

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。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、離型性に優れており及び汚染性が低いことを見出した。本発明者らはさらに、当該離型フィルムを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、易成型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と、前記基材層の2つの面に積層された、フッ素系樹脂から形成されている表面層と、を含む離型フィルムを提供する。

前記易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂のガラス転移温度は60℃～95℃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、5000～50000cc/m²・24hr・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1μm～10μm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、易成型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2つの面にフッ素系樹脂組成物を塗布する塗布工程と、前記塗布工程後に、前記フッ素系樹脂組成物を硬化させる硬化工程とを含む、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及び汚染性が低い離型フィルムが提供される。さらに、本発明の離型フィルムは、複数回の成形のために繰り返し

用いることができる。

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1]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] 1. 離型フィルム

[0016] 本発明の離型フィルムは、易成型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と、前記基材層の2つの面に積層された、フッ素系樹脂から形成されている表面層とを含む。本発明の離型フィルムの構造の一例を図1に示す。図1に示されるとおり、本発明の離型フィルム100は、基材層101と、その両面に積層された表面層102及び103とから構成されている。基材層101は、易成型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。

[0017] 本発明の離型フィルムは、前記基材層と当該基材層の両面に形成された前記表面層とから構成されていることによって、優れた離型性を有し、且つ、成形における金型及び／又は成形体の汚染性が低い。さらに、本発明の離型フィルムは、複数回の成形のため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。

[0018] 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、易成型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いるという構成を有する。易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂も当該オリゴマーを含むが、上記構成を採用することによって、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。

[0019] 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す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、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。

[0020] 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。

[0021] [基材層]

[0022] 本発明の離型フィルムに含まれる基材層は、易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成されている。易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂（易成型PET樹脂ともいう）は、通常のポリエチレンテレフタレート樹脂よりも優れた成形性を有するPET樹脂を言うために用いられる語である。前記基材層が前記易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂により形成されていることが、本発明の離型フィルムの低汚染性に特に寄与する。

[0023] 前記易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂のガラス転移温度は、好ましくは60℃～95℃であり、より好ましくは65℃～90℃でありうる。前記易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物が上記数値範囲内のガラス転移温度を有することが、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。

通常のポリエチレンテレフタレートは、一般的に100℃以上のガラス転移温度を有する。本発明において用いられる前記易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物のガラス転移温度は、汎用ポリエチレンテレフタレートのガラス転移温度よりも低い。

前記ガラス転移温度は、示差熱分析(DTA)により測定される。

[0024] 前記易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂は、例えば共重合ポリエチレンテレフタレート樹脂であってよい。共重合ポリエチレンテレフタレートは、例えばテレフタル酸とエチレングリコールと共重合成分とを反応させることにより得られてよく、又は、共重合成分のポリマーとポリエチレンテレフタレートとを混合及び熔融し次に分配反応をさせることにより得られてもよい。

前記共重合成分は、例えば酸成分であってよく又はアルコール成分であっ

てもよい。前記酸成分として、芳香族二塩基酸（例えばイソフタル酸、フタル酸、及びナフタレンジカルボン酸など）、脂肪族ジカルボン酸（例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、及びデカンジカルボン酸など）、及び脂環族ジカルボン酸（例えばシクロヘキサンジカルボン酸など）を挙げることができる。前記アルコール成分として、脂肪族ジオール（例えばブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、及びヘキサジオールなど）及び脂環族ジオール（例えばシクロヘキサンジメタノールなど）を挙げることができる。前記共重合成分として、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。前記酸成分は、特にはイソフタル酸及び／又はセバシン酸でありうる。

[0025] 本発明において用いられる前記易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成される基材層として、市販入手可能なものを用いてもよい。例えば、前記基材層として、テフレックス（商標）FT、テフレックス（商標）FT3、及びテフレックス（商標）FW2（いずれも帝人フィルムソリューション株式会社製）を用いることができる。また、前記基材層として、エンブレットCTK-38（ユニチカ株式会社製）が用いられてよい。

前記易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂から形成される基材層は、例えば特開平2-305827号公報、特開平3-86729号公報、又は特開平3-110124号公報に記載された方法により製造されてもよい。本発明の一つの好ましい実施態様に従い、前記基材層は、これらの公報のいずれかに記載されるように、面配向係数が好ましくは0.06~0.16、より好ましくは0.07~0.15となるように、易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂を二軸延伸したものであってよい。

