機溶剤に分散、溶解したセラミックスラリーを塗工し、塗工物を乾燥することにより、グリーンシートは製造される。このような方法により、均一な厚みのグリーンシートを効率よく製造することができる。また、こうして製造されたグリーンシートは、グリーンシート製造用剥離フィルムから剥離して、積層セラミックコンデンサの製造に用いられる。

[0004] 上記のようなグリーンシートの製造において、グリーンシートが形成されたグリーンシート製造用剥離フィルムは、一般に、ロール状に巻かれた状態で保管、輸送される。

[0005] ところで、従来、上記のようなグリーンシート製造用剥離フィルムにおいて、基材の剥離剤層が設けられている面とは反対の面（背面）の表面粗度（平均粗さ）を比較的高いものとし、グリーンシート製造用剥離フィルムが巻かれた状態で保管されたときにグリーンシート製造用剥離フィルムの表裏が貼り付く（ブロッキング）等の不具合を解消しようとする試みがなされていた（例えば、特許文献1参照）。

[0006] しかしながら、特許文献1に記載のグリーンシート製造用剥離フィルムを

用いた場合、グリーンシートが形成されたグリーンシート製造用剥離フィルムを巻き取って保管する際に、グリーンシート製造用剥離フィルムの背面の比較的粗い表面形状が、グリーンシートに転写してしまい、グリーンシートが部分的に薄くなる場合があった。その結果、グリーンシートを積層してコンデンサを作製したときに、短絡による不具合を生じてしまう場合があった。

[0007] 一方、基材の剥離剤層が設けられている面とは反対の面の表面粗度（平均粗さ）を比較的小さいものにすると、表面が著しく平坦となり、グリーンシート剥離フィルムの表裏の滑りが悪くなるため、巻き取り不良やブロッキング等の不具合を生じてしまう場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2003-203822号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生するのを防止できるグリーンシート製造用剥離フィルム、および前記グリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] このような目的は、下記（１）～（８）の本発明により達成される。

（１） グリーンシート製造用剥離フィルムであって、

第１の面と第２の面とを有する基材と、

（メタ）アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基から選択される反応性官能基を１分子中に３つ以上有する紫外線硬化性化合物（Ａ）と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）と、 α -アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤（Ｃ）とを含有する剥離剤層形成用材料を、前記基材の前記第１の面側に塗布して形成された塗布層に、紫外線を照射して、前記塗布層を硬化す

ることにより形成された剥離剤層とを有し、

前記剥離剤層の平均厚さは、 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、

前記剥離剤層の外表面の算術平均粗さ Ra_1 が 8 nm 以下であり、かつ、前記外表面の最大突起高さ Rp_1 が 50 nm 以下であり、

前記基材の前記第2の面の算術平均粗さ Ra_2 が $5 \sim 40 \text{ nm}$ であり、かつ、前記第2の面の最大突起高さ Rp_2 は、 $60 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とするグリーンシート製造用剥離フィルム。

[0011] (2) 前記剥離剤層形成用材料における前記ポリオルガノシロキサン (B) の固形分含有量が、 $0.5 \sim 5$ 質量%である上記 (1) に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

[0012] (3) 前記ポリオルガノシロキサン (B) は、直鎖状または分岐状の分子鎖を有するポリオルガノシロキサンであり、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基からなる群から選択される少なくとも1種の反応性官能基を有し、

前記反応性官能基は、前記分子鎖の末端および前記分子鎖の側鎖のいずれか一方または両方において、直接または2価の連結基を介して、前記分子鎖のケイ素原子と結合されている上記 (1) または (2) に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

[0013] (4) 前記基材は、積層体であり、積層された層のうちの少なくとも一つの層が、帯電防止層である上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

[0014] (5) グリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法であって、

第1の面と第2の面とを有する基材を準備する第1の工程と、

(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基から選択される反応性官能基を1分子中に3つ以上有する紫外線硬化性化合物 (A) と、ポリオルガノシロキサン (B) と、 α -アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤 (C) とを含有する剥離剤層形成用材料を調製する第2の工程と、

前記基材の前記第1の面側に前記剥離剤層形成用材料を塗布して形成され

た塗布層に、紫外線を照射して、前記塗布層を硬化することにより剥離剤層を形成する第3の工程とを有し、

前記剥離剤層の平均厚さは、 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、

前記剥離剤層の外表面の算術平均粗さ Ra_1 が 8 nm 以下であり、かつ、前記外表面の最大突起高さ Rp_1 が 50 nm 以下であり、

前記基材の前記第2の面の算術平均粗さ Ra_2 が $5 \sim 40 \text{ nm}$ であり、かつ、前記第2の面の最大突起高さ Rp_2 は、 $60 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とするグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法。

[0015] (6) 前記第3の工程において、紫外線の照射は大気雰囲気中で行う上記(5)に記載のグリーンシート剥離フィルムの製造方法。

[0016] (7) 前記剥離剤層形成用材料における前記ポリオルガノシロキサン(B)の固形分含有量が、 $0.5 \sim 5$ 質量%である上記(5)または(6)に記載のグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法。

[0017] (8) 前記第2の工程において、ポリオルガノシロキサン(B)は、直鎖状または分岐状の分子鎖を有するポリオルガノシロキサンであり、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基からなる群から選択される少なくとも1種の反応性官能基を有し、

前記反応性官能基は、前記分子鎖の末端および前記分子鎖の側鎖のいずれか一方または両方において、直接または2価の連結基を介して、前記分子鎖のケイ素原子と結合されている上記(5)ないし(7)のいずれかに記載のグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生するのを防止することが可能となる。また、前記グリーンシート製造用剥離フィルムは、剥離剤層の外表面の高平滑化が得られるとともに、優れた剥離性を備えることができる。そして、前記グリーンシート製造用剥離フィルムを容易に製造する方法を提供する。

図面の簡単な説明

、 $5\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$)であっても、上記欠点のない良好なグリーンシートを形成できる。また、前記グリーンシート製造用剥離フィルムは、剥離剤層の外表面の高平滑化が得られるとともに、優れた剥離性を備えることができる。

[0026] 以下、本実施形態に係るグリーンシート製造用剥離フィルム1を構成する各層について詳細に説明する。

[0027] <基材>

基材11は、第1の面111と第2の面112とを有する。

[0028] 基材11は、グリーンシート製造用剥離フィルム1に、剛性、柔軟性等の物理的強度を付与する機能を有している。

[0029] 基材11としては、特に制限はなく、従来公知の材料の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このような基材11としては、例えば、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等のポリエステル、ポリプロピレンやポリメチルペンテン等のポリオレフィン、ポリカーボネートなどのプラスチックからなるフィルムが挙げられる。基材11は、単層であってもよいし、同種または異種の2層以上の多層であってもよい。これらの中でもポリエステルフィルムが好ましく、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく、さらには二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。プラスチックからなるフィルムは、加工時、使用時等において、埃等が発生しにくいため、例えば、埃等によるセラミックスラリ一塗工不良等を効果的に防止することができる。

