明　細　書

発明の名称 ： グリーンシート製造用剥離フィルム

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に関するものである。

背景技術

[0002] 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の剥離フィルムが用いられている。

[0003] 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。グリーンシートは、このような剥離フィルム上に、セラミックス粒子とバインダー樹脂とを有機溶剤に分散、溶解させたセラミックスラリーを塗工して、それを乾燥することで製造される。また、製造されたグリーンシートは、剥離フィルムから剥離して、セラミックコンデンサの製造に用いられる。

[0004] 従来の剥離フィルムを用いたグリーンシートの製造においては、剥離フィルムの表面の凹凸がグリーンシートに転写されることで、グリーンシートの表面にピンホールが生じる等の問題があった。

[0005] そこで、剥離フィルム表面の凹凸を可能な限り抑えることで、グリーンシートに対する凹凸の影響を低減させる試みが行われてきた（例えば、特許文献１参照）。

[0006] しかしながら、近年のセラミックコンデンサの小型化、高密度化に伴って、グリーンシートのさらなる薄膜化が求められており、従来の剥離フィルムでは、その薄膜化に対応しきれなかった。すなわち、薄いグリーンシートを形成しようとすると、従来の剥離フィルムでは、剥離フィルムの表面の凹凸がグリーンシートに転写されることで生じるピンホール等の発生を防ぐことが困難であった。

[0007] また、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、グリーンシートを形成する際には、ロール状に巻かれた状態から繰り出して使用される。従来、この巻かれた剥離フィルムを繰り出す際には、剥離

フィルムの表面に静電気が発生し、発生した静電気によって埃等の異物が剥離フィルムに付着してしまうという問題があった。このため、剥離フィルムを用いてグリーンシートを製造しようとすると、この付着した異物等によって、グリーンシートにピンホールが発生してしまうという問題があった。特に、剥離フィルム表面の凹凸を小さくするほど、前記のような静電気の発生が顕著であった。

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、グリーンシートの表面にピンホールや部分的な厚みのばらつき等が発生するのを防止し、信頼性の高いグリーンシートを製造することが可能なグリーンシート製造用剥離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

[0010] このような目的は、下記（１）～（５）の本発明により達成される。

（１） グリーンシートの製造に用いられる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、

前記基材の前記第１の面に設けられた剥離剤層とを有し、

前記剥離剤層は、（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する活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）と、カーボンナノ材料（Ｃ）とを含有する剥離剤層形成用材料を、前記第１の面側に塗布して形成された塗布層に、活性エネルギー線を照射することにより形成されており、

前記剥離剤層の外表面の算術平均粗さ$Ｒａ_{1}$が８ｎｍ以下であり、かつ、前

記剥離剤層の外表面の最大突起高さRp_1が５０ｎｍ以下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） 前記剥離剤層の平均膜厚が、０．２～２μｍである（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）の固形分換算の含有量が、０．５～５質量％である（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、該分子鎖の末端および／または側鎖に、（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、前記分子鎖中のケイ素原子と結合したものである（１）ないし（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） 前記剥離剤層形成用材料における前記カーボンナノ材料（Ｃ）の固形分換算の含有量が、０．０５～１０質量％である（１）ないし（４）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。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、剥離剤層の外表面の平滑性に優れるとともに、優れた帯電防止性および剥離性を備えるグリーンシート製造用剥離フィルムを提供することができる。これにより、グリーンシート製造用剥離フィルム表面の凹凸がグリーンシートに転写するのを防止することができる。その結果、グリーンシートの表面にピンホールや部分的な厚みのばらつき等が発生するのを防止することができる。

[0016] また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、適度な導電性を有する。このため、グリーンシート製造用剥離フィルムの表面の抵抗値を下げることができる。これにより、巻き取ったグリーンシート製造用剥離フィルムを繰り出す際に、静電気が発生するのを抑制することができる。その結果、グリーンシート製造用剥離フィルムの表面に、埃等の異物が付着するのを

防ぐことができるため、セラミックスラリー塗工時にスラリーをはじいてしまうことや、製造されたグリーンシート表面にピンホールが発生することを防ぐことができる。また、グリーンシートを剥離する際に、帯電による剥離不良等が発生することを防止することができ、グリーンシートに破損やしわ等が生じるのを防ぐことができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図１は、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムの横断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

≪グリーンシート製造用剥離フィルム≫

本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、グリーンシートの製造に用いられるものである。そして、製造されたグリーンシートは、例えば、セラミックコンデンサ等の製造に用いられる。

[0019] 図１は、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムの横断面図である。なお、以下の説明では、図１中の上側を「上」、下側を「下」と言う。

[0020] 図１に示すように、グリーンシート製造用剥離フィルム１は、第１の面１１１と第２の面１１２とを有する基材１１と、基材１１の第１の面１１１上に設けられた剥離剤層１２とを有している。すなわち、グリーンシート製造用剥離フィルム１は、図１に示すように、基材１１と、剥離剤層１２とがこの順に互いに接合するように積層された二層構造をなすものである。

[0021] なお、本明細書において、グリーンシート製造用剥離フィルム１を用いてグリーンシートを製造する場合には、グリーンシートは、例えば、剥離剤層１２の外表面１２１上に溶解したセラミックスラリーを塗工することで形成される。

[0022] 本発明において、グリーンシート製造用剥離フィルム１は、基材１１と剥離剤層１２を有する。そして、グリーンシート製造用剥離フィルム１では、剥離剤層１２が、所定の反応性官能基を有する活性エネルギー線硬化性化合

物（Ａ）と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）と、カーボンナノ材料（Ｃ）とを含有する剥離剤層形成用材料を、基材１１の第１の面１１１側に塗布して、それに活性エネルギー線を照射することにより形成されており、剥離剤層１２の外表面１２１の算術平均粗さ$Ｒａ_1$が８ｎｍ以下であり、かつ、その外表面１２１の最大突起高さ$Ｒｐ_1$が５０ｎｍ以下であることを特徴とする。

[0023] このような特徴を有することにより、剥離剤層１２の外表面１２１の平滑性に優れるとともに、帯電防止性および剥離性を備えるグリーンシート製造用剥離フィルム１を得ることができる。そして、このグリーンシート製造用剥離フィルム１を用いてグリーンシートを製造すれば、グリーンシートの表面にピンホールや部分的な厚みのばらつき等が発生するのを防止することができる。

