

明 細 書

発明の名称：樹脂シート成型用離型フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂シート成型用離型フィルムに関するものであり、更に詳しくは、超薄層の樹脂シートを成型する際に用いる離型フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ポリエステルフィルムを基材とし、その上に離型層を積層した離型フィルムは、粘着シート、カバーフィルム、高分子膜、光学レンズなどの樹脂シートを成型するための工程フィルムとして使用されている。

[0003] 前記離型フィルムは、積層セラミックコンデンサ、セラミック基板等の高い平滑性が求められるセラミックグリーンシート成型用の工程フィルムとしても使用されている。近年、積層セラミックコンデンサの小型化・大容量化に伴い、セラミックグリーンシートの厚みも薄膜化する傾向にある。セラミックグリーンシートは、離型フィルム上に、チタン酸バリウムなどのセラミック成分とバインダー樹脂を含有したスラリーを塗工し乾燥することで成型される。成型したセラミックグリーンシートに電極を印刷し離型フィルムから剥離したのち、セラミックグリーンシートを積層、プレスし、焼成、外部電極を塗布することで積層セラミックコンデンサが製造される。

[0004] ポリエステルフィルム基材の離型層表面にセラミックグリーンシートを成型する場合、離型フィルムからセラミックグリーンシートを剥離する時の剥離性が重要になってくる。剥離力が大きく、不均一であると剥離工程においてセラミックグリーンシートにダメージが加わり、シート欠陥、厚みムラなどが発生し、ピンホールの発生、シート割れなどの不具合が発生する問題がある。そのため、セラミックグリーンシートをより低く均一な力で剥離することも求められている。

[0005] 近年は、セラミックグリーンシートの薄膜化が進み、 $1.0\mu\text{m}$ 以下、より

詳しくは0.2 μm ～1.0 μm の厚みのセラミックグリーンシートが要求されるようになってきている。そのため離型フィルムに求められる剥離性に関する要求は更に高まっている。

[0006] 剥離性に優れた離型フィルムとしては、以下に記載の特許文献のものが挙げられる。例えば特許文献1では、ラジカル硬化型の樹脂を主成分に用いた離型層を有する離型フィルムが提案されている。

[0007] しかしながら特許文献1の離型フィルムは、ラジカル硬化型の樹脂を用いているため、大気中下で離型層を加工する場合、酸素阻害の影響を受けてしまい、離型層表面が硬化不良となる問題があった。離型層表面の硬化不良が発生すると、セラミックグリーンシート加工や内部電極印刷時の有機溶剤によって離型層が浸食され、剥離力の増大や剥離の均一性が損なわれるために、剥離時にセラミックグリーンシートにダメージを与えるおそれがあった。

[0008] 上記課題を解決するために、特許文献2ではカチオン硬化型樹脂を主成分に用いた離型層が提案されている。カチオン硬化型樹脂は、酸素阻害が発生しないため、大気中下で離型層を加工しても硬化不良が生じず、剥離性に優れた離型フィルムを得ることができる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2013/145864

特許文献2：国際公開第2018/079337

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献2の離型フィルムで用いるカチオン硬化型樹脂は、ラジカル硬化型樹脂と比較して反応速度が遅いため、活性エネルギー線を照射するだけでは反応は完結せず、経時で重合反応が進行する傾向がある。そのため、カチオン硬化型樹脂を用いた離型フィルムを製造する場合、基材フィルム的一方の面に離型層形成組成物を塗布し、乾燥後に活性エネルギー

線を照射して離型層形成組成物を硬化させた後、ロール状に巻取り保管した状態でカチオン重合反応が完結し、優れた剥離性が得られる離型層が形成され得る。

更に、ロール状に巻取り保管した直後は、重合反応が完結していないことがあり、離型層の表面形状に影響を及ぼす可能性がある。このため、さらに離型層の表面形状の欠点をより低減できることが望ましい。

[0011] また、カチオン硬化型樹脂は水の影響によって硬化不良が生じる傾向がある。離型フィルムを加工する時には、ロール状に離型フィルムを巻取り保管するため、離型層と基材フィルムの反離型面が接触した状態で保管される。そのため、基材フィルムの反離型面側に微量に存在していると考えられる水分の影響で、カチオン硬化型樹脂の経時反応が阻害され、離型層の硬化が不十分となるという問題があった。

[0012] このような、離型フィルムの反離型面側の影響による離型層の硬化不良の影響は、セラミックグリーンシートの薄膜化が進むにつれてより顕著となっており、より優れた剥離性を有する離型フィルムが求められている。

[0013] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、カチオン硬化型樹脂を主成分とした離型層の硬化不良の発生を抑制し、優れた剥離性を有する離型フィルムを提供することを目的とする。

[0014] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記構成を有する離型フィルムにより前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