[0030] 上述したような、基材11の第2の面112の算術平均粗さ Ra_2 は、 $5\sim 40\text{nm}$ である。これにより、剥離剤層12の外表面121が高平滑であるグリーンシート製造用剥離フィルム1を、紙製、プラスチック製または金属製等のコア材にロール状に巻き取る際に、空気抜けが良好になり、巻きずれを効果的に抑制することができる。そのため、巻き取り張力を高める必要が無く、巻き取り張力に起因する巻き芯部の変形も抑制することが可能となる。また、ロール状に巻かれたグリーンシート製造用剥離フィルム1の表裏でブロッキングが発生することを防止できる。さらに、グリーンシートが形成

されたグリーンシート製造用剥離フィルム 1 を巻き取って保管する際に、グリーンシートに密着する基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 の表面形状が、グリーンシートに転写することを防止でき、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生するのを防止できる。その結果、良好なグリーンシートを形成できる。

[0031] これに対して、算術平均粗さ $R a_2$ が前記下限値未満であると、グリーンシート形成前のグリーンシート製造用剥離フィルム 1 の保管時において、グリーンシート形成前のグリーンシート製造用剥離フィルム 1 を巻き取る際に、空気を巻き込みやすく、巻きずれが生じやすい。その結果、グリーンシート製造用剥離フィルム 1 の取り扱いが困難となる。また、巻かれたグリーンシート製造用剥離フィルム 1 の表裏（基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 と剥離剤層 1 2）が密着してしまい、ブロッキングを十分に防止するのが困難となる。一方、算術平均粗さ $R a_2$ が前記上限値を超えると、グリーンシート形成後のグリーンシート製造用剥離フィルム 1 を巻き取る際に、グリーンシートに密着する基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 の突起形状がグリーンシートに転写されてしまう。そのため、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生するおそれがあり、グリーンシートの平滑性を十分に保持することが困難となる。

[0032] このように、基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 における算術平均粗さ $R a_2$ は、5 ～ 40 nm であるが、特に 10 ～ 30 nm であることが好ましい。これにより、上述の効果がより顕著なものとなる。

[0033] また、基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 の最大突起高さ $R p_2$ は、60 ～ 500 nm である。これにより、剥離剤層 1 2 の外表面 1 2 1 が高平滑であるグリーンシート製造用剥離フィルム 1 を、紙製、プラスチック製または金属製等のコア材にロール状に巻き取る際に、空気抜けが良好になり、巻きずれを効果的に抑制することができる。そのため、巻き取り張力を高める必要が無く、巻き取り張力に起因する巻き芯部の変形も抑制することが可能となる。また、ロール状のグリーンシート製造用剥離フィルム 1 を繰り出す際に、巻かれ

たグリーンシート製造用剥離フィルム 1 の表裏でブロッキングが発生することを防止できる。さらに、グリーンシートが形成されたグリーンシート製造用剥離フィルム 1 を巻き取って保管する際に、グリーンシートに密着する基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 の表面形状が、グリーンシートに転写することを防止でき、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生するのを防止できる。その結果、良好なグリーンシートを形成できる。

[0034] これに対して、最大突起高さ R_{p2} が前記下限値未満であると、グリーンシート形成前のグリーンシート製造用剥離フィルム 1 の保管時において、グリーンシート形成前のグリーンシート製造用剥離フィルム 1 を巻き取る際に、空気を巻き込みやすく、巻きずれが生じやすい。その結果、グリーンシート製造用剥離フィルム 1 の取り扱いが困難となる。また、基材 1 1 と剥離剤層 1 2 とが密着してしまい、ブロッキングを十分に防止するのが困難となる。一方、最大突起高さ R_{p2} が前記上限値を超えると、グリーンシート形成後のグリーンシート製造用剥離フィルム 1 を巻き取る際に、グリーンシートに密着する基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 の突起形状がグリーンシートに転写されてしまう。そのため、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生するおそれがあり、グリーンシートの平滑性を十分に保持することが困難となる。

[0035] このように、基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 における最大突起高さ R_{p2} は、60～500 nm であるが、80～400 nm であることがより好ましく、100～300 nm であることが特に好ましい。これにより、上述の効果がより顕著なものとなる。

[0036] 基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 の算術平均粗さ R_{a0} は 2～80 nm であることが好ましく、5～50 nm であることがより好ましい。後述するように、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 上には、第 1 の面 1 1 1 の凹凸の凹部の空間及び凸部の斜面を埋めて、平滑化された剥離剤層 1 2 が形成されるため、 R_{a0} が上記の範囲内であれば、平滑化作用が特に顕著となる。

[0037] また、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 の最大突起高さ R_{p0} は、10～700 n

mであることが好ましく、20～500nmであることがより好ましい。後述するように、基材11の第1の面111上には、第1の面111の凹凸の凹部の空間及び凸部の斜面を埋めて、平滑化された剥離剤層12が形成されるため、 R_p が上記の範囲内であれば、平滑化作用が特に顕著となる。

[0038] 基材11の平均厚さは、10～300 μ mであるのが好ましく、15～200 μ mであるのがより好ましい。これにより、グリーンシート製造用剥離フィルム1の、柔軟性を適度なものとしつつ、引裂きや破断に対する耐性を特に優れたものとすることができる。

[0039] <剥離剤層>

剥離剤層12は、基材11の第1の面111上に設けられている。

剥離剤層12は、グリーンシート製造用剥離フィルム1に剥離性を付与する機能を有している。

[0040] 剥離剤層12は、所定の成分を含む剥離剤層形成用材料に紫外線を照射して、それを硬化することにより形成された層である。

[0041] 剥離剤形成用材料は、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基から選択される反応性官能基を1分子中に3つ以上有する紫外線硬化性化合物(A)と、ポリオルガノシロキサン(B)と、 α -アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤(C)とを含有している。このような剥離剤層形成用材料を用いることにより、剥離剤層12形成時の硬化性やグリーンシートに対する剥離性を特に優れたものとすることができる。

[0042] 以下、各成分について詳細に説明する。

[紫外線硬化性化合物(A)]

紫外線硬化性化合物(A)は、硬化することにより剥離剤層12の形成に寄与する成分である。

[0043] 紫外線硬化性化合物(A)は、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基から選択される反応性官能基を1分子中に3つ以上有している。これにより、酸素阻害により硬化性が得られ難い厚さの剥離剤層12であっても、優れた硬化性や、耐溶剤性、および剥離性を得ることができる。

。これに対して、（メタ）アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基から選択される反応性官能基が１分子中に含まれる数が３未満であると、硬化性が低下し、剥離剤層１２を形成することが困難となる。なお、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ヘキセニル基など炭素数２～１０のものが例示される。

[0044] また、紫外線硬化性化合物（Ａ）における（メタ）アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基から選択される反応性官能基の含有量は、紫外線硬化性化合物（Ａ）１ｋｇ当たり１０当量以上であることが好ましい。これにより、剥離剤層形成用材料が第１の面１１１上に薄膜で塗布された場合においても、紫外線硬化性化合物（Ａ）の硬化性を特に優れたものとすることができる。

[0045] 紫外線硬化性化合物（Ａ）としては、具体的には、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの中でも、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートよりなる群から選択される少なくとも１種の多官能アクリレートを用いることが好ましい。これにより、剥離剤層形成用材料が第１の面１１１上に薄膜で塗布された場合においても、紫外線硬化性化合物（Ａ）の硬化性を特に優れたものとすることができる。

