

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] セラミックコンデンサーの製造において、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。グリーンシートは、このような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を有機溶媒に分散、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、グリーンシート製造用剥離フィルムから剥離して、セラミックコンデンサーの製造に用いられる。

[0004] 従来のグリーンシート製造用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、グリーンシート製造用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。その結果、このようなグリーンシートを積層して製造されたセラミックコンデンサーにおいては、短絡による不具合が発生するという問題が生じていた。かかる問題を解決するために、グリーンシート製造用剥離フィルムの表面（キャスト面）には、非常に高い平滑性が求められている。

[0005] そこで、表面が平滑なグリーンシート製造用剥離フィルムを製造する方法として、表面に微細な凹凸がある基材シート的一方の表面に、熱硬化樹脂液を塗布して、それを加熱、硬化させことにより形成された熱硬化樹脂層を設け、さらにその熱硬化樹脂層上に剥離剤を塗布して剥離剤層を形成した剥離

フィルムが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

[0006] また、近年のセラミックコンデンサーの小型化、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いる。しかしながら、従来のグリーンシート製造用剥離フィルムでは、薄いグリーンシートを製造しようとすると、グリーンシートの表面にピンホール等が生じてしまい、信頼性の高いグリーンシートを得るのが困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2 0 0 7 - 0 6 9 3 6 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 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。また、本発明の別の目的は、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生じるのを防止することができるグリーンシート製造用剥離フィルムを製造する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

[0009] このような目的は、下記（１）～（７）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、

前記基材の前記第 1 の面側に設けられた平滑化層と、

前記平滑化層の前記基材と反対の面側に設けられた剥離剤層とを有し、

前記平滑化層は、質量平均分子量が 9 5 0 以下の熱硬化性化合物を含む平滑化層形成用組成物を加熱して硬化させ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 $R a_1$ が 8 n m 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 $R p_1$ が 5 0 n m 以下であることを特

徴とするグリニッシュシート製造用剥離フィルム。

[0010] (2) 前記第1の面の算術平均粗さ R_{a2} が $10 \sim 200 \text{ nm}$ であり、かつ、前記第1の面の最大突起高さ R_{p2} が $80 \sim 1000 \text{ nm}$ である上記(1)に記載のグリニッシュシート製造用剥離フィルム。

[0011] (3) 前記平滑化層の平均膜厚が、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ である上記(1)または(2)に記載のグリニッシュシート製造用剥離フィルム。

[0012] (4) 前記熱硬化性化合物は、ビスフェノール型エポキシ化合物である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のグリニッシュシート製造用剥離フィルム。

[0013] (5) 前記平滑層は、前記基材と反対の面を有し、前記平滑化層の前記基材と反対の前記面の算術平均粗さ R_{a4} が 8 nm 以下であり、かつ、前記平滑化層の前記基材と反対の前記面の最大突起高さ R_{p4} が 50 nm 以下である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載のグリニッシュシート製造用剥離フィルム。

[0014] (6) 前記第2の面の算術平均粗さ R_{a3} が $10 \sim 200 \text{ nm}$ であり、かつ、前記第2の面の最大突起高さ R_{p3} が $80 \sim 1000 \text{ nm}$ である上記(1)ないし(5)のいずれかに記載のグリニッシュシート製造用剥離フィルム。

[0015] (7) 上記(1)ないし(6)のいずれかに記載のグリニッシュシート製造用剥離フィルムの製造方法であって、

前記第1の面と前記第2の面とを有する前記基材を準備する基材準備工程と、
前記質量平均分子量 950 以下の前記熱硬化性化合物を含む前記平滑化層形成用組成物を、前記基材の前記第1の面側に塗布することにより塗布層を形成する塗布層形成工程と、

前記塗布層を加熱して硬化させることにより、前記平滑化層を形成する平滑化層形成工程と、

前記平滑化層の前記基材と反対の前記面側に、前記剥離剤層を形成する剥離剤層形成工程とを有し、

前記剥離剤層の前記外表面の前記算術平均粗さ Ra_1 が 8 nm 以下であり、かつ、前記剥離剤層の前記外表面の前記最大突起高さ Rp_1 が 50 nm 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の製造方法。

発明の効果

[0016] 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。特に、グリーンシート製造用剥離フィルムを構成する基材として、表面粗さの比較的大きい基材を用いた場合であっても、外表面の平滑性に優れた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。このグリーンシート製造用剥離フィルムを用いれば、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生じるのを防ぐことができる。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、短絡による不具合が発生するのを防ぐことができる。また、本発明によれば、表面の平滑性に優れたグリーンシートを製造することができるグリーンシート製造用剥離フィルムを、容易かつ確実に製造することができる。

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ー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1

11と第2の面112とを有する基材11と、基材11の第1の面111上に設けられた平滑化層12と、平滑化層12の基材と反対の面121（以下、「第3の面121」ということもある。）側に設けられた剥離剤層13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、平滑化層12と剥離剤層13とがこの順に互いに接合するように積層された三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13の外表面131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13との間に平滑化層12を有する。そして、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルム1では、平滑化層12が、所定の質量平均分子量が950以下の熱硬化性化合物を含む平滑化層形成用組成物を加熱して硬化されることにより形成されており、剥離剤層13の外表面131の算術平均粗さ Ra_1 が8nm以下であり、かつ、剥離剤層13の外表面131の最大突起高さ Rp_1 が50nm以下である点に特徴を有している。