[0024] 特に、剥離剤層１２は、カーボンナノ材料（Ｃ）の作用により、適度な導電性を有している。このため、グリーンシート製造用剥離フィルム１の表面の抵抗値を下げることができる。これにより、巻き取ったグリーンシート製造用剥離フィルム１を繰り出す際に、静電気が発生するのを抑制することができる。その結果、グリーンシート製造用剥離フィルム１の表面に、埃等の異物が付着するのを防ぐことができ、付着した異物によるピンホールの発生を防止することができる。

[0025] また、剥離剤層１２は、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）の作用により、優れた剥離性を発揮する。このため、剥離剤層１２は、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）の作用による剥離性とカーボンナノ材料（Ｃ）の作用による帯電防止性との相乗効果により、グリーンシートをグリーンシート製造用剥離フィルム１から剥離する際に、グリーンシートに破損やしわ等が生じるのを防ぐことができる。

[0026] また、所定の反応性官能基を有する活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）を含む剥離剤層形成用材料は、適度な流動性と形状保持性とを有する。このため、かかる剥離剤層形成用材料で構成された剥離剤層１２を用いれば、基材１１の表面の凹凸を容易に埋め込む（相殺する）ことができる。また、埋

め込んだ状態を確実に保持することができる。その結果、剥離剤層１２の外表面１２１は、平滑性に優れたものとなる。このため、形成されたグリーンシートに、剥離剤層１２の外表面１２１の凹凸形状が転写させることで生じる、ピンホール等の発生を防止することができる。

[0027] また、かかる剥離剤層１２の外表面１２１の算術平均粗さRa_1および最大突起高さRp_1が前述したものであるため、例えば１μｍ未満の薄膜なグリーンシートを製造する場合であっても、剥離剤層１２の外表面１２１の凹凸がグリーンシートに転写するのを防ぐことができる。これにより、グリーンシートの表面にピンホール等の発生が防止された、信頼性の高いグリーンシートを得ることができる。

[0028] 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順次説明する。

[0029] ＜基材１１＞

基材１１は、グリーンシート製造用剥離フィルム１（以下、単に「剥離フィルム１」ということもある。）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。

[0030] 基材１１は、図１に示すように、第１の面１１１と第２の面１１２とを有する。

基材１１を構成する材料としては、特に限定されず、例えば、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂などのポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂やポリメチルペンテン樹脂などのポリオレフィン樹脂、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等が挙げられる。基材１１は、単層フィルムであってもよいし、同種または異種の２層以上の多層フィルムであってもよい。これらの中でも特に、ポリエステルフィルムであるのが好ましく、更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。特に、ポリエステルフィルムは、その加工時や使用時等において、埃等が発生しにくい。そのため、例えば、ポリエステルフィルムを用いて製造した剥離フィルム１を使用し

て、グリーンシートを製造する場合に、埃等によるセラミックスラリー塗工不良等を効果的に防止することができる。その結果、ピンホール等がより少ないグリーンシートを製造することができる。

[0031] また、基材１１には、前記のような材料に加え、フィラー等を含有させてもよい。フィラーとしては、シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、酸化アルミニウム等が挙げられ、これらのうち１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。このようなフィラーを含むことにより、基材１１に機械的強度を付与すると共に、基材１１の表裏面の滑り性が向上し、ブロッキングを抑制することができる。

[0032] また、基材１１は、第１の面１１１の算術平均粗さRa_0が２～８０ｎｍであるのが好ましく、第１の面１１１の算術平均粗さRa_0が、５～５０ｎｍであるのがより好ましい。これにより、後述するように、基材１１の第１の面１１１上には、第１の面１１１の凹凸を埋めて平滑化された剥離剤層１２が形成される。そのため、算術平均粗さRa_0が前記の範囲内であれば、平滑化作用が特に顕著となる。

[0033] また、第１の面１１１の算術平均粗さRa_0が前記上限値を超えると、剥離剤層形成用材料の構成材料等によっては、第１の面１１１の凹凸を十分に埋めるために、剥離剤層１２の膜厚を比較的厚くする必要が生じる場合がある。

[0034] また、第１の面１１１の最大突起高さRp_0が１０～７００ｎｍであるのが好ましく、第１の面１１１の最大突起高さRp_0が２０～５００ｎｍであるのがよりに好ましい。これにより、後述するように、基材１１の第１の面１１１上には、第１の面１１１の凹凸を埋めて平滑化された剥離剤層１２が形成されるため、最大突起高さRp_0が前記の範囲内であれば、平滑化作用が特に顕著となる。

[0035] また、基材１１は、第２の面１１２の算術平均粗さRa_2が５～４０ｎｍであるのが好ましく、第２の面１１２の算術平均粗さRa_2が１０～３０ｎｍであるのがより好ましい。また、基材１１の第２の面１１２の最大突起高さＲ

p_2は、６０～５００ｎｍであることが好ましい。これにより、剥離剤層１２の外表面１２１が高平滑である剥離フィルム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、ロール状の剥離フィルム１を繰り出す際に、巻かれた剥離フィルム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、グリーンシートに接する基材１１の第２の面１１２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、信頼性の高いグリーンシートを形成できる。

[0036] これに対して、最大突起高さRp_2が前記下限値未満であると、グリーンシート（薄膜）形成前の剥離フィルム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。そのため、剥離フィルム１の取り扱いが困難となる。また、基材１１と剥離剤層１２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Rp_2が前記上限値を超えると、グリーンシート形成後の剥離フィルム１を巻き取る際に、グリーンシートに接する基材１１の第２の面１１２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。

[0037] このように、基材１１の第２の面１１２の最大突起高さRp_2は６０～５００ｎｍであることが好ましいが、８０～４００ｎｍであるのがより好ましく、１００～３００ｎｍであるのがさらに好ましい。これにより、上述の効果がより顕著になる。