[0046] 剥離剤層形成用材料における紫外線硬化性化合物（Ａ）の固形分含有量（溶剤を除いた全固形分中における含有割合）は、６５～９８．５質量％が好ましく、７１～９４質量％であることがより好ましい。

[0047] [ポリオルガノシロキサン（Ｂ）]

ポリオルガノシロキサン（B）は、剥離剤層 1 2 に剥離性を発現させる成分である。

ポリオルガノシロキサン（B）としては、例えば、直鎖状または分岐状の分子鎖を有するポリオルガノシロキサンが挙げられる。特に、その分子鎖の末端および分子鎖の側鎖のいずれか一方または両方において、（メタ）アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基よりなる群から選択される少なくとも 1 種を有する反応性官能基が、直接または 2 価の連結基を介して、分子鎖のケイ素原子と結合した変性ポリオルガノシロキサンを用いるのが好ましい。なお、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ヘキセニル基など炭素数 2 ～ 10 のものが例示される。上記 2 価の連結基としては、例えばアルキレン基、アルキレンオキシ基、オキシ基、イミノ基、カルボニル基及びそれらを組み合わせた 2 価の連結基等が挙げられる。2 価の連結基の炭素数は、1 ～ 30 であることが好ましく、1 ～ 10 であることがより好ましい。また、ポリオルガノシロキサン（B）は、必要に応じて 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0048] このような反応性官能基で置換された変性ポリオルガノシロキサンは、紫外線硬化性化合物（A）が紫外線照射により硬化する際に、紫外線硬化性化合物（A）の硬化物の架橋構造に組み込まれて固定される。これにより、剥離剤層 1 2 の外表面 1 2 1 側に形成されるグリーンシートへ、剥離剤層 1 2 の成分であるポリオルガノシロキサンが移行し、転着することを抑制することができる。

[0049] また、ポリオルガノシロキサン（B）を構成する反応性官能基以外の有機基としては、脂肪族不飽和結合を有しない一価炭化水素基等が挙げられる。この有機基は複数の一価炭化水素基であってもよく、それらは互いに同一または異種であってもよい。炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 12 のものが好ましく、特に炭素数 1 ～ 10 のものが好ましい。この炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基などが挙げられる。

[0050] 特に、ポリオルガノシロキサン（B）を構成する反応性官能基以外の有機基の80モル%以上がメチル基であることが好ましい。これにより、剥離剤層12の剥離性を特に優れたものとすることができる。

[0051] 剥離剤層形成用材料におけるポリオルガノシロキサン（B）の固形分含有量は、0.5～5質量%が好ましく、0.7～4質量%であることがより好ましい。これにより、セラミックスラリーをはじくことなく、基材11上に塗布することがより可能となり、グリーンシート製造用剥離フィルム1の剥離性を特に優れたものとすることができる。

[0052] これに対して、剥離剤層形成用材料におけるポリオルガノシロキサン（B）の固形分含有量が前記下限値未満であると、形成される剥離剤層12が十分な剥離性を発揮できないおそれがある。一方、剥離剤層形成用材料におけるポリオルガノシロキサンの固形分含有量が前記上限値を超えると、形成される剥離剤層12の外表面121にセラミックスラリーを塗布したときに、セラミックスラリーをはじき易くなるおそれがある。また、剥離剤層12が硬化し難くなり、十分な剥離性が得られない場合がある。

[0053] さらに、紫外線硬化性化合物（A）の配合量をA質量部とし、ポリオルガノシロキサン（B）の配合量をB質量部としたとき、質量比B/Aが、0.7/99.3～5/95の範囲であることがより好ましく、1/99～4.5/95.5の範囲であることが特に好ましい。これにより、上記効果がさらに顕著となる。

[0054] [光重合開始剤（C）]

α -アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤（C）は、剥離剤層12の硬化性を向上させるための成分である。

[0055] α -アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤（C）としては、例えば、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モリフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モリホリニル)フェニル]-1-ブタノン

等が挙げられる。これにより、特に優れた硬化性や、耐溶剤性、および剥離性を得ることができる。

[0056] 剥離剤層形成用材料における光重合開始剤（C）の固形分含有量は、1～20質量%であることが好ましく、3～15質量%であることがより好ましい。これにより、剥離剤層12の厚さが、酸素阻害により硬化性が得られ難い範囲の厚さであっても、特に優れた硬化性や、耐溶剤性、および剥離性を得ることができる。

[0057] また、剥離剤層形成用材料には、上途したような成分に加え、他の成分を含んでいてもよい。例えば、増感剤、帯電防止剤、硬化剤、反応性モノマー等を含むものであってもよい。

[0058] 増感剤として、例えば、2，4－ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントンを用いてもよい。これにより、反応性をより高めることができる。

[0059] 剥離剤層形成用材料における他の成分の固形分含有量は、0～10質量%であることが好ましい。

[0060] 剥離剤層12の平均厚さは、0.3～2μmである。剥離剤層12の厚さが前記下限値未満であると、剥離剤層12の外表面121の平滑性が不十分となる。その結果、グリーンシートを剥離剤層12の外表面121に成型したときに、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生するおそれがある。一方、剥離剤層12の厚さが前記上限値を超えると、剥離剤層12の硬化収縮によりグリーンシート製造用剥離フィルム1にカールが発生し易くなる。また、巻かれたグリーンシート製造用剥離フィルム1の表裏（基材11の第2の面112と剥離剤層12）でブロッキングが発生しやすくなる。そのため、グリーンシート製造用剥離フィルム1の巻き出し不良が生じたり、グリーンシート製造用剥離フィルム1の巻き出し時の帯電量が増大するおそれがある。

[0061] 剥離剤層12の外表面121の算術表面粗さ Ra_1 は8nm以下である。これにより、グリーンシートを剥離剤層12の外表面121側に成型したとき

に、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきを発生させることをより確実に防止でき、グリーンシートの表面をより高平滑なものにすることができる。

[0062] 剥離剤層 12 の外表面 121 の最大突起高さ R_{p1} は、50 nm 以下である。これにより、グリーンシートを剥離剤層 12 の外表面 121 側に成型したときに、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきを発生させることをより確実に防止でき、グリーンシートの表面をより高平滑なものにすることができる。

[0063] 《グリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法》

次に、上述したようなグリーンシート製造用剥離フィルム 1 の製造方法の好適な実施形態について説明する。

[0064] 本実施形態の製造方法は、基材 11 を準備する第 1 の工程と、剥離剤層形成用材料を調製する第 2 の工程と、基材 11 の第 1 の面 111 に、剥離剤層形成用材料を塗布して乾燥させることで塗布層を形成し、当該塗布層に紫外線を照射して硬化させることにより、剥離剤層 12 を形成する第 3 の工程とを有している。

[0065] 以下、各工程について詳細に説明する。

<第 1 の工程>

まず、基材 11 を準備する。

[0066] 基材 11 の第 1 の面 111 に、酸化法などによる表面処理、あるいはプライマー処理を施すことができる。これにより、基材 11 と、基材 11 の第 1 の面 111 に設けられる剥離剤層 12 との密着性を特に優れたものとすることができる。