[0023] このような特徴を有することにより、剥離剤層13の外表面131の平滑性に優れ、剥離性に優れた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。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し、信頼性の高いグリーンシートを製造することができる。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、短絡による不具合が発生するのを防ぐことができる。

[0024] ところで、基材として用いられるフィルムは、多様な表面粗さを有する。安価なフィルムほど表面粗さが比較的粗い傾向がある。このような表面粗さが比較的粗い基材を用いてグリーンシート製造用剥離フィルムを形成する場合であっても、基材の表面に、前記のような特徴を有する平滑化層を設ける

ことで、基材の表面の凹凸を的確に埋め込む（相殺する）ことができる。その結果、平滑化層の基材と反対の面を平滑にすることができる。これにより、平滑化層の上に形成された剥離剤層の外表面に、基材の表面の凹凸が影響してしまうのを防ぐことができ、剥離剤層の外表面の平滑性に優れたグリーンシート製造用剥離フィルムを得ることができる。

[0025] 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。

[0026] <基材 1 1>

基材 1 1 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。

[0027] 基材 1 1 は、図 1 に示すように、第 1 の面 1 1 1 と第 2 の面 1 1 2 とを有する。

基材 1 1 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が挙げられる。基材 1 1 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、ポリエチレンテレフタレートフィルムであるのがより好ましく、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、ポリエステル樹脂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。

[0028] また、基材 1 1 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。

[0029] また、基材11は、第1の面111の算術平均粗さ R_{a2} が10～200nmであり、かつ、その最大突起高さ R_{p2} が80～1000nmであるのが好ましい。

[0030] 特に、第1の面111の算術平均粗さ R_{a2} は、15～100nmであるのがより好ましく、第1の面111の算術平均粗さ R_{a2} は、20～50nmであるのがさらに好ましい。また、第1の面111の最大突起高さ R_{p2} が90～800nmであるのがより好ましく、第1の面111の最大突起高さ R_{p2} が100～600nmであるのがさらに好ましい。

[0031] 第1の面111の算術平均粗さ R_{a2} および最大突起高さ R_{p2} が前記範囲内であると、後述する平滑化層12の膜厚が比較的薄くても、基材11の第1の面111の凹凸をより好適に埋め込むことができ、平滑化層12の基材11と反対の面121をより平滑にすることができる。その結果、平滑化層12上に形成された剥離剤層13の外表面131に、基材11の第1の面111の凹凸が影響するのをさらに好適に防ぐことができる。

[0032] また、第1の面111の算術平均粗さ R_{a2} 、および、その最大突起高さ R_{p2} が前記範囲内である基材11は、比較的安価であるうえに入手が容易である。

[0033] また、第1の面111の算術平均粗さ R_{a2} が前記上限値を超えると、平滑化層形成用組成物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ことが困難であるため、剥離剤層13の膜厚を比較的厚くする必要がある場合がある。

[0034] なお、本明細書では、基材11の第1の面111の算術平均粗さ R_{a2} および最大突起高さ R_{p2} は、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。

[0035] また、基材11は、第2の面112の算術平均粗さ Ra_3 が10～200nmであり、かつ、その最大突起高さ Rp_3 が80～1000nmであるのが好ましい。特に、第2の面112の算術平均粗さ Ra_3 が15～100nmであるのがより好ましく、第2の面112の算術平均粗さ Ra_3 が20～50nmであるのがさらに好ましい。また、第2の面112の最大突起高さ Rp_3 が90～800nmであるのがより好ましく、第2の面112の最大突起高さ Rp_3 が100～600nmであるのがさらに好ましい。

[0036] 第2の面112の算術平均粗さ Ra_3 、および、その最大突起高さ Rp_3 が前記範囲内であると、剥離フィルム1をロール状に巻き取る際に、巻きずれ等が生じるのを好適に防ぐことができる。また、剥離フィルム1をロール状に巻き取って保管した際に、ブロッキングが発生することを防止することができる。具体的には、剥離フィルム1は、必要に応じて、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り、保管することができる。この際に、第2の面112の算術平均粗さ Ra_3 、および、その最大突起高さ Rp_3 が前記範囲内であると、剥離フィルム1を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、剥離フィルム1を巻き取る際に、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を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における第2の面112の算術平均粗さ Ra_3 、および、その最大突起高さ Rp_3 が前記範囲内であると、剥離剤層13と基材11の第2の面112とが密着することで生じるブロッキングの発生をより効果的に防止することができる。そのため、ロール状の剥離フィルム1の繰り出しを、容易に行うことができる。

[0037] これに対して、第2の面112の算術平均粗さ Ra_3 が前記下限値未満であ

ると、ロール状に巻き取る際に、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 3 の外表面 1 3 1）でブロッキングが発生しやすくなるおそれがある。