[0026] 前記基材層の引張破断強度は、JIS K7127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 K7127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250%～450%であり、さらにより好ましくは300%～400%でありうる。

前記基材層を形成する易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂は、汎用のPET樹脂よりも伸張性に優れている。そのため、前記基材層は、例えば上記数値範囲内の引張破断強度及び／又は引張破断伸びを有しうる。前記基材層が上記数値範囲内の引張破断強度及び／又は引張破断伸びを有することが、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] [表面層]

[0029] 本発明の離型フィルムを構成する前記表面層は、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、より特には97質量%以下でありうる。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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に寄与しうる。当該水酸基価は、J I S K 0070に準拠する方法により測定して得られる。

[0033] 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に寄与しうる。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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-*t*-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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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 Z 8825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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] [離型フィルムの特徴]

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 本発明の離型フィルムの厚みは、例えば30μm～100μmであり、好

ましくは $35\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$ 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。

[0056] 〔離型フィルムの用途〕

[0057] 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 $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $120^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ でありうる。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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ー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。

[0061] 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。

[0062] [離型フィルムの製造方法]

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。当該製造方法は、易成型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2つの面にフッ素系樹脂組成物を塗布する塗布工程と、当該塗布工程後に、前記フッ素系樹脂組成物を硬化させる硬化工程とを含む。

塗布工程において用いられる基材層及び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。

前記塗布工程は、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。例えば、前記フッ素系樹脂組成物は、グラビアロール法、リバースロール法、オフセットグラビア法、キスコート法、リバースキスコート法、ワ

イヤーバーコート法、スプレーコート法、又は含浸法により前記基材層の2つの面に塗布されうる。これらの方法による塗布を行うための装置は、当業者により適宜選択されてよい。

当該硬化工程は、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。

[0063] 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。

[0064] (実施例1)

[0065] 基材層として、易成型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（テフレックスFT、帝人株式会社、厚み50μm、ガラス転移温度90℃）を用意した。次に、当該フィルムに塗布するための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100質量部（ゼッフルGK570、ダイキン工業株式会社、このうち65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11.47質量部（サイシリア380、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10質量部（硬化剤、スミジュールN3300、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7.79質量部（硬化剤、デュラネートAE700-100）、酢酸ブチル6.18質量部、酢酸エチル44.62質量部、及びMEK89.25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（SALD-2200、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、8.8μm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 0.31 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。

[0066] 前記フィルムの一方向の面に、前記第一フッ素系樹脂組成物を塗布し、且つ、前記フィルムの方の面に、前記第二フッ素系樹脂組成物を塗布した。これらの塗布は、キスリバース方式の塗布装置を用いて行われた。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、易成型PET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、「実施例1の離型フィルム」という）を得た。

[0067] 実施例1の離型フィルムの厚みは $70 \pm 5 \mu\text{m}$ であった。実施例1の離型フィルム中の基材層の厚みは $50 \mu\text{m} \pm 10\%$ 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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、50MPaであった。また、当該離型フィルムの

引張破断伸びを、JIS K 7127に従い175℃で測定したところ、350%であった。

[0071] (実施例2)

[0072] 基材層として、易成型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（エンブレットCTK-38、ユニチカ株式会社、厚み38μm、ガラス転移温度65℃）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℃にて60秒間加熱することによって硬化して、易成型PET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、「実施例2の離型フィルム」という）を得た。

[0073] 実施例2の離型フィルムの厚みは60±5μmであった。実施例2の離型フィルム中の基材層の厚みは38μm±10%であった。実施例2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±0.5μm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±0.5μmであった。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 実施例2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、90MPaであった。また、当該離型フィルムの引張破断伸びを、JIS K7127に従い175℃で測定したところ、350%であった。

[0077] (実施例3)

[0078] 基材層として、易成型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（テフレックスFT3、帝人株式会社、厚み25μm、ガラス転移温度70℃）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℃にて60秒間加熱することによって硬化して、易成型PET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、「実施例3の離型フィルム」という）を得た。

[0079] 実施例3の離型フィルムの厚みは49±5μmであった。実施例3の離型フィルム中の基材層の厚みは25μm±10%であった。実施例3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±0.5μm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±0.5μmであった。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 実施例3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、40MPaであった。また、当該離型フィルムの引張破断伸びを、JIS K7127に従い175℃で測定したところ、550%であった。