[0067] また、酸化法としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、クロム酸化処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン、紫外線照射処理などが挙げられる。これらの表面処理法は、基材 11 の種類に応じて適宜選択される。一般にコロナ放電処理法が効果および操作性の面から好ましく用いられる。

[0068] <第2の工程>

次に、紫外線硬化性化合物（A）、ポリオルガノシロキサン（B）、および光重合開始剤（C）などの成分を、溶剤に溶解または分散させることにより、剥離剤層形成用材料を得る。

[0069] 溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、トルエン、酢酸エチル、キシレン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

[0070] <第3の工程>

次に、基材11の第1の面111に、剥離剤層形成用材料を塗布して、それを乾燥させることで塗布層を得る。剥離剤層形成用材料は、塗布プロセスから乾燥プロセスの間に、第1の面111の凹凸の凹部の空間及び凸部の斜面を埋め、それによって、平滑化された塗布層を形成する。このようにして得られた塗布層に、紫外線を照射して、それを硬化させることにより、平滑化された剥離剤層12を形成する。この際の紫外線の照射量は、積算光量が $50 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ であるのが好ましく、 $100 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ であるのがより好ましい。

これにより、グリーンシート製造用剥離フィルム1が得られる。

[0071] 剥離剤層形成用材料の塗布方法としては、例えば、グラビアコート法、バーコート法、スプレーコート法、スピンコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ダイコート法などが使用できる。

[0072] ところで、紫外線を照射して前記塗布層を硬化させる場合、通常、光重合開始剤により生成したラジカルが酸素の影響で失活していた。すなわち、酸素存在下では、塗布層が硬化阻害を受けていた。さらにその影響は、塗布層が薄膜になるほど顕著であった。よって、塗布層の紫外線硬化は、窒素雰囲気下で行うことが一般的であった。そのため、大規模な設備が必要であった。

[0073] これに対して、本発明で用いる剥離剤層形成用材料は、硬化性の高い紫外線硬化性化合物（A）を用いるとともに、酸素阻害を受けにくい光重合開始

剤（Ｃ）を用いているため、大気雰囲気下においても特に優れた硬化性を得ることができる。

[0074] また、このようなグリーンシート製造用剥離フィルム１では、剥離剤層１２の外表面１２１付近に、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）に由来する成分が偏析した状態となっている。このような偏析が生じる理由は、紫外線硬化性化合物（Ａ）と分子構造、極性、分子量等の異なるポリオルガノシロキサン（Ｂ）を用いることにより、剥離剤層形成用材料の塗布層が硬化される間にポリオルガノシロキサン（Ｂ）が外表面１２１付近に押し上げられるためであると考えられる。

[0075] 以上のような工程によれば、ピンホールや部分的な厚みのばらつきの発生が抑制されたグリーンシートを製造できるグリーンシート製造用剥離フィルム１を容易に製造することができる。また、剥離性、硬化性の良好なグリーンシート製造用剥離フィルム１を製造することができる。

[0076] 以上、本発明を好適実施形態に基づいて詳細に説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0077] 例えば、上述した実施形態では、基材１１が１層で構成されたものとして説明したが、これに限定されず、例えば、１層でなく、２層以上の積層体で構成されたものであってもよい。基材１１が積層体である場合、例えば、積層された層のうちの剥離剤層１２側の最表層が、密着性を向上させる層であってもよい。

[0078] また、例えば、積層された層のうちの少なくとも一つの層が、帯電防止層であってもよい。このような基材１１としては、具体的には、プラスチックからなるフィルムと帯電防止層との積層体が挙げられる。このような積層体からなる基材１１の帯電防止層は、グリーンシート製造用剥離フィルム１の剥離剤層１２側の層としてもよいし、グリーンシート製造用剥離フィルム１の剥離剤層１２の反対面側の層としてもよい。このような帯電防止層を有する積層体からなる基材１１を用いることにより、グリーンシート形成前のグリーンシート製造用剥離フィルム１を巻き出す時等における帯電を効果的に

抑制することができる。

[0079] このような帯電防止層としては、例えば、導電性高分子と樹脂とを含有する帯電防止層形成用組成物からなる樹脂層であることが好ましい。導電性高分子としては、従来公知の導電性高分子の中から、任意のものを適宜選択して用いることができるが、中でも、ポリチオフェン系、ポリアニリン系またはポリピロール系の導電性高分子が好ましい。ポリチオフェン系の導電性高分子としては、例えば、ポリチオフェン、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリ(3-チオフェン- β -エタンスルホン酸)、ポリアルキレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホネートとの混合物等が挙げられる。なお、ポリアルキレンジオキシチオフェンとしては、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリプロピレンジオキシチオフェン、ポリ(エチレン/プロピレン)ジオキシチオフェン等が挙げられる。ポリアニリン系の導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリメチルアニリン、ポリメトキシアニリン等が挙げられる。ポリピロール系の導電性高分子としては、例えば、ポリピロール、ポリ3-メチルピロール、ポリ3-オクチルピロール等が挙げられる。これらの導電性高分子化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、上記帯電防止層形成用組成物に用いられる樹脂としては、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂およびアクリル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を主成分として含有することが好ましい。これらの樹脂は、熱硬化性化合物であってもよく、紫外硬化性化合物であってもよい。

[0080] 上記帯電防止層形成用組成物中における導電性高分子の含有量は、固形分換算で0.1～50質量%であることが好ましく、特に0.3～30質量%であることが好ましい。導電性高分子の含有量が上記範囲内であれば、十分な帯電防止性能が得られ、上記帯電防止層形成用組成物から形成される帯電防止層の強度が十分なものとなる。

[0081] また、帯電防止層の厚さは、30～290nmであり、30～250nmであることが好ましい。帯電防止層の厚さが上記範囲内であれば、造膜性が

十分得られ、はじき等の不具合が発生し難くなる。

[0082] また、帯電防止層を有する積層体からなる基材 11 を用いたグリーンシート製造用剥離フィルム 1 の剥離剤層 12 の表面抵抗率は、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$ であることが好ましく、特に $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{10} \Omega/\square$ であることが好ましい。

[0083] また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法は、上述した方法に限定されるものではなく、必要に応じて任意の工程が追加されてもよい。

実施例

[0084] 次に、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムの具体的実施例について説明する。

[1] グリーンシート製造用剥離フィルムの作製

(実施例 1)

まず、基材としての二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム[厚み： $31 \mu\text{m}$ 、第 1 の面の算術平均粗さ R_{a0} ： 29 nm 、第 1 の面の最大突起高さ R_{p0} ： 257 nm 、第 2 の面の算術平均粗さ R_{a2} ： 29 nm 、第 2 の面の最大突起高さ R_{p2} ： 257 nm]を用意した。