[0038] また、基材 1 1 の平均膜厚は、特に限定されないが、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $15 \sim 200 \mu\text{m}$ 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。

[0039] <平滑化層 1 2>

平滑化層 1 2 は、剥離剤層 1 3 の外表面 1 3 1 に対する、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 の凹凸の影響を低減する機能を有している。

[0040] 図 1 に示すように、平滑化層 1 2 は基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 上に設けられている。

平滑化層 1 2 は、所定の熱硬化性化合物を含む平滑化層形成用組成物で構成されている。また、平滑化層 1 2 は、平滑化層形成用組成物を加熱して硬化させることにより形成される。

[0041] かかる平滑化層形成用組成物は、前述したように、質量平均分子量が 950 以下の熱硬化性化合物を含む。特に、質量平均分子量が $300 \sim 700$ の熱硬化性化合物を含むことが好ましい。これにより、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 に塗布して加熱する前の平滑化層形成用組成物の粘度を適度にすることができ、平滑化層形成用組成物は、適度な流動性を有する。このような平滑化層形成用組成物を用いて、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 側に平滑化層 1 2 を形成することで、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 の凹凸を好適に埋め込むことができる。その結果、平滑化層 1 2 の第 3 の面 1 2 1 に対して、基材 1 1 の凹凸が影響するのを防ぐことができ、平滑化層 1 2 の第 3 の面 1 2 1 を平滑にすることができる。したがって、平滑化層 1 2 上に形成された剥離剤層 1 3 の外表面 1 3 1 に対して、基材 1 1 の凹凸が影響してしまうのを防ぐことができ、剥離剤層 1 3 の外表面 1 3 1 を平滑にすることができる。

[0042] 特に、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 の表面の凹凸が比較的大きいものであつ

ても、前記のような平滑化層形成用組成物の作用、効果により、第1の面111の凹凸を好適に埋め込むことができるため、剥離剤層13の外表面131の平滑性に優れた剥離フィルム1を得ることができる。

[0043] これに対して、熱硬化性化合物の質量平均分子量が前記上限値を超えると、平滑化層形成用組成物の流動性が低下してしまい、平滑化層12が基材11の第1の面111の凹凸に沿って形成されてしまうおそれがある。その結果、平滑化層12の第3の面121は、基材11の第1の面の凹凸に追従した形状となってしまう可能性がある。

[0044] また、質量平均分子量が前記範囲内の熱硬化性化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシエステル化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、およびビスフェノールF型エポキシエステル化合物などのビスフェノール型エポキシ化合物、メラミン化合物、および尿素化合物などのアミノ化合物などの他、イソシアネート化合物、オキサゾリン化合物、ウレタン化合物、アクリル化合物、フェノール化合物、アルキド化合物、ポリエステル化合物などが挙げられる。これらの中でも特に、ビスフェノール型エポキシ化合物であるのが好ましく、ビスフェノールA型エポキシエステル化合物であるのがより好ましい。これにより、基材11の第1の面111の表面の凹凸をより容易かつ確実に埋めることができるとともに、膜厚が比較的薄い平滑化層12であっても硬化性を特に優れたものとすることができる。

[0045] また、平滑化層形成用組成物は、質量平均分子量が前記範囲内の熱硬化性化合物を含むが、必要に応じて、溶媒を含んでいてもよい。これにより、基材11の第1の面111に塗布する際の平滑化層形成用組成物の粘度を容易に調整することができる。

[0046] 溶媒としては、例えば、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルや酢酸ブチルなどの脂肪酸エステル、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトンなどのケトン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素等の有機溶媒等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせ

用いることができる。これにより、平滑化層形成用組成物の、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 に塗布して加熱する前の粘度を適度にするのが容易となる。

[0047] なお、平滑化層形成用組成物は、前述したような成分に加え、その他の成分が含まれていてもよい。その他の成分としては、触媒、染料、分散剤、帯電防止剤、硬化剤等が挙げられる。また、前記その他の成分を含む場合には、平滑化層形成用組成物中（固形分換算）における前記その他の成分の含有率は、0.1～10質量%であることが好ましい。

[0048] また、溶媒を含む平滑化層形成用組成物中における、熱硬化性化合物の含有率は、特に限定されないが、0.5～60質量%が好ましく、1～45質量%がより好ましい。これにより、平滑化層形成用組成物の粘度を適当にすることが容易となる。

[0049] また、平滑化層形成用組成物中（固形分換算）における、熱硬化性化合物の含有率は、特に限定されないが、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。これにより、平滑化層形成用組成物の硬化性を特に優れたものとすることができる。

[0050] また、平滑化層 1 2 の第 3 の面 1 2 1 の算術平均粗さ $R a_4$ が 8 nm 以下であり、かつ、その最大突起高さ $R p_4$ が 50 nm 以下であることが好ましい。特に、第 3 の面 1 2 1 の算術平均粗さ $R a_4$ が 6 nm 以下であるのが好ましい。また、第 3 の面 1 2 1 の最大突起高さ $R p_4$ が、40 nm 以下であることが好ましい。