[0038] なお、本明細書では、基材１１の第１の面１１１の算術平均粗さRa_0およ

び最大突起高さＲｐ$_0$、基材１１の第２の面１１２の算術平均粗さＲａ$_2$および最大突起高さＲｐ$_2$は、ＪＩＳ　Ｂ０６０１－１９９４に準拠してミツトヨ社製表面粗さ測定機ＳＶ３０００Ｓ４（触針式）により測定して求められる値である。そして、本明細書では、特に断りのない限り、「算術平均粗さおよび最大突起高さ」とは、前記のようにして測定して得られる値のことを指す。

[0039] また、基材１１の平均膜厚は、特に限定されないが、１０～３００μｍであるのが好ましく、１５～２００μｍであるのがより好ましい。これにより、剥離フィルム１の、柔軟性を適度なものとしつつ、引裂きや破断等に対する耐性を特に優れたものとすることができる。

[0040] ＜剥離剤層１２＞

剥離剤層１２は、基材１１の第１の面１１１上に設けられている。

[0041] 剥離剤層１２は、剥離フィルム１に剥離性および帯電防止性を付与する機能を有する。

剥離剤層１２は、剥離剤層形成用材料に活性エネルギー線を照射して硬化することにより形成された層である。

[0042] また、剥離剤層１２は、剥離剤層形成用材料で構成されている。剥離剤層形成用材料は、（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する活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）と、カーボンナノ材料（Ｃ）とを含む。

[0043] かかる構成の剥離剤層１２は、適度な導電性を有する。このため、剥離剤層１２の外表面１２１の抵抗値を下げることができる。これにより、巻き取ったグリーンシート製造用剥離フィルムを繰り出す際に、静電気が発生するのを抑制することができる。その結果、剥離剤層１２の外表面１２１に異物が付着するのを防ぐことができるため、グリーンシートにピンホール等が発生するのを防ぐことできる。また、剥離剤層１２表面の帯電による、セラミックスラリーの揺らぎやハジキ等の発生を防止することができるため、より

均一な膜厚のグリーンシートを形成することができる。また、かかる構成の剥離剤層１２は、適度な導電性に加え、剥離性を有する。このため、グリーンシートを剥離する際に、帯電による剥離不良等の発生を防止することができる。その結果、グリーンシートに破損やしわ等が生じるのを防ぐことができる。

[0044] 以下、剥離剤層形成用材料の各成分について詳細に説明する。

なお、活性エネルギー線を照射する前の剥離剤層形成用材料は、室温で未硬化の状態、または、半硬化の状態で存在している。

[0045] また、かかる剥離剤層形成用材料は、基材１１の第１の面１１１上に塗布するに際し、適度な流動性を有している。したがって、かかる剥離剤層形成用材料を用いれば、基材１１の第１の面１１１の凹凸を容易に埋め込むことができ、その埋め込んだ状態を確実に保持することができる。その結果、剥離剤層１２の基材１１と反対の外表面１２１側に、基材１１の凹凸が影響するのを防ぐことができ、剥離剤層１２の外表面１２１を平滑にすることができる。

[0046] ［活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）］

活性エネルギー線硬化性化合物（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。これにより、剥離剤層１２の機械的強度をより適度にすることができる。

[0047] 活性エネルギー線硬化性化合物（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する。なお、上記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のアルケニル基が例示される。特に、かかる反応性官能基を、１分子中に２つ以上有しているのが好ましく、１分子中に３つ以上有しているのがより好ましい。これにより、剥離剤層１２は、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。また、かかる活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）は、適度な流動性と形状保持性とを有する。このため、基材１１の第１の面１１１上に、かか

る活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）を含む剥離剤層形成用材料を塗布すると、剥離剤層形成用材料により基材１１の第１の面１１１の凹凸を的確に埋め込むことができ、その埋め込んだ状態を確実に保持することができる。その結果、剥離剤層１２の外表面１２１を平滑にすることができる。

[0048] また、活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）における前記反応性官能基の含有量は、活性エネルギー線硬化性化合物（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、基材１１の第１の面１１１上に薄膜で塗布された場合においても、活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）の硬化性を特に優れたものとすることができる。

[0049] 活性エネルギー線硬化性化合物（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、基材１１の第１の面１１１上に薄膜で塗布された場合においても活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）の硬化性を特に優れたものとすることができる。

[0050] 剥離剤層形成用材料における活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）の固形分換算の含有量（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、７１～９６．３質量％であることがより好ましい。

[0051] ［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１２に剥離性を発現させる成

分である。

[0052] 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、該分子鎖の末端および／または側鎖にケイ素原子が含まれ、（メタ）アクリロイル基、ビ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、前記分子鎖中のケイ素原子と結合していることが好ましい。上記反応性官能基は、１分子中に少なくとも１個有していればよい。

[0053] また、前記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、カルボニル基およびそれらを組み合わせた２価の連結基等が挙げられる。

[0054] 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。

[0055] 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て使用することができる。

[0056] 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、活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）が活性エネルギー照射により硬化する際に、活性エネルギー線硬化性化合物（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１２の外表面１２１側に形成されるグリーンシートへ、剥離剤層１２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。

[0057] 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１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。

[0058] 前記炭化水素基としては、炭素数が１～１２が好ましく、炭素数が１～１０がより好ましい。

[0059] 前記炭化水素基としては、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。

[0060] かかる構成の反応性官能基以外の有機基としては、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とすることができる。

[0061] 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）の固形分換算の含有量は、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。

[0062] 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）の固形分換算の含有量が前記下限値未満であると、基材の種類等によっては、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換算の含有量が前記上限値を超えると、形成される剥離剤層１２の表面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の構成材料等によっては、セラミックスラリーをはじき易くなるおそれがある。

[0063] さらに、活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）の含有量を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、前記効果がさらに顕著となる。

[0064] ［カーボンナノ材料（Ｃ）］

カーボンナノ材料（Ｃ）は、剥離剤層１２に、帯電防止性を付与する機能を有する。

[0065] カーボンナノ材料（Ｃ）としては、例えば、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン等が挙げられ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも特に、カーボンナノチューブであるのが好ましい。これにより、剥

離剤層１２に、より適度な導電性を付与することができ、剥離剤層１２の外表面１２１の表面抵抗値を下げることができる。このため、剥離剤層１２の外表面１２１に異物が付着するのを防ぐことができる。その結果、剥離剤層１２上に形成されたグリーンシートにピンホールが発生するのを防ぐことが可能となる。