[0085] 次に、剥離剤層形成用材料の調製を行った。

紫外線硬化性化合物 (A) としての、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート[固形分 100 質量%]94 質量部と、ポリオルガノシロキサン (B) としての、アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン[信越化学工業株式会社製、商品名「X-22-164A」、固形分 100 質量%]1 質量部と、 α -アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤 (C) としての、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤[BASF 社製、商品名「IRGACURE 907」、2-メチルー 1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、固形分 100 質量%]5 質量部を、イソプロピルアルコール/メチルエチルケトン混合溶剤(質量比 3/1)で希釈して、固形分 20 質量%の剥離剤層形成用材料を得た。

[0086] 得られた剥離剤層形成用材料をバーコーターで上記基材の第1の面上に塗布した。剥離剤層形成用材料を、80℃、1分間で乾燥させ、塗布層を得た。このようにして得られた塗布層に、紫外線を照射（積算光量：250 mJ / cm²）して剥離剤層（厚み：1 μm）を形成し、グリーンシート製造用剥離フィルムを得た。

[0087] （実施例2）

紫外線硬化性化合物（A）を、ペンタエリスリトールテトラアクリレート[固形分100質量%]に変更した以外は、前記実施例1と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0088] （実施例3）

剥離剤層の厚みを、0.5 μmに変更した以外は、前記実施例1と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0089] （実施例4）

剥離剤層の厚みを、1.9 μmに変更した以外は、前記実施例1と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0090] （実施例5）

紫外線硬化性化合物（A）としての、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート[固形分100質量%]94質量部を、93質量部に変更し、ポリオルガノシロキサン（B）としての、アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン[信越化学工業株式会社製、商品名「X-22-164A」、固形分100質量%]1質量部を2質量部に変更した以外は、前記実施例1と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0091] （実施例6）

紫外線硬化性化合物（A）としての、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート[固形分100質量%]94質量部を、91質量部に変更し、ポリオルガノシロキサン（B）としての、アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン[信越化学工業株式会社製、商品名「X-22-164A」、固形分100質量%]1質量部を4質量部に変更した以外は、前記実施例1と同様にし

てグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0092] (実施例 7)

基材を、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム[厚み：38 μm 、第1の面の算術平均粗さ Ra_0 ：35 nm、第1の面の最大突起高さ Rp_0 ：471 nm、第2の面の算術平均粗さ Ra_2 ：35 nm、第2の面の最大突起高さ Rp_2 ：471 nm] に変更した以外は、前記実施例 1 と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0093] (実施例 8)

基材を、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム[厚み：38 μm 、第1の面の算術平均粗さ Ra_0 ：15 nm、第1の面の最大突起高さ Rp_0 ：98 nm、第2の面の算術平均粗さ Ra_2 ：15 nm、第2の面の最大突起高さ Rp_2 ：98 nm] に変更した以外は、前記実施例 1 と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0094] (実施例 9)

まず、厚み 31 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、帯電防止層形成用組成物 [共重合ポリエステルおよびポリウレタンを含む混合樹脂エマルジョンに、導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) およびポリスチレンスルホネート (PSS) が合計で 0.1 ~ 1.0 質量% 混合された樹脂組成物 (中京油脂社製, P-973, 固形分 10 質量%) を、イソプロピルアルコールおよび精製水の混合液 (混合比率 1 : 1) にて固形分 1.0 質量% に希釈したもの。] を、乾燥後の厚さが 0.05 μm となるように均一に塗工し、それを 120℃ で 1 分間乾燥させた。これにより、厚み 31 μm の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと、厚み 0.05 μm の帯電防止層との積層体からなる基材 [厚み：31.05 μm 、第1の面 (帯電防止層側の面) の算術平均粗さ Ra_0 ：29 nm、第1の面 (帯電防止層側の面) の最大突起高さ Rp_0 ：266 nm、第2の面の算術平均粗さ Ra_2 ：29 nm、第2の面の最大突起高さ Rp_2 ：257 nm] を作製した。

[0095] 次に、剥離剤層形成用材料の調製を行った。

紫外線硬化性化合物（A）としての、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート[固形分100質量%]94質量部と、ポリオルガノシロキサン（B）としての、ポリエーテル変性アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン[ビッグケミー社製、商品名「BYK-3500」、固形分100質量%]1質量部と、 α -アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤（C）としての、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤[BASF社製、商品名「IRGACURE 907」、2-メチルー1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、固形分100質量%]5質量部を、イソプロピルアルコール／メチルエチルケトン混合溶剤（質量比3／1）で希釈して、固形分20質量%の剥離剤層形成用材料を得た。

[0096] 得られた剥離剤層形成用材料をバーコーターで上記積層体からなる基材の第1の面上に塗布した。剥離剤層形成用材料を、80℃、1分間で乾燥させ、塗布層を得た。このようにして得られた塗布層に、紫外線を照射（積算光量：250 mJ / cm²）して剥離剤層（厚み：1 μ m）を形成し、グリーンシート製造用剥離フィルムを得た。

[0097] また、得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを100 mm×100 mmに裁断し、23℃、湿度50%の条件下でそれを24時間調湿した。その後、アドバンテスト社製「R12704 レジスティビティチャンバ」およびアドバンテスト社製「デジタルエレクトロメータR8252」を使用し、JIS K6911（1995）に準拠して、剥離剤層側の表面の抵抗率を測定した。その結果、剥離剤層側の表面の抵抗率が $10^9 \Omega / \square$ であった。

[0098] また、得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを、幅400 mm、長さ5000 mのロール状に巻き上げた。この剥離フィルムロールを、裁断機にて100 m / 分で巻き出した。春日電機社製「防爆型静電気電位測定器 KSD-0108」を使用して、巻き出し直後の剥離剤層表面の帯電量（巻き出し帯電量）を測定した。その結果、帯電量は7 kVであった。

[0099] （実施例10）

まず、厚み $31\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、帯電防止層形成用組成物〔ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、N-ビニルピロリドンを経質量比で $45:20:10$ の割合で含有するアクリル系モノマー 75 質量部と、酢酸ブチル 20 質量部及びイソプロパノール 30 質量部を含有する溶液 125 質量部と、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホネート (PEDOT/PSS) の導電性高分子を 1.3 質量% の割合で含有する水溶液 15.5 質量部と、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルメタノンの光開始剤 0.2 質量部とを混合し、さらに上記アクリル系モノマー及び導電性高分子の合計量が 1 質量% になるようにイソプロパノールで希釈したもの。〕を、乾燥後の厚さが $0.05\ \mu\text{m}$ となるようにマイヤーバーで均一に塗工した。それを、 55°C で 1 分間加熱し、紫外線照射 (積算光量: $250\ \text{mJ}/\text{cm}^2$) して、厚み $31\ \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムと、厚み $0.05\ \mu\text{m}$ の帯電防止層との積層体からなる基材〔厚み: $31.05\ \mu\text{m}$ 、第1の面の算術平均粗さ R_{a0} : $29\ \text{nm}$ 、第1の面の最大突起高さ R_{p0} : $257\ \text{nm}$ 、第2の面 (帯電防止層側の面) の算術平均粗さ R_{a2} : $28\ \text{nm}$ 、第2の面 (帯電防止層側の面) の最大突起高さ R_{p2} : $263\ \text{nm}$] を作製した。