[0051] 第 3 の面 1 2 1 の算術平均粗さ $R a_4$ および最大突起高さ $R p_4$ が前記範囲内であると、剥離剤層 1 3 の外表面 1 3 1 に対する、基材 1 1 の表面の凹凸の影響をより好適に防ぐことができる。

[0052] これに対し、第 3 の面 1 2 1 の算術平均粗さ $R a_4$ が前記下限値未満であると、平滑化層 1 2 の構成材料等によっては、剥離剤層 1 3 との密着性が低下する可能性がある。一方、第 3 の面 1 2 1 の算術平均粗さ $R a_4$ が前記上限値を超えると、剥離剤層 1 3 と平滑化層 1 2 との間に、さらに新たな平滑化層を設ける必要が生じる場合がある。

[0053] また、第3の面121の最大突起高さ R_{p4} が前記下限値未満であると、剥離剤層13との密着性を向上させるために、平滑化層12の第3の面121上に、密着性を向上させるための処理を施す必要が生じる場合がある。一方、第3の面121の最大突起高さ R_{p4} が前記上限値を超えると、剥離剤層13と平滑化層12との間に、さらに新たな平滑化層を設ける必要が生じる場合がある。

[0054] また、平滑化層12の平均膜厚は、特に限定されないが、0.2～10 μ mであるのが好ましく、0.3～5 μ mであるのがより好ましい。これにより、基材11の第1の面111の凹凸をよりの確に埋め込むことができ、剥離フィルム1の外表面の平滑性をより高くすることができる。また、平滑化層12の柔軟性を適度にすることができる。

[0055] これに対して、平滑化層12の平均膜厚が前記下限値未満であると、平滑化層形成用組成物を構成する成分等によっては、基材11の第1の面111の凹凸を十分に埋め込むために、第1の面111の表面粗さが比較的小さいものを用いる必要が生じる場合がある。また、平滑化層12の平均膜厚が前記上限値を超えると、平滑化層形成用組成物を構成する成分等によっては、平滑化層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り、剥離フィルム1の取扱性が低下する場合がある。

[0056] <剥離剤層13>

剥離剤層13は、剥離フィルム1に剥離性を付与する機能を有している。

[0057] 剥離剤層13は、図1に示すように、平滑化層12の第3の面121側に設けられている。

[0058] 剥離剤層13は、平滑化層12の第3の面121に剥離剤層形成用組成物を塗布し、それを乾燥、硬化することにより形成された層である。

かかる剥離剤層形成用組成物は、剥離剤を含むものである。

[0059] 剥離剤としては、アルキド系化合物、アクリル系化合物、シリコーン系化合物、長鎖アルキル基含有化合物、フッ素化合物等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも

、アルキド系化合物、アクリル系化合物、シリコーン系化合物、長鎖アルキル基含有化合物を用いるのが好ましい。これにより、適度な硬化性を有しつつ、グリーンシートに対する剥離性が特に優れた剥離剤層 13 を得ることができる。

[0060] アルキド系化合物としては、具体例には、長鎖アルキル変性アルキド化合物、シリコーン変性アルキド化合物等の変性物等を用いることができる。また、アルキド系化合物を用いる場合には、剥離剤層形成用組成物には、さらに架橋剤や触媒を添加してもよい。このような剥離剤層形成用組成物を加熱硬化させる方法により、架橋構造を有するアルキド系化合物を有する剥離剤層 13 を得ることができる。

[0061] また、アクリル系化合物としては、具体例には、長鎖アルキル変性アクリル化合物、シリコーン変性アクリル化合物等の変性物等を用いることができる。また、剥離剤層形成用組成物がアクリル系化合物を含む場合には、剥離剤層形成用組成物には、さらに架橋剤や触媒を添加してもよい。このような剥離剤層形成用組成物を加熱硬化させる方法により、架橋構造を有するアクリル系化合物を有する剥離剤層 13 を得ることができる。

[0062] また、シリコーン系化合物としては、具体例には、基本骨格としてジメチルポリシロキサンを有するシリコーン系化合物等を用いることができる。シリコーン系化合物としては、付加反応型、縮合反応型、紫外線硬化型、電子線硬化型等がある。付加反応型シリコーン系化合物は、反応性が高く生産性に優れる。縮合反応型シリコーン系化合物と比較すると、付加反応型シリコーン系化合物は、その製造後の剥離力の変化が小さい、硬化収縮が無い等のメリットがあるため、剥離剤層 13 を構成する剥離剤として使用することが好ましい。

[0063] 上記付加反応型シリコーン系化合物の具体例としては、該化合物の分子の末端および／または側鎖に、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基を 2 個以上備えたオルガノポリシロキサンが挙げられる。このような付加反応型シリコーン系化合物を用いる際

には、架橋剤および触媒を併用することが好ましい。

[0064] 上記架橋剤としては、例えば1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサン、具体的には、ジメチルハイドロジェンシロキシ基末端封鎖ジメチルシロキサンーメチルハイドロジェンシロキサン共重合体、トリメチルシロキシ基末端封鎖ジメチルシロキサンーメチルハイドロジェンシロキサン共重合体、トリメチルシロキシ基末端封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、ポリ（ハイドロジェンシルセスキオキサン）等が挙げられる。