[0066] 特に、前述したようなカーボンナノ材料（Ｃ）の中でも、カーボンナノチューブは、高アスペクト比（長短度）を有する繊維状をなす。このため、カーボンナノチューブを、その繊維長が、剥離剤層１２の面方向に沿うように容易に配向させることができる。そのため、カーボンナノチューブを用いれば、適度な帯電性を有するとともに、より平滑な外表面１２１を有する剥離剤層１２を得ることができる。

[0067] また、カーボンナノ材料（Ｃ）の平均直径（繊維径）は、１～１０００ｎｍであるのが好ましく、３～５００ｎｍであるのがより好ましく、５～１００ｎｍであるのがさらに好ましい。

[0068] カーボンナノ材料（Ｃ）の平均長さ（繊維長）は１０ｎｍ～２００μｍであり、特に限定されないが、例えば、５０ｎｍ～１００μｍであるのが好ましく、１００ｎｍ～５０μｍであるのがより好ましい。

[0069] また、カーボンナノ材料（Ｃ）のアスペクト比は、例えば、１０～１０００であるのが好ましく、２００～５０００であるのがより好ましく、４００～２０００であるのがさらに好ましい。なお、カーボンナノ材料（Ｃ）のアスペクト比は走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製、製品名「Ｓ－４７００」）を用いて、カーボンナノチューブを観察して測定した値である。

[0070] 剥離剤層形成用材料におけるカーボンナノ材料（Ｃ）の含有量は、例えば、０．０５～１０質量％であるのが好ましく、０．１～５質量％であるのがより好ましく、０．２～１質量％であるのがさらに好ましい。カーボンナノ材料（Ｃ）の含有量が前記下限値未満の場合には、剥離剤層１２の表面抵抗率を十分に低下させることができない場合がある。カーボンナノ材料（Ｃ）

の含有量が前記上限値を超えた場合には、剥離剤層１２の強度が低下し、耐溶剤性が悪化するおそれがある。

[0071] ［光重合開始剤（Ｄ）］

剥離剤層形成用材料を硬化させるために、剥離剤層形成用材料は、光重合開始剤（Ｄ）を含んでいてもよい。特に、活性エネルギー線として紫外線を用いる場合に、光重合開始剤（Ｄ）を用いることで、剥離剤層形成用材料をより容易かつ確実に硬化させることができる。

[0072] 光重合開始剤（Ｄ）としては、特に限定されないが、例えば、α－アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤を用いることがより好ましい。このようなα－アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤は、剥離剤層形成用材料の硬化の際に酸素阻害を受けにくくする化合物である。そのため、大気雰囲気下での剥離フィルム１の製造においても、特に優れた硬化性を得ることができる。

[0073] α－アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤としては、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－モルフォリノフェニル）－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-モルホリニル)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。

[0074] 剥離剤層形成用材料における光重合開始剤（Ｄ）の固形分換算の含有量は、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。

[0075] また、このような剥離フィルム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、以下のようである。活性エネルギー

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）が塗布層の表面付近に押し上げられるからである。

[0076] また、剥離剤層形成用材料には、前途したような成分に加え、その他の成分を含んでいてもよい。例えば、増感剤、帯電防止剤、硬化剤等のその他の成分を含んでいてもよい。

[0077] 増感剤としては、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等が挙げられる。これにより、反応性をより高めることができる。

[0078] また、剥離剤層形成用材料における、前記その他の成分の固形分換算の含有量は、０～１０質量％であることが好ましい。

[0079] また、前述したように、剥離剤層１２の外表面１２１は、算術平均粗さ$Ｒａ_1$が８ｎｍ以下であり、かつ、その最大突起高さ$Ｒｐ_1$が５０ｎｍ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。

[0080] 剥離剤層１２の平均厚さは、０．２～２μｍであることが好ましく、０．３～１．５μｍであることがより好ましい。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側に成形したときに、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等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の硬化収縮により剥離フィルム１にカールが発生し易くなる。また、剥離フィルム１を巻き取ることで接した基材１１の第２の面１１２と剥離剤層１２の外表面１２１とでブロッキングが発生しやすくなる。そのため、剥離フィルム１の巻き取り不良が生じたり、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。

[0081] また、剥離剤層１２の外表面１２１の表面抵抗率は、１．０×１０^{12}Ω／□以下であるのが好ましく、１．０×１０^{11}Ω／□以下であるのがより好ましい。表面抵抗率が前記範囲内のものであると、剥離剤層１２の外表面１２１に、静電気の発生に起因する異物等の付着することを、より確実に低減させることができる。

[0082] なお、表面抵抗率とは、本明細書においては単位表面積あたりの抵抗を示す。また、表面抵抗率の単位は、本明細書においてはΩ／□を使用する。

[0083] また、表面抵抗率の測定は、ＪＩＳ　Ｋ６９１１（１９９５）に準拠して行うことができる。

[0084] ≪グリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法≫

次に、前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。

[0085] 本実施形態の剥離フィルム１の製造方法は、基材１１を準備する基材準備工程と、所定の成分を含む剥離剤層形成用材料を基材１１の第１の面１１１に塗布して、それを乾燥させることで塗布層を形成する塗布層形成工程と、塗布層に活性化エネルギー線を照射して硬化させることにより剥離剤層１２を形成する剥離剤層形成工程とを有している。

[0086] 以下、各工程について詳細に説明する。

＜基材準備工程＞

まず、基材１１を準備する。

基材１１の第１の面１１１に、酸化法などによる表面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側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。

[0087] 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。

[0088] ＜塗布層形成工程＞

本工程では、まず、剥離剤層形成用材料を準備する。

[0089] 前述したような活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）と、カーボンナノ材料（Ｃ）等の成分を含む剥離剤層形成用材料を用意する。これ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。

[0090] なお、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を用いることができる。

[0091] 次いで、基材１１の第１の面１１１上に、液状をなす剥離剤層形成用材料を塗布し、乾燥させる。これにより、塗布層を得る。

[0092] 前述したような成分を含む剥離剤層形成用材料を用いれば、基材１１の第１の面１１１の凹凸を埋めることができる。その結果、剥離剤層１２の外表面１２１を平滑にすることができる。

[0093] 剥離剤層形成用材料を塗布する方法としては、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、エアーナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ゲートロールコート法、ダイコート法等が挙げられる。