[0100] 次に、実施例1と同様にして剥離剤層形成用材料の調製を行った。

得られた剥離剤層形成用材料をバーコーターで上記積層体からなる基材の第1の面上に塗布した。剥離剤層形成用材料を、 80°C 、 1 分間で乾燥させ、塗布層を得た。このようにして得られた塗布層に、紫外線を照射 (積算光量: $250\ \text{mJ}/\text{cm}^2$) して剥離剤層 (厚み: $1\ \mu\text{m}$) を形成し、グリーンシート製造用剥離フィルムを得た。

[0101] また、得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを $100\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ に裁断し、 23°C 、湿度 50% の条件下でそれを 24 時間調湿した。その後、アドバンテスト社製「R12704 レジスティビティチャンバ」およびアドバンテスト社製「デジタル電圧計 R8252」を使用し、

J I S K 6 9 1 1 (1 9 9 5) に準拠して、剥離剤層側の表面の抵抗率を測定した。その結果、剥離剤層側の表面の抵抗率が $10^9 \Omega / \square$ であった。

[0102] また、得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを、幅 400 mm、長さ 5000 m のロール状に巻き上げた。この剥離フィルムロールを、裁断機にて 100 m / 分で巻き出した。春日電機社製「防爆型静電気電位測定器 K S D - 0 1 0 8」を使用して、巻き出し直後の剥離剤層表面の帯電量（巻き出し帯電量）を測定した。その結果、帯電量は 6 k V であった。

[0103] (比較例 1)

光重合開始剤を、 α -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤[B A S F 社製、商品名「I R G A C U R E 1 8 4」、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、固形分 100 質量%]に変更した以外は、前記実施例 1 と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0104] (比較例 2)

光重合開始剤を、 α -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤[B A S F 社製、商品名「I R G A C U R E 1 2 7」、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、固形分 100 質量%]に変更した以外は、前記実施例 1 と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0105] (比較例 3)

紫外線硬化性化合物を、1, 9-ノナンジオールジアクリレート [固形分 100 質量%]に変更した以外は、前記実施例 1 と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0106] (比較例 4)

紫外線硬化性化合物を、1, 10-デカンジオールジアクリレート [固形分 100 質量%]に変更した以外は、前記実施例 1 と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0107] (比較例 5)

紫外線硬化性化合物 (A) としての、ジペンタエリスリトールヘキサアク

リレート[固形分100質量%]94質量部を、95質量部に変更し、ポリオルガノシロキサン(B)としての、アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサンを添加しないこと以外は、前記実施例1と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0108] (比較例6)

剥離剤層の厚みを、 $0.2\mu\text{m}$ に変更した以外は、前記実施例1と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0109] (比較例7)

基材を、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム[厚み： $38\mu\text{m}$ 、第1の面の算術平均粗さ Ra_0 ： 42nm 、第1の面の最大突起高さ Rp_0 ： 619nm 、第2の面の算術平均粗さ Ra_2 ： 42nm 、第2の面の最大突起高さ Rp_2 ： 619nm]に変更した以外は、前記実施例1と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0110] (比較例8)

基材を、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム[厚み： $38\mu\text{m}$ 、第1の面の算術平均粗さ Ra_0 ： 15nm 、第1の面の最大突起高さ Rp_0 ： 105nm 、第2の面の算術平均粗さ Ra_2 ： 3nm 、第2の面の最大突起高さ Rp_2 ： 15nm]に変更した以外は、前記実施例1と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

これらの結果を表1に示す。

[0111] なお、各実施例および各比較例の剥離剤層の膜厚は、反射式膜厚計「F20」[フィルメトリックス株式会社製]にて測定した。また、剥離剤層の外表面の算術平均粗さ Ra_1 、剥離剤層の外表面の最大突起高さ Rp_1 、基材の第2の面の算術平均粗さ Ra_2 、および基材の第2の面の最大突起高さ Rp_2 は、次のように測定された。まず、ガラス板に両面テープを貼付した。次に、各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを、該両面テープ上に、測定する側の面の反対面がガラス板側になるようにして、固定した。こうして、前記算術平均粗さ Ra_1 、 Ra_2 、前記最大突起高さ

Rp_1 、 Rp_2 を、JIS B0601-1994に準拠してミットヨ社製表面粗さ測定機SV3000S4（触針式）にて測定した。

[0112] また、表中、紫外線硬化性化合物としての、ジペンタエリスリトールヘキサクリレートをA1、ペンタエリスリトールテトラアクリレートをA2、1,9-ノナンジオールジアクリレートをA3、1,10-デカンジオールジアクリレートをA4、ポリオルガノシロキサンとしての、アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン[信越化学工業株式会社製、商品名「X-22-164A」]をB1、ポリエーテル変性アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン[ビッグケミー社製、商品名「BYK-3500」]をB2、光重合開始剤としての、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤[BASF社製、商品名「IRGACURE 907」、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン]をC1、 α -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤[BASF社製、商品名「IRGACURE 184」、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン]をC2、 α -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤[BASF社製、商品名「IRGACURE 127」、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン]をC3と示した。

[0113]

[表1]

表 1

	基材		剥離剤層										
	第2の面の表面粗さ		紫外線硬化性化合物				ポリオルガノシロキサン		光重合開始剤		厚み [μm]	外表面の表面粗さ	
	算術平均粗さ Ra2 [nm]	最大突起高さ Rp2 [nm]	種類	配合量 [質量部]	反応性官能基 含有量 [当量/kg]	種類	配合量 [質量部]	種類	配合量 [質量部]	算術平均粗さ Ra1 [nm]		最大突起高さ Rp1 [nm]	
実施例1	29	257	A1	94	10.4	B1	1	C1	5	1	3	17	
実施例2	29	257	A2	94	11.4	B1	1	C1	5	1	3	17	
実施例3	29	257	A1	94	10.4	B1	1	C1	5	0.5	5	49	
実施例4	29	257	A1	94	10.4	B1	1	C1	5	1.9	3	15	
実施例5	29	257	A1	93	10.4	B1	2	C1	5	1	3	17	
実施例6	29	257	A1	91	10.4	B1	4	C1	5	1	3	17	
実施例7	35	471	A1	94	10.4	B1	1	C1	5	1	4	28	
実施例8	15	98	A1	94	10.4	B1	1	C1	5	1	2	9	
実施例9	29	257	A1	94	10.4	B2	1	C1	5	1	3	18	
実施例10	28	263	A1	94	10.4	B1	1	C1	5	1	3	17	
比較例1	29	257	A1	94	10.4	B1	1	C2	5	1	3	14	
比較例2	29	257	A1	94	10.4	B1	1	C3	5	1	3	14	
比較例3	29	257	A3	94	7.5	B1	1	C1	5	1	3	14	
比較例4	29	257	A4	94	7.1	B1	1	C1	5	1	3	14	
比較例5	29	257	A1	95	10.4	B1	0	C1	5	1	3	14	
比較例6	29	257	A1	94	10.4	B1	1	C1	5	0.2	22	191	
比較例7	42	619	A1	94	10.4	B1	1	C1	5	1	6	79	
比較例8	3	15	A1	94	10.4	B1	1	C1	5	1	2	8	