[0065] また、上記触媒としては、微粒子状白金、炭素粉末担体上に吸着された微粒子状白金、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、パラジウム、ロジウム等の白金系化合物等が挙げられる。このような触媒を用いることにより、剥離剤層形成用組成物の硬化反応をより効率よく進行させることができる。

[0066] また、長鎖アルキル基含有化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール系重合体に炭素数8～30の長鎖アルキルイソシアネートを反応させて得られたポリビニルカーバメートや、ポリエチレンイミンに炭素数8～30の長鎖アルキルイソシアネートを反応させて得られたアルキル尿素誘導体などが用いられる。

[0067] また、フッ素化合物としては、具体例には、フッ素シリコン化合物、フッ素ボロン化合物等を用いることができる。

[0068] また、剥離剤層形成用組成物には、前述した剥離剤の他に、分散媒、溶媒が含まれていてもよい。分散媒および溶媒のうちの少なくとも一方を含むことにより、平滑化層12の第3の面121に塗布して乾燥させる前の、剥離剤層形成用組成物の粘度を適度にするすることができる。

[0069] 分散媒または溶媒としては、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどの脂肪酸エステル、メチルエチルケトンなどのケトン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素等の有機溶媒が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0070] なお、剥離剤層形成用組成物には、前述したような成分に加え、その他の成分が含まれていてもよい。その他の成分としては、例えば、触媒、染料、分散剤、帯電防止剤、硬化剤等が挙げられる。また、前記その他の成分を含む場合には、剥離剤層形成用組成物における前記その他の成分の含有率は、0.1～10質量%であることが好ましい。

[0071] また、前述したように、剥離剤層13の外表面131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。特に、剥離剤層13の外表面131の算術平均粗さ Ra_1 が6nm以下であるのが好ましい。また、剥離剤層13の外表面131の最大突起高さ Rp_1 が40nm以下であることが好ましい。

[0072] 剥離剤層13の外表面131の算術平均粗さ Ra_1 および最大突起高さ Rp_1 が前記範囲内であると、グリーンシートを形成する際に、外表面131の比較的高平滑な面形状がグリーンシートに転写されることにより、グリーンシートの表面にピンホール等が発生するのをより好適に防ぐことができる。その結果、表面がより高平滑なグリーンシートを得ることができる。

[0073] また、剥離剤層13は、平均膜厚が、0.01～3 μm であるのが好ましく、0.03～1 μm であるのがより好ましい。剥離剤層13の厚さが0.01 μm 未満であると、剥離剤層13を構成する材料等によっては、剥離剤層としての機能が十分に発揮されない場合がある。一方、剥離剤層13の厚さが3 μm を超えると、剥離フィルム1をロール状に巻き取った際に、ブロッキングが発生し易いために、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性が高くなる等の問題が起こる場合がある。

[0074] 〈〈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。

[0075] 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、所定の熱硬化性化合物を含む平滑化層形成用組成物を基材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、塗布層を加熱して硬化させることにより平滑化層12を形成する平滑化層形成工程と、平滑化層12の前記基材11と反対の面121側に、剥離剤層13を形成する剥離剤層形成工程とを有している。

[0076] 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としては、前述したような構成の基材11を用いることができる。

[0077] また、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側に設けられる平滑化層12との密着性を特に優れたものとすることができる。

[0078] 酸化法などによる表面処理としては、基材11の種類等に応じて適宜選択すればよい。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、オゾン処理、紫外線照射処理等が挙げられる。これらの中でも特に、平滑化層12との密着性に優れ、処理の操作が簡便である点から、コロナ放電処理を用いることがより好ましい。

[0079] ＜塗布層形成工程＞

本工程では、まず、平滑化層形成用組成物を準備する。

[0080] 平滑化層形成用組成物としては、前述したような熱硬化性化合物を単独で用いてもよい。これに加え、必要に応じて前述したような溶媒やその他の成分を混合した平滑化層形成用組成物を用いてもよい。

[0081] 次いで、基材11の第1の面111上に、液状をなす平滑化層形成用組成物を塗布する。これにより、塗布層を得る。前述したように、平滑化層形成用組成物は、適度な流動性を有するものであるため、基材11の第1の面111上に平滑化層形成用組成物を塗布して、乾燥することにより、基材11の第1の面111の凹凸を的確に埋め込み、外表面が平滑な塗布層を得るこ

とができる。

[0082] 平滑化層形成用組成物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。これらの中でも特に、グラビアコート法、バーコート法であるのがより好ましく、バーコート法であるのがさらに好ましい。これにより、目的とする厚さの塗布層を容易に形成することができる。

[0083] <平滑化層形成工程>

次に、塗布層形成工程により得られた塗布層を加熱して硬化させることにより平滑化層 12 を形成する。

[0084] 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、その外表面の平滑性を保持したまま硬化する。その結果、第 3 の面 121 が十分に平滑な平滑化層 12 を得ることができる。これにより、剥離剤層 13 の外表面 131 に対する、基材 11 の第 1 の面 111 の凹凸の影響をさらに好適に防ぐことができる。したがって、後述する剥離剤層形成工程において、剥離剤層 13 の外表面 131 の平滑性を優れたものとすることができる。