[0094] また、剥離剤層形成用材料を乾燥する方法としては、特に限定されないが、例えば、熱風乾燥炉などで乾燥する方法等が挙げられる。

[0095] また、乾燥条件としては、特に限定されない。乾燥温度は、５０～１００℃であるのが好ましく、乾燥時間は５秒間～１分間であるのが好ましい。これにより、塗布層の不本意な変質を防ぐことができるとともに、塗布層を特に効率よく形成することができる。その結果、最終的に得られる剥離フィルム１の生産性を向上させることができる。また、乾燥温度が前記範囲内の温度であると、剥離剤層形成用材料が溶剤等を含むものである場合に、乾燥時の溶剤等の蒸発を伴う、塗布層の反りやひび等の発生を特に防ぐことができ

る。

[0096] ＜剥離剤層形成工程＞

次に、塗布層形成工程に得られた塗布層に、活性化エネルギー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。

[0097] 本工程において、前記塗布層形成工程にて、基材１１の第１の面１１１の凹凸を的確に埋め込んだ塗布層を、その外表面１２１の平滑性を保持したまま硬化する。その結果、外表面１２１が十分に平滑な剥離剤層１２を得ることができる。また、剥離剤層形成用材料が、前述したような構成成分を含むことにより、適度の導電性を有する剥離剤層１２を得ることができる。

[0098] 活性エネルギー線としては、例えば、赤外線、可視光線、紫外線、Ｘ線のような電磁波、電子線、イオンビーム、中性子線およびα線のような粒子線等が挙げられる。これらの中でも、紫外線または可視光線を用いるのが好ましく、紫外線であるのがより好ましい。これにより、剥離剤層１２を、より容易かつ確実に形成することができる。

[0099] 活性化エネルギー線（紫外線または可視光線）の波長としては、特に限定されないが、例えば、２００～６００ｎｍであるのが好ましく、２５０～４５０ｎｍであるのがより好ましい。活性化エネルギー線の波長が前記範囲内のものであれば、塗布層を硬化する硬化時間を十分に短くしつつ、塗布層を均一に硬化させることができる。また、活性化エネルギー線を照射する手段としては、特に限定されず、種々の一般的手段を利用することができる。例えば光源としては、圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプなどの光源ランプを用いることができる。

[0100] また、活性化エネルギー線（紫外線または可視光線）を照射する場合には、活性化エネルギー線の照射量は、積算光量が５０～４００ｍＪ／ｃｍ^{2}であるのが好ましく、１００～３００ｍＪ／ｃｍ^{2}であるのがより好ましい。紫外線の照射量が前記範囲内の値であると、塗布層をより均一にかつ確実に硬化させることができる。

[0101] また、活性化エネルギー線を照射する時間としては、特に限定されないが

、５秒間～１分間であるのが好ましい。これにより、剥離剤層１２を特に効率よく形成することができる。その結果、最終的に得られる剥離フィルム１の生産性を向上させることができる。

[0102] 以上のような工程によれば、平滑性に優れ、帯電防止性に優れた信頼性の高い剥離フィルム１を、容易かつ確実に製造することができる。

[0103] また、このような剥離フィルム１を用いてグリーンシートを製造すれば、グリーンシートの表面にピンホール等が生じるのを防止することができる。

[0104] なお、剥離フィルム１を用いてセラミックコンデンサを製造する方法としては、例えば、剥離フィルムの剥離剤層の表面に、セラミック粉末分散スラリーを塗布、乾燥してグリーンシートを形成した後、剥離フィルムから剥離したグリーンシートを積層して積層体を得、該積層体を焼成して得られたセラミックシートに電極を形成する方法が挙げられる。このように、剥離フィルム１を用いて形成されたグリーンシートによりセラミックコンデンサを形成すれば、短絡による不具合の発生が防止された信頼性の高いセラミックコンデンサを得ることができる。

[0105] 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ない。

[0106] 例えば、上述した実施形態では、基材１１の第１の面１１１に剥離剤層１２を設けたグリーンシート製造用剥離フィルム１について説明した。しかし、グリーンシート製造用剥離フィルム１は、これに限定されず、基材１１と剥離剤層１２との間には、中間層を設けてもよい。このような中間層は、基材１１と剥離剤層１２との密着性を向上させてもよい。

[0107] 本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムの構成は、同様の機能を発揮し得る任意の構成と置換することができ、あるいは、任意の構成を付加することもできる。

[0108] 例えば、前述した本実施形態では、基材は単層構造を有するとして説明したが、これに限定されず、基材は、同種又は異種の２層以上の多層構造を有してもよい。また、剥離剤層についても同様に、単層構造を有するとして説

明したが、これに限定されず、剥離剤層についても、同種又は異種の２層以上の多層構造を有してもよい。

[0109] また、例えば、前述した実施形態では、基材の第１の面に剥離剤層を設けたグリーンシート製造用剥離フィルムについて説明した。しかし、グリーンシート製造用剥離フィルムは、これに限定されず、基材の第２の面側に剥離剤層を設けてもよい。

[0110] 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、前述した方法に限定されず、必要に応じて任意の工程が追加されてもよい。

実施例

[0111] 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が、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0112] [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：３１μｍ、第１の面の算術平均粗さ$Ｒａ_0$：２９ｎｍ、第１の面の最大突起高さ$Ｒｐ_0$：２５７ｎｍ、第２の面の算術平均粗さ$Ｒａ_2$：２９ｎｍ、第２の面の最大突起高さ$Ｒｐ_2$：２５７ｎｍ）を用意した。

[0113] 次に、活性エネルギー線硬化性化合物（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％）９４．０５質量％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、製品名「ＢＹＫ－３５００」、固形分１００質量％）０．９５質量％と、カーボンナノ材料（Ｃ）としての、多層カーボンナノチューブ（フィルジェン株式会社製、製品名「Ｆ－Ｍ－ＭＬ－１／２５」、繊維径約１０ｎｍ、アスペクト比５００～１５００）０．２４質量部と、光重合開始剤（Ｄ）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「ＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７」、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、固形分１００質量％）４．７６質量％とを、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。