課題を解決するための手段

[0015] 即ち、本発明は以下の構成よりなる。

[1] 基材フィルムと、基材フィルム的一方の面に設けられた離型層を有する樹脂シート成型用離型フィルムであって、

離型フィルムは、前記基材フィルムの前記離型層とは反対側の面に疎水化層を有し、

前記離型層がカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)を有する組成物の硬

化物から形成された層であり、

前記疎水化層の水接触角が 90° 以上 130° 以下であり、

前記樹脂シート成型用離型フィルムをロール状に一度巻取った後、巻出して得た離型フィルムにおいて測定した離型層の常態剥離力(I)と加熱後剥離力(II)が、

(II) / (I) = 1.00以上1.50以下である離型フィルム。

[2] 一態様において、前記巻出して得た離型フィルムにおける離型層の常態剥離力(I)が $1500\text{ mN}/50\text{ mm}$ 以下である。

[3] 一態様において、前記離型フィルムをロール状に巻取り得られた離型フィルムロールを、 $100\text{ m}/\text{分}$ で繰り出した際の帯電量が $\pm 1\text{ kV}$ 未満である。

[4] 一態様において、前記疎水化層がカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)を有する組成物の硬化物からなる層である。

[5] 一態様において、前記疎水化層の厚みが $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[6] 一態様において、前記離型層および前記疎水化層が、粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない。

[7] 一態様において、前記基材フィルムが粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の無機粒子を実質的に含まない表面層Aと粒子を含む表面層Bとを有するポリエステルフィルムであり、前記表面層A上に離型層が積層され、前記表面層B上に疎水化層が積層される。

[8] 一態様において、無機化合物を含む樹脂シート成型用離型フィルムである。

[9] 一態様において、無機化合物を含む樹脂シートは、セラミックグリーンシートである。

[10] 一態様において、厚さが、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の樹脂シート成型用離型フィルムである。

[11] 一態様において、上記セラミックグリーンシート製造用離型フィ

ルムを用いてセラミックグリーンシートを成型するセラミックグリーンシートの製造方法であって、成型されたセラミックグリーンシートが $0.2\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ の厚みを有する、セラミックグリーンシートの製造方法が提供される。

発明の効果

[0016] 本発明の樹脂シート成型用離型フィルムは、基材フィルム的一方の面に離型層を有し、基材フィルムの前記離型層とは反対側の面（反離型面）に疎水化層を設けることで、離型層の硬化阻害の発生を抑制でき、薄膜の樹脂シート、特にセラミックグリーンシートを欠陥なく剥離可能な離型フィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0018] 本発明は、基材フィルムと、基材フィルム的一方の面に設けた離型層と、基材フィルムの前記離型層とは反対側の面（反離型面）に疎水化層を有する樹脂シート成型用離型フィルムである。基材フィルムの反離型面に疎水化層を設けることで、ロール状で保管した時に離型層と疎水化層が接触することになるため、離型層の硬化不良が発生する恐れがなく、優れた剥離性を有する離型フィルムを得ることができる。

更に、離型層の硬化不良が発生することを抑制できるため、例えば、ロール状に保管する際に、離型面と接触する反離型面の凹凸の影響で離型面の平滑性が悪化することを低減できる。このため、離型フィルムの製造から使用するまでに生じ得る離型層の表面形状の欠点を、より低減できる。

[0019] 離型層は酸素阻害による硬化不良が生じる恐れのない、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を有する組成物の硬化物であることが好ましい。カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を用いることで、大気中下で離型フィルムを製造した時に、硬化阻害なく安定的に硬化を進行させることができ、優れた剥離性を有する離型フィルムを得ることができる。

[0020] 疎水化層はカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を有する組成物

の硬化物であることが好ましい。一態様において、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）は、離型層に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）と同じ組成であってもよく、異なる組成であってもよい。好ましくは、離型層に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）と同じ組成である。なお、本明細書において、同じ組成の硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を含む場合、疎水化層に用いるにあたり、適宜分子量、配合量等の調整を行ってもよい。

カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を用いることで、ロール状態で保管した時に接触する離型層との帯電列が近づき、帯電が抑制されるため、剥離帯電がなく低い力で欠陥なくセラミックグリーンシートを剥離することができる。また、反離型面が疎水化されるため、ロール状態で保管した時に、反離型面の水分の影響を抑えることができ、離型層の硬化不良を防ぐこともできる。

硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の詳細は、後述する。

[0021]（ポリエステルフィルム）

本発明における基材フィルム（以下、基材と記載することがある）として用いるポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、特に限定されず、離型フィルム用基材として通常一般に使用されているポリエステルのフィルム成形したものを使用することが出来る。好ましくは、芳香族二塩基酸成分とジオール成分からなる結晶性の線状飽和ポリエステルであり、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート又はこれらの樹脂の構成成分を主成分とする共重合体がさらに好適である。とりわけ、ポリエチレンテレフタレートから形成されたポリエステルフィルムが特に好適である。ポリエチレンテレフタレートは、エチレンテレフタレートの繰返し単位が好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上であり、他のジカルボン酸成分、ジオール成分が少量共重合されていてもよい。例えば、コストの点から、テレフタル酸とエチレングリコールのみから製造された

ものが好ましい。また、本発明の離型フィルムの効果を阻害しない範囲内で、公知の添加剤、例えば、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、結晶化剤などを添加してもよい。ポリエステルフィルムは双方向の弾性率の高さ等の理由から二軸配向ポリエステルフィルムであることが好ましい。

[0022] 上記ポリエステルフィルムの固有粘度は $0.50 \sim 0.70 \text{ dl/g}$ が好ましく、 $0.52 \sim 0.62 \text{ dl/g}$ がより好ましい。固有粘度が 0.50 dl/g 以上の場合、延伸工程で破断が多く発生することがなく好ましい。逆に、 0.70 dl/g 以下の場合、所定の製品幅に裁断するときの裁断性が良く、寸法不良が発生しないので好ましい。また、原料ペレットは十分に真空乾燥することが好ましい。

なお、本明細書において、単に「ポリエステルフィルム」と記載する場合、表面層Aと表面層Bを有する（積層した）ポリエステルフィルムを意味する。

[0023] 本発明におけるポリエステルフィルムの製造方法は特に限定されず、従来一般に用いられている方法を用いることが出来る。例えば、前記ポリエステルを押出機にて溶融して、フィルム状に押出し、回転冷却ドラムにて冷却することにより未延伸フィルムを得て、該未延伸フィルムを二軸延伸することにより得ることが出来る。二軸延伸フィルムは、縦方向あるいは横方向の一軸延伸フィルムを横方向または縦方向に逐次二軸延伸する方法、或いは未延伸フィルムを縦方向と横方向に同時二軸延伸する方法で得ることが出来る。

[0024] 本発明において、ポリエステルフィルム延伸時の延伸温度はポリエステルの二次転移点（ T_g ）以上とすることが好ましい。縦、横おのこの方向に1～8倍、特に2～6倍の延伸をすることが好ましい。

[0025] 上記ポリエステルフィルムは、厚みが $12 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $15 \sim 38 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは、 $19 \sim 33 \mu\text{m}$ である。フィルムの厚みが $12 \mu\text{m}$ 以上であれば、フィルム生産時や加工工程、成型の時に、熱により変形するおそれがなく好ましい。一方、フィルムの厚みが $50 \mu\text{m}$ 以下であれば、使用後に廃棄するフィルムの量が極度

に多くならず、環境負荷を小さくする上で好ましい。

[0026] 上記ポリエステルフィルム基材は、単層であっても2層以上の多層であっても構わない。例えば、基材フィルムは、粒径1.0 μm 以上の粒子を実質的に含まない表面層Aと、粒子を含む表面層Bとを有するポリエステルフィルムであってもよい。好ましくは、表面層Aは、粒径1.0 μm 以上の無機粒子を実質的に含まない。

この態様において、表面層Aに、粒径1.0 μm 未満1 nm以上の粒子は存在してもよい。表面層Aが、粒径1.0 μm 以上の粒子、例えば無機粒子を実質的に含まないことにより、樹脂シートに基材中の粒子形状が転写して不具合が生じることを低減できる。

一態様において、表面層Aは、粒径1.0 μm 未満の粒子についても含有しないことで、樹脂シートに基材中の粒子形状が転写して不具合が生じることを、より効果的に抑制できる。

一態様において、上記ポリエステルフィルム基材は、少なくとも片面には実質的に無機粒子を含まない表面層Aを有する積層フィルムであることが好ましい。これにより、更に効果的に、樹脂シートに基材中の粒子形状が転写して不具合が生じることを抑制できる。

例えば、粒径1.0 μm 未満の粒子を実質的に含有しない表面層Aは、粒径1.0 μm 以上の粒子についても実質的に含まない態様が好ましい。

[0027] ここで、本発明において、「粒子を実質的に含有しない」とは、例えば、1.0 μm 未満の無機粒子の場合、ケイ光X線分析で無機元素を定量した場合に50 ppm以下、好ましくは10 ppm以下、最も好ましくは検出限界以下となる含有量を意味する。これは積極的に粒子をフィルム中に添加させなくても、外来異物由来のコンタミ成分や、原料樹脂あるいはフィルムの製造工程におけるラインや装置に付着した汚れが剥離して、フィルム中に混入する場合があるためである。また、「粒径1.0 μm 以上の粒子を実質的に含まない」とは、積極的に粒径1.0 μm 以上の粒子を含まないことを意味する。