[0085] 加熱方法としては、特に限定されないが、例えば、熱風乾燥炉などで加熱する方法等が挙げられる。

[0086] また、加熱条件としては、特に限定されない。加熱温度は、80～150℃であるのが好ましく、加熱時間は5秒間～1分間であるのが好ましい。これにより、平滑化層 12 の不本意な変質を防ぐことができるとともに、平滑化層 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。また、加熱温度が前記範囲であると、平滑化層形成用組成物が溶媒等を含む場合に、加熱時の溶媒等の蒸発を伴う、平滑化層 12 の反りやひび等の発生を特に防ぐことができる。

[0087] <剥離剤層形成工程>

次に、平滑化層 1 2 の基材 1 1 と反対の面 1 2 1 側に、剥離剤層 1 3 を形成する。

[0088] 剥離剤層 1 3 を構成する剥離剤層形成用組成物として、前述したような材料を混合した組成物を用意する。

[0089] 次に、平滑化層 1 2 の基材 1 1 と反対の面 1 2 1 上に、液状をなす剥離剤層形成用組成物を塗布した後、それを乾燥、硬化することで、剥離剤層 1 3 を得る。

[0090] 乾燥方法としては、特に限定されないが、例えば、熱風乾燥炉等を用いた乾燥方法が挙げられる。

[0091] また、乾燥条件としては、特に限定されない。乾燥温度は、80～150℃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、剥離剤層 1 3 の不本意な変質を防ぐことができるとともに、剥離剤層 1 3 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。

[0092] 以上のような工程によれば、平滑性に優れ、剥離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。

[0093] 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。

[0094] なお、剥離フィルム 1 を用いてセラミックグリーンシート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。これにより、セラミックコンデンサーを得ることができる。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ーを形成すれば、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ーを得ることができる。

[0095] 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。

[0096] 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、平滑化層、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、平滑化層、剥離剤層についても、それぞれ、同種又は異種の2層以上の多層構造を有してもよい。

[0097] また、例えば、前述した実施形態では、グリーンシート製造用剥離フィルムは、基材と、平滑化層と、剥離剤層とがこの順に互いに接合するように積層された三層構造をなすとして説明したが、これに限定されず、平滑化層と、剥離剤層との間に中間層を設けてもよい。また、基材と、平滑化層との間に中間層を設けてもよい。このような中間層としては、平滑化層と、剥離剤層との密着性を向上させる層であってもよく、また、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を巻き取る際の帯電の発生をより抑制させる層であってもよい。

[0098] 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

[0099] 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。

[0100] [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： $38\mu\text{m}$ 、第1の面の算術平均粗さ Ra_2 ： 42nm 、第1の面の最大突起高さ Rp_2 ： 619nm 、第2の面の算術平均粗さ Ra_3 ： 42nm 、第2の面の最大突起高さ Rp_3 ： 619nm 〕を用意した。

[0101] 次に、熱硬化性化合物としてのビスフェノールA型エポキシエステル化合物〔日立化成ポリマー株式会社製「TA31-059D」、固形分濃度50質量%、質量平均分子量530〕100質量部と、酸触媒のp-トルエン

ルホン酸3質量部、およびトルエンと、メチルエチルケトンとを混合して固形分20質量%の平滑化層形成用組成物を得た。

[0102] 得られた平滑化層形成用組成物を、マイヤーバー#4で、基材の第1の面に塗布し、塗布層を得た。

[0103] 次に、塗布層を、130℃で1分間加熱することにより、平滑化層（厚み1.3μm）を形成した。

[0104] さらに、剥離剤としての付加反応型シリコン系化合物と架橋剤との混合物〔信越化学工業株式会社製、商品名「シリコンKS-847H」、固形分30質量%〕100質量部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〔信越化学工業株式会社製、商品名「PL-50T」〕2質量部を添加し、混合することにより固形分1.5質量%の剥離剤層形成用組成物を得た。剥離剤層形成用組成物の乾燥後の厚みが0.1μmとなるように、前記平滑化層の基材と反対の面に剥離剤層形成用組成物を均一に塗布した。その後、130℃で1分間、剥離剤層形成用組成物を乾燥させて剥離剤層を形成して、グリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0105] （実施例2）

実施例1の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを、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_2 :29nm、第1の面の最大突起高さ Rp_2 :257nm、第2の面の算術平均粗さ Ra_3 :29nm、第2の面の最大突起高さ Rp_3 :257nm〕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。

[0106] （実施例3）

実施例1の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを、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_2 :15nm、第1の面の最大突起高さ Rp_2 :98nm、第2の面の算術平均粗さ Ra_3 :15nm、第2の面の最大突起高さ Rp_3 :98nm〕に変更し、平滑化層の厚みを0.4μm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。

[0107] (実施例 4)

実施例 1 の平滑化層の厚みを $1.8 \mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 1 と同様にグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0108] (実施例 5)