[0083] (比較例1)

[0084] 基材層として、通常の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ترونG2CW、帝人株式会社、厚み38μm、ガラス転移温度100℃）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℃にて60秒間加熱することによって硬化して、易成型PET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。

[0085] 比較例1の離型フィルムの厚みは60±5μmであった。比較例1の離型フィルム中の基材層の厚みは38μm±10%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±0.5μm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±0.5μmであった。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 比較例 1 の離型フィルムの引張破断強度を、JIS K 7127 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、JIS K 7127 に従い 175℃で測定したところ、350% であった。

[0089] (離型フィルムによる金型汚染)

[0090] 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 2 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。

[0091] 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 (IR T-5000 型顕微 FT-IR、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 FT-IR スペクトルが得られた。当該 FT-IR 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、PET 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。

[0092] 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 (JSM-IT100 型 SE

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中の1.2mm×0.8mm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。

[0093] 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モールド成形による成形を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中の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。

[0094] 実施例2及び3の離型フィルムについても、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モールド成形による成形を4回行った。その結果、実施例2及び3の離型フィルムのいずれについても、実施例1の離型フィルムと同様に、オリゴマーの析出は確認できなかった。

[0095] 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れるとおり、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。

[0096] また、オリゴマーの析出に関する結果及び実施例 1～3 及び比較例 1 の離型フィルムに含まれる基材層のガラス転移温度から、基材層の PET 樹脂のガラス転移温度が特定の数値範囲内（例えば 60℃～95℃）にあることで、オリゴマーの析出を防ぐことができているとも考えられる。

[0097] 実施例 1～3 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 1～3 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。

[0098] （離型フィルムのマルチショット適性）

[0099] 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 1～3 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。

[0100] 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 及び 2 の離型フィルムはそれぞれ 10 回目及び 10 回目の成形において破れた。実施例 3 の離型フィルムは、5 回目の成形において破れた。そのため、実施例 1 及び 2 の離型フィルムは、実施例 3 の離型フィルムと比べて、より多い回数の成形に使用することができる。すなわち、実施例 1 及び 2 に離型フィルムは、実施例 3 の離型フィルムよりも、優れたマルチショット適性を有する。

[0101] 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 50 MPa 及び 350% であった。実施例 2 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 90 MPa 及び 350% であった。

一方で、実施例 3 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40MPa及び550%であった。

[0102] 以上のマルチショット適性の結果並びに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を調整することによって、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。

[0103] なお、比較例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。比較例1の離型フィルムを用いてさらに複数回の成形を行ったところ、10回目の成形において破れが生じた。

[0104] 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550%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130%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。

[0105] 実施例1～3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。

[0106] 実施例1～3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いするために、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。

AA：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。

[0107] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
基材層のPET樹脂	易成型PET	易成型PET	易成型PET	通常PET
PET樹脂の ガラス転移温度(°C)	90	65	70	100
引張破断強度(MPa)	50	90	40	140
引張破断伸度(%)	350	350	550	350
オリゴマーの析出	無	無	無	有
マルチショット適性	AA	AA	A	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

[0108] (ガス透過性)

[0109] 実施例1の離型フィルムの酸素ガス透過性を、JIS K 7126-1に従い175℃で測定した。測定結果は、10000cc/m²・24hr・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、同じ方法で酸素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の酸素ガス透過性はそれぞれ、142000及び130000cc/m²・24hr・atmであった。よって、実施例1の離型フィルムは、酸素ガス透過性にも優れていることが分かる。

符号の説明

[0110] 100 離型フィルム

101 基材層

102 表面層

103 表面層

請求の範囲

- [請求項1] 易成型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と、
前記基材層の2つの面に積層された、フッ素系樹脂から形成されている表面層と、
を含む離型フィルム。
- [請求項2] 前記易成型ポリエチレンテレフタレート樹脂のガラス転移温度が60℃～95℃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、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、JIS K 7126-1に従い175℃で測定された場合に、5000～50000cc/m²・24hr・atm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、JIS K 7127に従い175℃で測定された場合に、40MPa～200MPa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、JIS K 7127に従い175℃で測定された場合に、200%～500%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] 易成型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 2 つの面にフッ素系樹脂組成物を塗布する塗布工程と、
前記塗布工程後に、前記フッ素系樹脂組成物を硬化させる硬化工程と
を含む、離型フィルムの製造方法。