[0114] 得られた剥離剤層形成用材料をバーコーターで基材の第１の面上に塗布した。剥離剤層形成用材料を８０℃で１分間乾燥させた後、紫外線を照射（積算光量：２５０ｍＪ／ｃｍ^2）して剥離剤層（厚み０．９７μｍ）を形成し、グリーンシート製造用剥離フィルムを得た。

[0115] （実施例２、３）

剥離剤層の厚さを表１に示すように変更した以外は、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。

[0116] （実施例４）

剥離剤層形成用材料における活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）およびポリオルガノシロキサン（Ｂ）の質量割合を表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0117] （実施例５、６）

活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）およびカーボンナノ材料（Ｃ）の質量割合を表１に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0118] （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：３８μｍ、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$_0$：９８ｎｍ、第２の面の算術平均粗さＲａ$_2$：１５ｎｍ、第２の面の最大突起高さＲｐ$_2$：９８ｎｍ）に変更した以外は、前記実施例１と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0119] （実施例８）

剥離剤層の厚さを表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0120] （実施例９）

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：３１μｍ

、第１の面の算術平均粗さＲａ$_0$：７ｎｍ、第１の面の最大突起高さＲｐ$_0$：４３ｎｍ、第２の面の算術平均粗さＲａ$_2$：３４ｎｍ、第２の面の最大突起高さＲｐ$_2$：２５０ｎｍ）に変更した以外は、前記実施例１と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0121] （比較例１）

剥離剤層形成用材料において活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）およびポリオルガノシロキサン（Ｂ）の質量割合を表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0122] （比較例２、３）

剥離剤層の厚さを表１に示すように変更した以外は、実施例１と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0123] （比較例４）

活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）およびカーボンナノ材料（Ｃ）の質量割合を表１に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0124] （比較例５）

剥離剤として熱硬化性シリコーン（信越化学工業社製、ＫＳ－８４７Ｈ、固形分３０質量％）を固形分として９９．７２質量％と、カーボンナノ材料（Ｃ）として多層カーボンナノチューブ（フィルジェン社製、製品名「Ｆ－Ｍ－ＭＬ－１／２５」、繊維径約１０ｎｍ、アスペクト比５００～１５００）０．２４質量％とをトルエンで希釈して希釈液を得た。この希釈液に白金触媒（信越化学工業社製、ＣＡＴ－ＰＬ－５０Ｔ、固形分２質量％）を固形分として０．０４質量％を混合し、固形分が５．０質量％の剥離剤溶液を調製した。

[0125] 得られた剥離剤溶液を、形成される剥離剤層の乾燥後の厚さが０．３μｍとなるように、実施例１と同じ基材の一方の面（第１の面）に均一に塗布した。１４０℃で１分間、剥離剤溶液を乾燥させて剥離剤層を形成し、これを剥離フィルムとした。

[0126] （比較例６、７）

剥離剤層の厚さを表１に示すように変更した以外は、比較例５と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0127] （比較例８）

剥離剤層形成用材料として、以下の材料を用いた以外は、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。

[0128] 活性エネルギー線硬化性化合物（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％）９４．０５質量％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、製品名「ＢＹＫ－３５００」、固形分１００質量％）０．９５質量％と、針状アンチモンドープ酸化錫（石原産業株式会社製、製品名「ＦＳ-１０Ｐ」、繊維径１０～２０ｎｍ、アスペクト比：２０～３０）０．２４質量部と、光重合開始剤（Ｄ）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「ＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７」、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、固形分１００質量％）４．７６質量％とを、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。

[0129] （比較例９）

剥離剤層形成用材料として、以下の材料を用いた以外は、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。

[0130] 活性エネルギー線硬化性化合物（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％）９４．０５質量％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、製品名「ＢＹＫ－３５００」、固形分１００質量％）０．９５質量％と、ルチル型針状酸化チタンをアンチモンドープ酸化錫で被覆した針状導電材（石原産業株式会社製、製品名「ＦＴ－１０００」、繊維径約１３０ｎｍ、アスペクト比：１０～２０）０．２４質

量部と、光重合開始剤（Ｄ）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「ＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７」、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、固形分１００質量%）４．７６質量%とを、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。

[0131] 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の構成等を表１にまとめて示した。

[0132] なお、表中、活性エネルギー線硬化性化合物（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%）を「Ａ」、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、製品名「ＢＹＫ－３５００」、固形分１００質量%）を「Ｂ」、カーボンナノ材料（Ｃ）としての多層カーボンナノチューブ（フィルジェン株式会社製、製品名「Ｆ－Ｍ－ＭＬ－１／２５」、繊維径約１０ｎｍ、アスペクト比５００～１．５００）を「Ｃ」、光重合開始剤（Ｄ）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「ＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７」、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、固形分１００質量%）を「Ｄ」、熱硬化性シリコーン（信越化学工業社製、ＫＳ－８４７Ｈ、固形分３０質量%）を「Ｘ１」、白金触媒（信越化学工業社製、ＣＡＴ－ＰＬ－５０Ｔ、固形分２質量%）を「Ｙ１」、針状アンチモンドープ酸化錫（石原産業株式会社製、製品名「ＦＳ-１０Ｐ」、繊維径１０～２０ｎｍ、アスペクト比：２０～３０）を「Ｚ１」、ルチル型針状酸化チタンをアンチモンドープ酸化錫で被覆した針状導電材（石原産業株式会社製、製品名「ＦＴ－１０００」、繊維径約１３０ｎｍ、アスペクト比：１０～２０）を「Ｚ２」と示した。

[0133] また、各実施例および各比較例の基材および剥離剤層の膜厚を、それぞれ、反射式膜厚計「Ｆ２０」[フィルメトリックス株式会社製]を用いて測定し

た。具体的には、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１００×１００ｍｍの大きさに裁断した。その後、膜厚を測定する側の面の反対面が吸引ステージ側となるようにグリーンシート製造用剥離フィルムを膜厚計に設置した。剥離剤層表面の１０ヵ所について膜厚を測定し、その平均値を算出した。平均値を剥離剤層の厚さとした。