実施例 1 の平滑化層の厚みを $2.3 \mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例 1 と同様に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 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： $38 \mu\text{m}$ 、第 1 の面の算術平均粗さ Ra_2 ： 42 nm 、第 1 の面の最大突起高さ Rp_2 ： 619 nm 、第 2 の面の算術平均粗さ Ra_3 ： 42 nm 、第 2 の面の最大突起高さ Rp_3 ： 619 nm 〕を用意した。

[0110] 次に、剥離剤としての付加反応型シリコン系化合物と架橋剤との混合物〔信越化学工業株式会社製、商品名「シリコン KS-847H」、固形分 30 質量％〕100 質量部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〔信越化学工業株式会社製、商品名「PL-50T」〕2 質量部を添加し、混合することにより固形分 1.5 質量％の剥離剤層形成用組成物を得た。剥離剤層形成用組成物の乾燥後の厚みが $0.1 \mu\text{m}$ となるように、前記基材の第 1 の面上に剥離剤層形成用組成物を均一に塗布した。その後、 130°C で 1 分間、剥離剤層形成用組成物を乾燥させて剥離剤層を形成して、グリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0111] (比較例 2)

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： $38 \mu\text{m}$ 、第 1 の面の算術平均粗さ Ra_2 ： 42 nm 、第 1 の面の最大突起高さ Rp_2 ： 619 nm 、第 2 の面の算術平均粗さ Ra_3 ： 42 nm 、第 2 の面の最大突起高さ Rp_3 ： 619 nm 〕を用意した。

[0112] 次に、熱硬化性化合物としてのステアシル変性アルキド化合物とメチル化メラミン化合物との混合物〔日立化成ポリマー株式会社製、商品名「テスフ

アイン 303」、固形分 20 質量%、質量平均分子量 15000] 100 質量部と、酸触媒の p-トルエンスルホン酸 3 質量部とを混合して平滑化層形成用組成物を得た。

[0113] 得られた平滑化層形成用組成物を、マイヤーバー #4 で、基材の第 1 の面に塗布し、塗布層を得た。

[0114] 次に、塗布層を、130℃で 1 分間加熱することにより、平滑化層（厚み 1.0 μm）を形成した。

[0115] さらに、剥離剤としての付加反応型シリコン系化合物と架橋剤との混合物〔信越化学工業株式会社製、商品名「シリコン KS-847H」、固形分 30 質量%〕100 質量部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〔信越化学工業株式会社製、商品名「PL-50T」〕2 質量部を添加し、混合することにより固形分 1.5 質量%の剥離剤層形成用組成物を得た。剥離剤層形成用組成物の乾燥後の厚みが 0.1 μm となるように、前記平滑化層の基材と反対の面に剥離剤層形成用組成物を均一に塗布した。その後、130℃で 1 分間、剥離剤層形成用組成物を乾燥させて剥離剤層を形成して、グリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

[0116] （比較例 3）

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：38 μm、第 1 の面の算術平均粗さ Ra_2 ：42 nm、第 1 の面の最大突起高さ Rp_2 ：619 nm、第 2 の面の算術平均粗さ Ra_3 ：42 nm、第 2 の面の最大突起高さ Rp_3 ：619 nm〕を用意した。

[0117] 次に、熱硬化性化合物としてのポリエステル化合物〔東洋紡績（株）製、商品名「バイロン 20SS」、固形分 30 質量%、質量平均分子量 3000〕80 質量部と、架橋剤としてのメチル化メラミン化合物 20 質量部と、酸触媒の p-トルエンスルホン酸 3 質量部と、トルエンと、メチルエチルケトンとを混合して固形分 20 質量%の平滑化層形成用組成物を得た。

[0118] 得られた平滑化層形成用組成物を、マイヤーバー #4 で、基材の第 1 の面に塗布し、塗布層を得た。

- [0119] 次に、塗布層を、 130°C で1分間加熱することにより、平滑化層（厚み $1.2\mu\text{m}$ ）を形成した。
- [0120] さらに、剥離剤としての付加反応型シリコン系化合物と架橋剤との混合物〔信越化学工業株式会社製、商品名「シリコンKS-847H」、固形分30質量%〕100質量部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〔信越化学工業株式会社製、商品名「PL-50T」〕2質量部を添加し、混合することにより固形分1.5質量%の剥離剤層形成用組成物を得た。剥離剤層形成用組成物の乾燥後の厚みが $0.1\mu\text{m}$ となるように、前記平滑化層の基材と反対の面に剥離剤層形成用組成物を均一に塗布した。その後、 130°C で1分間、剥離剤層形成用組成物を乾燥させて剥離剤層を形成して、グリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。
- [0121] 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。
- [0122] なお、表中、熱硬化性化合物としてのビスフェノールA型エポキシエステル化合物〔日立化成ポリマー株式会社製「TA31-059D」、固形分濃度50質量%〕を「A1」、熱硬化性化合物としてのステアリル変性アルキド化合物とメチル化メラミン化合物との混合物〔日立化成ポリマー株式会社製、商品名「テスファイン303」、固形分20質量%〕を「A2」、熱硬化性化合物としてのポリエステル化合物〔東洋紡績（株）製、商品名「バイロン20SS」、固形分30質量%〕を「A3」と示した。
- [0123] また、各実施例および各比較例の基材、平滑化層および剥離剤層の膜厚は、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〕にて測定した。
- [0124] また、基材の第1の面の算術平均粗さ Ra_2 および最大突起高さ Rp_2 、基材の第2の面の算術平均粗さ Ra_3 および最大突起高さ Rp_3 、平滑化層の第3の面の算術平均粗さ Ra_4 および最大突起高さ Rp_4 、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 は、それぞれ、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、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_2 、 Ra_3 、 Ra_4 、 Ra_1 、前記最大突起高さ Rp_2 、 Rp_3 、 Rp_4 、 Rp_1 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。