[0114] [2]評価

以上のようにして得られたグリーンシート製造用剥離フィルムに関して、
以下のような評価を行った。

[0115] [2. 1]硬化性評価

各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムについて、MEKを3 ml含ませたウエス（小津産業社製、BEMCOT AP-2）で剥離剤層表面を荷重1 kg/cm²で往復10回研磨した。その後、剥離剤層の表面を目視で観察し、以下の判断基準で硬化性を評価した。

- [0116] A：剥離剤層の溶解、脱落が無い。
B：剥離剤層の一部に溶解が見られる。
C：剥離剤層が完全に溶解し、脱落する。

[0117] [2. 2]セラミックスラリー塗工性評価

チタン酸バリウム粉末[堺化学工業社製、商品名「BT-03」、BaTiO₃]100質量部、バインダーとしてのポリビニルブチラル[積水化学工業社製、商品名「エスレックB・K BM-2」]8質量部、および可塑剤としてのフタル酸ジオクチル[関東化学社製、商品名「フタル酸ジオクチル 鹿1級」]4質量部に、トルエン／エタノール混合溶剤（質量比6／4）135質量部を加えた。これらの物質をボールミルにて混合分散させて、セラミックスラリーを調製した。各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムの剥離剤層表面に、上記セラミックスラリーをダイコーターにて、乾燥後の膜厚が1 μm、幅250 mm、長さ10 mになるように、塗布して塗布層を得た。塗布層を80℃で1分間乾燥させ、グリーンシートが成型されたグリーンシート製造用剥離フィルムを得た。その後、グリーンシートが成型されたグリーンシート製造用剥離フィルムについて、グリーンシート製造用剥離フィルム側から蛍光灯にて光を照射して、グリーンシート面を目視で観察した。以下の判断基準でセラミックスラリーの塗工性を評価した。

- [0118] A：グリーンシートにピンホールがなかった。
B：グリーンシートに1～5個のピンホールが見つかった。
C：グリーンシートに6個以上のピンホールが見つかった。

[0119] [2. 3]グリーンシート剥離性評価

上記[2. 2]で形成したグリーンシートを、グリーンシート製造用剥離フィルムから剥離した。このとき、グリーンシートが正常に剥離できるか評価した。

[0120] A：グリーンシートが破れることなく、スムーズに剥離できた。また、剥離剤層上にグリーンシートが残らなかった。

B：グリーンシートが破れることなく、ややスムーズさに欠けるものの剥離できた。また、剥離剤層上にグリーンシートが残らなかった。

C：グリーンシートを剥離するときに、グリーンシートが破れるか、または剥離できなかった。

[0121] [2. 4]凹部数評価1

ポリビニルブチラル樹脂をトルエン／エタノール混合溶剤（質量比6／4）にて溶解した塗工液を、各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムの剥離剤層の上（外表面）に、乾燥後の厚さが3 μ mとなるように、塗布して塗布層を得た。塗布層を80℃で1分間乾燥させて、ポリビニルブチラル樹脂層を成形した。次いで、そのポリビニルブチラル樹脂層の表面にポリエステルテープを貼付した。次いで、グリーンシート製造用剥離フィルムをポリビニルブチラル樹脂層から剥離し、ポリビニルブチラル樹脂層をポリエステルテープに転写した。次いで、グリーンシート製造用剥離フィルムの剥離剤層に接触していたポリビニルブチラル樹脂層の面を、光干渉式表面形状観察装置「WYKO-1100」[株式会社Veeco社製]を用いて観察した。観察条件は、PSIモード、50倍率とした。ポリビニルブチラル樹脂層の面の91.2×119.8 μ mの範囲内で、ポリビニルブチラル樹脂層の面に確認される、剥離剤層の形状が転写された150nm以上の深さを有する凹部をカウントした。凹部の数を以下の判断基準で評価した。なお、下記基準Cと評価されたポリビニルブチラル樹脂層（グリーンシート）を用いてコンデンサを作製した場合、耐電圧低下によるショートが発生し易い傾向があった。

但し、上記[2. 3]で基準Cの評価の場合には、試験を行わなかった。

- [0122] A : 凹部の数が0個である。
B : 凹部の数が1～5個である。
C : 凹部の数が6個以上である。

[0123] [2. 5]凹部数評価2

ポリビニルブチラル樹脂をトルエン／エタノール混合溶剤（質量比6／4）にて溶解した塗工液を、厚さ50 μ mのPETフィルム上に、乾燥後の厚さが3 μ mとなるように塗布して塗布層を得た。塗布層を80℃で1分間乾燥させて、ポリビニルブチラル樹脂層を成形した。各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを、当該グリーンシート製造用剥離フィルムの基材の第2の面が上記ポリビニルブチラル樹脂層と接するように、当該ポリビニルブチラル樹脂層に貼り合わせ、積層体を得た。この積層体を100mm×100mmに裁断した。その後、荷重5kg/cm²で積層体をプレスし、グリーンシート製造用剥離フィルムの基材の第2の面の突起形状をポリビニルブチラル樹脂層に転写させた。次いで、グリーンシート製造用剥離フィルムをポリビニルブチラル樹脂層から剥離した。グリーンシート製造用剥離フィルムの基材の第2の面に接触していたポリビニルブチラル樹脂層の面における深さ500nm以上の凹部の数を数えた。具体的には、光干渉式表面形状観察装置「WYKO-1100」[株式会社Veeco社製]を用いて、ポリビニルブチラル樹脂層の面を観察した。観察条件は、PSIモード、50倍率とした。ポリビニルブチラル樹脂層の面の91.2×119.8 μ mの範囲内で、ポリビニルブチラル樹脂層の面に確認される凹部をカウントした。その凹部は、第2の面の形状が転写されていた。凹部の数を、以下の判断基準で評価した。なお、下記基準Cと評価されたポリビニルブチラル樹脂層（グリーンシート）を用いてコンデンサを作製した場合、耐電圧低下によるショートが発生し易い傾向があった。

- [0124] A : 凹部の数が0個である。
B : 凹部の数が1～3個である。

C：凹部の数が4個以上である。

[0125] [2. 6]ハンドリング性評価

各実施例および各比較例のグリーンシート製造用剥離フィルムをロール状にする際の、ハンドリング性について評価した。

[0126] A：滑り性が良く、かつグリーンシート製造用剥離フィルムをロール状に巻いたときの空気抜けが良かった。また、グリーンシート製造用剥離フィルムの巻きズレを防止できた。

B：滑り性が若干悪く、かつグリーンシート製造用剥離フィルムをロール状に巻いたときの空気の抜けが若干悪かった。また、グリーンシート製造用剥離フィルムの巻きズレが若干生じるものの支障がなかった。

C：滑り性が悪く、かつグリーンシート製造用剥離フィルムをロール状に巻いたときの空気の抜けが悪かった。また、グリーンシート製造用剥離フィルムの巻きズレが顕著に生じた。

[0127] [2. 7]ブロッキング性評価

各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを、幅400mm、長さ5000mのロール状に巻き上げた。このグリーンシート製造用剥離フィルムロールを40℃、湿度50%以下の環境下に30日間保管した。その後、グリーンシート製造用剥離フィルムロールの外観を目視にて観察し、以下の判断基準でブロッキング性を評価した。