[0134] また、基材の第１の面の算術平均粗さRa_0および最大突起高さRp_0、基材の第２の面の算術平均粗さRa_2および最大突起高さRp_2、剥離剤層の外表面の算術平均粗さRa_1および最大突起高さRp_1を、それぞれ、次のように測定した。まず、ガラス板に両面テープを貼付した。次に、両面テープ上に、算術平均粗さおよび最大突起を測定する面が上になるようにして、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固定した。こうして、前記算術平均粗さRa_0、Ra_2、Ra_1、前記最大突起高さRp_0、Rp_2、Rp_1を、ＪＩＳ　Ｂ０６０１－１９９４に準拠してミツトヨ社製表面粗さ測定機ＳＶ３０００Ｓ４（触針式）にて測定した。

[0135]

[表1]

表1

	基材					剥離剤層										
	第1の面の表面粗さ		第2の面の表面粗さ		膜厚	剥離剤層形成用材料							外表面の表面粗さ		膜厚	
	算術平均粗さRa_0	最大突起高さRp_0	算術平均粗さRa_2	最大突起高さRp_2		Aの含有量	Bの含有量	Cの含有量	Dの含有量	その他成分			算術平均粗さRa_1	最大突起高さRp_1		
										種類	含有量					
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[μm]	[質量%]	[質量%]	[質量%]	[質量%]		[質量%]		[nm]	[nm]	[nm]	
実施例1	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-		3	17	0.97	
実施例2	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-		5	49	0.55	
実施例3	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-		3	16	1.45	
実施例4	29	257	29	257	31	94.52	0.48	0.24	4.76	-	-		3	17	0.97	
実施例5	29	257	29	257	31	93.81	0.95	0.48	4.76	-	-		4	19	0.97	
実施例6	29	257	29	257	31	93.34	0.95	0.95	4.76	-	-		5	24	0.97	
実施例7	15	98	15	98	38	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-		3	11	0.97	
実施例8	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-		3	48	0.40	
実施例9	7	43	34	250	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-		3	9	0.97	
比較例1	29	257	29	257	31	95.00	-	0.24	4.76	-	-		4	21	0.97	
比較例2	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-		15	156	0.10	
比較例3	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-		10	69	0.25	
比較例4	29	257	29	257	31	94.29	0.95	-	4.76	-	-		3	16	0.97	
比較例5	29	257	29	257	31	-	-	0.24	-	X1+Y1	99.72+0.04		29	241	0.30	
比較例6	29	257	29	257	31	-	-	0.24	-	X1+Y1	99.72+0.04		26	219	0.60	
比較例7	29	257	29	257	31	-	-	0.24	-	X1+Y1	99.72+0.04		24	202	1.00	
比較例8	29	257	29	257	31	94.05	0.95	-	4.76	Z1	0.24		6	83	0.97	
比較例9	29	257	29	257	31	94.05	0.95	-	4.76	Z2	0.24		6	83	0.97	

[0136] ［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。

[0137] ［２．１］表面抵抗率

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１００ｍｍ×１００ｍｍに裁断し、これをサンプルとした。サンプルを２３℃、湿度５０％の条件下で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。

[0138] ［２．２］剥離剤層の硬化性評価

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、メチルエチルケトンを３ｍｌ含ませたウエス（小津産業社製，ＢＥＭＣＯＴ　ＡＰ－２）によって剥離剤層の表面を荷重１ｋｇ／ｃｍ^{2}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、以下の判断基準で剥離剤層の硬化性を評価した。

[0139] Ａ…剥離剤層の溶解、脱落がない。

Ｂ…剥離剤層の一部に溶解が見られた。

Ｃ…剥離剤層が完全に溶解し、基材から脱落した。

[0140] ［２．３］カール評価

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２００×２００ｍｍに裁断した。その後、基材がガラス板側となるように、グリーンシート製造用剥離フィルムを平坦なガラス板の上に載置した。次いで、１００×１００ｍｍのガラス板をグリーンシート製造用剥離フィルムの剥離剤層上の中央に載置した。その後、下側のガラス板の上面から剥離フィルムの各角部頂点までの高さを測定し、以下の判断基準でカールを評価した。

[0141] Ａ…各角部の高さの総和が５０ｍｍ未満である。

Ｂ…各角部の高さの総和が５０ｍｍ以上、１００ｍｍ未満である。

Ｃ…各角部の高さの総和が１００ｍｍ以上である。

[0142] ［２．４］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の幅４００ｍｍ、長さ５０００ｍをロール状に巻き上げ、剥離フィルムロールを得た。この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、剥離フィルムロールそのままの状態で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。

[0143] Ａ…グリーンシート製造用剥離フィルムをロール状に巻き上げて得られた保管前の剥離フィルムロールの外観と比較して、保管後の剥離フィルムロールの外観に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の幅方向における半分以下の領域にて、フィルム同士の密着に起因する色目の変化が見られた（ブロッキング若干有り）。

Ｃ…グリーンシート製造用剥離フィルムロールの幅方向における過半の領域にわたって、フィルム同士の密着に起因する色目の変化が見られた（ブロッキング有り）。

[0144] ［２．５］巻出し帯電量

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、剥離フィルムロールを得た。この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、５０ｍ／ｍｉｎで剥離フィルムを巻き返す際の帯電量を春日電機社製「ＫＳＤ－０１０３」を用いて測定した。帯電量は、剥離フィルムの巻出し直後１００ｍｍの箇所について、巻出し長さ５００Ｍ毎に測定した。

[0145] Ａ：帯電量が±５ｋＶ以下である。

Ｂ：帯電量が±５～１０ｋＶである。

Ｃ：帯電量が±１０ｋＶ超である。

[0146] ［２．６］スラリー塗工性評価

チタン酸バリウム粉末（ＢａＴｉＯ$_3$；堺化学工業社製，ＢＴ－０３）１００質量部、バインダーとしてのポリビニルブチラール（積水化学工業社製，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，フタル酸ジオクチル　鹿１級）４質量部に、トルエンおよびエタノールの混合液（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。

[0147] 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１μｍ、幅２５０ｍｍ、長さ１０ｍになるように、塗布して塗布層を得た。その後、乾燥機にて塗布層を８０℃で１分間乾燥させて、セラミックグリーンシートが成形されたグリーンシート製造用剥離フィルムを得た。セラミックグリーンシートが成形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を照らした。こうして、塗工したすべてのセラミックグリーンシート面を目視で観察した。以下の判断基準でスラリー塗工性を評価した。結果を表１に示す。