[0125]

[表1]

表 1

表 1

	基材				平滑化層						剝離剤層			
	第1の面の表面粗さ		第2の面の表面粗さ		膜厚 [μm]	平滑化層形成用組成物		第3の面の表面粗さ		膜厚 [μm]	外表面の表面粗さ		膜厚 [μm]	
	算術平均粗さRa ₂ [nm]	最大突起高さRp ₂ [nm]	算術平均粗さRa ₃ [nm]	最大突起高さRp ₃ [nm]		主成分	種類	分子量	算術平均粗さRa ₄ [nm]		最大突起高さRp ₄ [nm]	算術平均粗さRa ₁ [nm]		最大突起高さRp ₁ [nm]
実施例1	42	619	42	619	38	A1	530	7	34	1.3	7	34	0.1	
実施例2	29	257	29	257	31	A1	530	5	34	1.3	5	34	0.1	
実施例3	15	98	15	98	31	A1	530	5	36	0.4	5	36	0.1	
実施例4	42	619	42	619	38	A1	530	7	34	1.8	7	34	0.1	
実施例5	42	619	42	619	38	A1	530	7	34	2.3	7	34	0.1	
比較例1	42	619	42	619	38	—	—	—	—	—	41	615	0.1	
比較例2	42	619	42	619	38	A2	15000	29	280	1	29	278	0.1	
比較例3	42	619	42	619	38	A3	3000	36	384	1.2	36	382	0.1	

[0126] [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。

[0127] [2. 1] 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て、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：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）。

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、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。

[0129] [2. 2] 凹部数評価

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3μm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 $91.2 \times 119.8 \mu\text{m}$ 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、剥離剤層の形状が転写された 150 nm 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。

- [0130] 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。

これらの結果を表2に示す。

[0131] [表2]

表 2

	ブロッキング性評価	凹部数評価
実施例1	A	A
実施例2	A	A
実施例3	B	A
実施例4	A	A
実施例5	A	A
比較例1	A	C
比較例2	A	B
比較例3	A	C

- [0132] 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

剥離フィルムを用いて形成したグリーンシートには、粗大な凹部等はほとんど確認されなかった。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より製造したセラミックコンデンサーには、短絡等の不具合の発生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

[0133] 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、前記第1の面に設けられた平滑化層と、前記平滑化層の前記基材と反対の面側に設けられた剥離剤層とを有し、前記平滑化層は、質量平均分子量が950以下の熱硬化性化合物を含む平滑化層形成用組成物を加熱して硬化させ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、その最大突起高さ 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等が発生することを防止し、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

[0134] 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・・・平滑化層

121・・・面（第3の面）

13・・・剥離剤層

131・・・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の面側に設けられた平滑化層と、
前記平滑化層の前記基材と反対の面側に設けられた剥離剤層とを有し、
前記平滑化層は、質量平均分子量が950以下の熱硬化性化合物を含む平滑化層形成用組成物を加熱して硬化させ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 R_{a1} 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 R_{p1} 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] 前記第1の面の算術平均粗さ R_{a2} が10～200nmであり、かつ、前記第1の面の最大突起高さ R_{p2} が80～1000nm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] 前記平滑化層の平均膜厚が、0.2～10 μ m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] 前記熱硬化性化合物は、ビスフェノール型エポキシ化合物である請求項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] 前記平滑化層は、前記基材と反対の面を有し、
前記平滑化層の前記基材と反対の前記面の算術平均粗さ R_{a4} が8nm以下であり、かつ、前記平滑化層の前記基材と反対の前記面の最大突起高さ R_{p4} が50nm以下である請求項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。
- [請求項6] 前記第2の面の算術平均粗さ R_{a3} が10～200nmであり、かつ、前記第2の面の最大突起高さ R_{p3} が80～1000nmである請求項1ないし5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7]

請求項1ないし6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の製造方法であって、

前記第1の面と前記第2の面とを有する前記基材を準備する基材準備工程と、

前記質量平均分子量950以下の前記熱硬化性化合物を含む前記平滑化層形成用組成物を、前記基材の前記第1の面側に塗布することにより塗布層を形成する塗布層形成工程と、

前記塗布層を加熱して硬化させることにより、前記平滑化層を形成する平滑化層形成工程と、

前記平滑化層の前記基材と反対の前記面側に、前記剥離剤層を形成する剥離剤層形成工程とを有し、

前記剥離剤層の前記外表面の前記算術平均粗さ Ra_1 が8nm以下であり、かつ、前記剥離剤層の前記外表面の前記最大突起高さ 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の製造方法。