[0128] A：ロール状に巻き上げたときから外観に変化がなかった（ブロッキング無し）。

B：グリーンシート製造用剥離フィルムロールにおいて、部分的に色目が異なる領域があった（ブロッキング傾向にあるものの使用可能）。

C：グリーンシート製造用剥離フィルムロールの広範な領域にわたって色目が異なった（ブロッキング有り）。

[0129] 上記基準Cのように、グリーンシート製造用剥離フィルムの表裏の密着によるブロッキングが発生して、グリーンシート製造用剥離フィルムロールの広範な領域にわたって色目に変化した場合、グリーンシート製造用剥離フィ

ルムを正常に巻き出すことができない場合がある。

これらの結果を表2に示す。

[0130] [表2]

表 2

	硬化性評価	スラリー塗工性評価	グリーンシート 剥離性評価	四部数評価1	四部数評価2	ハンドリング性評価	ブロッキング性評価
実施例1	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	A	A	A	A	B	A	A
実施例8	A	A	A	A	A	A	A
実施例9	A	A	A	A	A	A	A
実施例10	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	B	A	C	—	A	A	C
比較例2	B	A	C	—	A	A	C
比較例3	B	A	C	—	A	A	C
比較例4	C	A	C	—	A	A	C
比較例5	A	A	C	—	A	A	A
比較例6	B	A	C	—	A	A	C
比較例7	A	A	A	A	C	A	A
比較例8	A	A	A	A	A	C	C

[0131] 表2から明らかなように、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、スラリーの塗工性、成膜されたグリーンシートの剥離性およびグリーンシートの表裏の平滑性に優れていた。また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生することを抑制させる効果があった。また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、ロール状にする際に、ハンドリング性がよく、さらに、ロール状にした際のブロッキングが生じにくいものであった。また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、剥離剤層形成用材料の硬化性が優れており、大気雰囲気中においても剥離剤層の形成が可能であった。これに対して、比較例では満足な結果が得られなかった。

産業上の利用可能性

[0132] 本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、第1の面と第2の面とを有する基材と、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基から選択される反応性官能基を1分子中に3つ以上有する紫外線硬化性化合物(A)と、ポリオルガノシロキサン(B)と、 α -アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤(C)とを含有する剥離剤層形成用材料を、前記基材の前記第1の面側に塗布して形成された塗布層に、紫外線を照射して硬化することにより形成された剥離剤層とを有している。また、前記剥離剤層の平均厚さは、 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、前記剥離剤層の外表面の算術平均粗さ R_{a1} が 8 nm 以下であり、かつ、その最大突起高さ R_{p1} が 50 nm 以下である。また、前記基材の前記第2の面の算術平均粗さ R_{a2} が $5 \sim 40 \text{ nm}$ であり、かつ、その最大突起高さ R_{p2} は、 $60 \sim 500 \text{ nm}$ である。本発明によれば、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生するのを防止することが可能となる。また、前記グリーンシート製造用剥離フィルムは、剥離剤層の外表面の高平滑化が得られるとともに、優れた剥離性を備えることができる。したがって、本発明は産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0133] 1 グリーンシート製造用剥離フィルム

- 1 1 基材
- 1 1 1 基材の第 1 の面
- 1 1 2 基材の第 2 の面
- 1 2 剥離剤層
- 1 2 1 剥離剤層の外表面

請求の範囲

[請求項1]

グリーンシート製造用剥離フィルムであって、

第1の面と第2の面とを有する基材と、

(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基から選択される反応性官能基を1分子中に3つ以上有する紫外線硬化性化合物(A)と、ポリオルガノシロキサン(B)と、 α -アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤(C)とを含有する剥離剤層形成用材料を、前記基材の前記第1の面側に塗布して形成された塗布層に、紫外線を照射して、前記塗布層を硬化することにより形成された剥離剤層とを有し、

前記剥離剤層の平均厚さは、 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、

前記剥離剤層の外表面の算術平均粗さ R_{a1} が 8 nm 以下であり、かつ、前記外表面の最大突起高さ R_{p1} が 50 nm 以下であり、

前記基材の前記第2の面の算術平均粗さ R_{a2} が $5 \sim 40 \text{ nm}$ であり、かつ、前記第2の面の最大突起高さ R_{p2} は、 $60 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とするグリーンシート製造用剥離フィルム。

[請求項2]

前記剥離剤層形成用材料における前記ポリオルガノシロキサン(B)の固形分含有量が、 $0.5 \sim 5$ 質量%である請求項1に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

[請求項3]

前記ポリオルガノシロキサン(B)は、直鎖状または分岐状の分子鎖を有するポリオルガノシロキサンであり、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基よりなる群から選択される少なくとも1種の反応性官能基を有し、

前記反応性官能基は、前記分子鎖の末端および前記分子鎖の側鎖のいずれか一方または両方に、直接または2価の連結基を介して、前記分子鎖のケイ素原子と結合されている請求項1または2に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

[請求項4]

前記基材は、積層体であり、積層された層のうちの少なくとも一つ

の層が、帯電防止層である請求項 1～3 のいずれか一項に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

[請求項5]

グリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法であって、

第 1 の面と第 2 の面とを有する基材を準備する第 1 の工程と、

(メタ) フクリロイル基、アルケニル基およびスレイミド基から選択される反応性官能基を 1 分子中に 3 つ以上有する紫外線硬化性化合物 (A) と、ポリオルガノシロキサン (B) と、 α -アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤 (C) とを含有する剥離剤層形成用材料を調製する第 2 の工程と、

前記基材の前記第 1 の面側に前記剥離剤層形成用材料を塗布して形成された塗布層に、紫外線を照射して、前記塗布層を硬化することにより剥離剤層を形成する第 3 の工程とを有し、

前記剥離剤層の平均厚さは、 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、

前記剥離剤層の外表面の算術平均粗さ R_{a1} が 8 nm 以下であり、

かつ、前記外表面の最大突起高さ R_{p1} が 50 nm 以下であり、

前記基材の前記第 2 の面の算術平均粗さ R_{a2} が $5 \sim 40 \text{ nm}$ であ

り、かつ、前記第 2 の面の最大突起高さ R_{p2} は、 $60 \sim 500 \text{ nm}$

であることを特徴とするグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法。

[請求項6]

前記第 3 の工程において、前記紫外線の照射を大気雰囲気中で行う

請求項 5 に記載のグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法。

[請求項7]

前記剥離剤層形成用材料における前記ポリオルガノシロキサン (B

) の固形分含有量が、 $0.5 \sim 5$ 質量%である請求項 5 または 6 に記

載のグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法。

[請求項8]

前記第 2 の工程において、前記ポリオルガノシロキサン (B) は、

直鎖状または分岐状の分子鎖を有するポリオルガノシロキサンであり

、(メタ) フクリロイル基、アルケニル基およびスレイミド基よりな

る群から選択される少なくとも 1 種の反応性官能基を有し、

前記反応性官能基は、前記分子鎖の末端および前記分子鎖の側鎖のいずれか一方または両方に、直接または2価の連結基を介して、前記分子鎖のケイ素原子と結合されている請求項5ないし7のいずれか一項に記載のグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法。