[0148] Ａ…セラミックグリーンシートにピンホールがなかった。

Ｂ…セラミックグリーンシートに１～５個のピンホールが発生した。

Ｃ…セラミックグリーンシートに６個以上のピンホールが発生した。

[0149] ［２．７］剥離性評価

前記[２．６]と同じ手順によりグリーンシート製造用剥離フィルムの剥離剤層表面に成形したセラミックグリーンシートを、グリーンシート製造用剥離フィルムを打ち抜かないようにして、２００ｍｍ×２００ｍｍの大きさに打ち抜いた。次いで、グリーンシート積層機のシート剥離機構を利用して、打ち抜かれたセラミックグリーンシートを、真空吸引ステージに吸着させ、グリーンシート製造用剥離フィルムから剥離した。このときのセラミックグリーンシートの剥離性を、以下の判断基準で評価した。

[0150] Ａ…セラミックグリーンシートが破れることなく、剥離剤層からスムーズに剥離でき、剥離剤層上にセラミックグリーンシートが残らなかった。

Ｂ…セラミック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剤層から剥離でき、剥離剤層上にセラミックグリーンシートが残らなかった。

Ｃ…セラミックグリーンシートが破れるか、剥離剤層から剥離できなかった。

[0151] ［２．８］剥離剤層表面の欠陥評価（凹部数評価）

ポリビニルブチラール樹脂をトルエンおよびエタノールの混合液（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に、乾燥後の厚さが１μｍ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、ポリビニルブチラール樹脂層を成形した。そして、そのポリビニルブチラール樹脂層の表面にポリエステルテープを貼付した。

[0152] 次いで、ポリエステルテープを使用して、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ール樹脂層から剥離し、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ール樹脂層の面における凹部の数を数えた。具体的には、ポリビニルブチラール樹脂層の面が、光干渉式表面形状観察装置（Ｖｅｅｃｏ社製，ＷＹＫＯ－１１００）を使用して、ＰＳＩモードにて５０倍率で観察された。ポリビニルブチラール樹脂層の面の９１．２×１１９．８μｍの範囲における表面形状画像に基づいて、凹部の数をカウントした。その凹部は、１５０ｎｍ以上の深さを有していた。凹部の数を以下の判断基準で評価し、剥離剤層表面の欠陥評価を行った。なお、前述した剥離性評価において、基準が「Ｃ」であったグリーンシート製造用剥離フィルムは、本評価を行うのに満足なグリーンシート製造用剥離フィルムでなかったため、本評価を行わなかった。

[0153] 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。

[0154] なお、上記のような凹部が存在するポリビニルブチラール樹脂層（セラミックグリーンシート）を用いてコンデンサを製造した場合、得られるコンデンサは、耐電圧低下によるショートが発生し易い。

これらの結果を表２に示す。

[0155]

[表2]

表2

	表面抵抗率[Ω/□]	剥離剤層の硬化性	カール性	ブロッキング性	巻き出し時帯電量	スラリー塗工性	グリーンシート剥離性	剥離剤層の欠陥評価
実施例1	1.0×10^{9}	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	1.0×10^{11}	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	1.0×10^{9}	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	1.0×10^{9}	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	1.0×10^{9}	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	1.0×10^{8}	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	1.0×10^{9}	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	1.0×10^{11}	A	A	A	A	A	A	A
実施例9	1.0×10^{9}	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	1.0×10^{9}	A	A	A	A	A	C	A
比較例2	1.0×10^{12}	A	A	A	A	A	B	C
比較例3	1.0×10^{9}	A	A	A	A	A	B	C
比較例4	1.0×10^{15}	A	A	A	C	A	B	A
比較例5	1.0×10^{9}	A	A	B	A	B	B	C
比較例6	1.0×10^{9}	A	A	C	B	C	C	-
比較例7	1.0×10^{9}	A	A	C	B	C	C	-
比較例8	1.0×10^{15}	A	A	A	C	A	B	C
比較例9	1.0×10^{15}	A	A	A	C	A	B	C

[0156] 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、その外表面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では、帯電量が比較的低いく、ブロッキング性にも優れていた

。また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、グリーンシートに対する剥離性に優れていた。また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムを用いて形成したグリーンシートには、ピンホールが確認されなかった。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

[0157] 本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、基材と、剥離剤層とを有し、剥離剤層は、（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する活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）と、カーボンナノ材料（Ｃ）とを含有する剥離剤層形成用材料を、第１の面に塗布して形成された塗布層に、活性エネルギー線を照射することにより形成されており、剥離剤層の外表面の算術平均粗さ$Ｒａ_1$が８ｎｍ以下であり、かつ、剥離剤層の前記外表面の最大突起高さ$Ｒｐ_1$が５０ｎｍ以下であることを特徴とする。本発明によれば、グリーンシートの表面にピンホールや部分的な厚みのばらつき等が発生するのを防止し、信頼性の高いグリーンシートを製造することが可能なグリーンシート製造用剥離フィルムを提供することができる。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

[0158] １・・・グリーンシート製造用剥離フィルム

１１・・・基材

１１１・・・基材の第１の面

１１２・・・基材の第２の面

１２・・・剥離剤層

１２１・・・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、

前記基材の前記第１の面に設けられた剥離剤層とを有し、

前記剥離剤層は、（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する活性エネルギー線硬化性化合物（Ａ）と、ポリオルガノシロキサン（Ｂ）と、カーボンナノ材料（Ｃ）とを含有する剥離剤層形成用材料を、前記第１の面に塗布して形成された塗布層に、活性エネルギー線を照射することにより形成されており、

前記剥離剤層の外表面の算術平均粗さ$Ｒａ_1$が８ｎｍ以下であり、かつ、前記剥離剤層の前記外表面の最大突起高さ$Ｒｐ_1$が５０ｎｍ以下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] 前記剥離剤層の平均膜厚が、０．２～２μｍ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）の固形分換算の含有量が、０．５～５質量％である請求項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、該分子鎖の末端および／または側鎖は、ケイ素原子を含み、（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、前記分子鎖中の前記ケイ素原子と結合したものである請求項１ないし３のいずれか１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] 前記剥離剤層形成用材料における前記カーボンナノ材料（Ｃ）の固形分換算の含有量が、０．０５～１０質量％である請求項１ないし４のいずれか１項に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。