2層以上の多層構成からなる積層ポリエステルフィルムの場合は、実質的に無機粒子を含有しない表面層Aの反対面には、無機粒子などを含有することができる表面層Bを有することが好ましい。

積層構成としては、離型層を塗布する側の層をA層、その反対面の層をB層、これら以外の芯層をC層とすると、厚み方向の層構成は離型層／A／B、あるいは離型層／A／C／B等の積層構造が挙げられる。当然ながらC層は複数の層構成であっても構わない。また、表面層Bには無機粒子を含まないこともできる。その場合、フィルムをロール状に巻き取るための滑り性付与するため、表面層B上には少なくとも無機粒子とバインダーを含んだコート層を設けることが好ましい。

[0028] 本発明におけるポリエステルフィルム基材において、離型層を塗布する面の反対面を形成する表面層Bは、フィルムの滑り性や空気の抜けやすさの観点から、無機粒子を含有することが好ましく、特にシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を用いることが好ましい。含有される無機粒子含有量は、表面層B中に無機粒子の合計で5000～15000ppm含有することが好ましい。

このとき、表面層Bのフィルムの領域表面平均粗さ（Sa）は、1～40nmの範囲であることが好ましい。より好ましくは、5～35nmの範囲である。シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が5000ppm以上、Saが1nm以上の場合には、フィルムをロール状に巻き上げるときに、空気を均一に逃がすことができ、巻き姿が良好で平面性良好により、超薄層セラミックグリーンシートの製造に好適なものとなる。また、シリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子の合計が15000ppm以下、Saが40nm以下の場合には、滑剤の凝集が生じにくく、粗大突起ができないため、超薄層のセラミックグリーンシート製造時に品質が安定し好ましい。

[0029] 上記B層に含有する粒子としては、シリカ及び／又は炭酸カルシウム以外に不活性な無機粒子及び／又は耐熱性有機粒子なども用いることができるが、透明性やコストの観点からシリカ粒子及び／又は炭酸カルシウム粒子を用

いることがより好ましい。また、他に使用できる無機粒子としては、アルミナ-シリカ複合酸化物粒子、ヒドロキシアパタイト粒子などが挙げられる。また、耐熱性有機粒子としては、架橋ポリアクリル系粒子、架橋ポリスチレン粒子、ベンゾグアナミン系粒子などが挙げられる。またシリカ粒子を用いる場合、多孔質のコロイダルシリカが好ましく、炭酸カルシウム粒子を用いる場合は、ポリアクリル酸系の高分子化合物で表面処理を施した軽質炭酸カルシウムが、滑剤の脱落防止の観点から好ましい。

[0030] 上記表面層Bに添加する無機粒子の平均粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。無機粒子の平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、離型フィルムの滑り性が良好であり好ましい。また、平均粒子径が $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であれば、離型層表面の平滑性に悪影響を与える恐れがないため、セラミックグリーンシートにピンホールが発生するおそれがなく好ましい。

[0031] 上記離型層を設ける側の層である表面層Aには、ピンホール低減の観点から、滑剤などの無機粒子の混入を防ぐため、再生原料などを使用しないことが好ましい。

[0032] 上記離型層を設ける側の層である表面層Aの厚み比率は、基材フィルムの全層厚みの20%以上50%以下であることが好ましい。20%以上であれば、表面層Bなどに含まれる粒子の影響をフィルム内部から受けづらく、領域表面平均粗さ S_a が上記の範囲を満足することが容易であり好ましい。基材フィルムの全層の厚みの50%以下であると、表面層Bにおける再生原料の使用比率を増やすことができ、環境負荷が小さく好ましい。

[0033] また、経済性の観点から上記表面層A以外の層（表面層Bもしくは前述の中間層C）には、50～90質量%のフィルム屑やペットボトルの再生原料を使用することができる。この場合でも、B層に含まれる滑剤の種類や量、粒径ならびに領域表面平均粗さ（ S_a ）は、上記の範囲を満足することが好ましい。

[0034] また、後に塗布する離型層などの密着性を向上させたり、帯電を防止する

などのために表面層 A 及び／または表面層 B の表面に製膜工程内の延伸前または一軸延伸後のフィルムにコート層を設けてもよく、コロナ処理などを施すこともできる。

[0035] (離型層)

本発明において、離型層は基材フィルム的一方の面に形成される。実質的に無機粒子を含有しない表面層 A を有する基材フィルムを用いる場合には、表面層 A 上に離型層を形成することが好ましい。実質的に無機粒子を含有しない表面層 A 上に離型層を設けることで、平滑性に優れた離型層表面を実現でき、離型層上に設ける樹脂シートの変形、欠陥を抑制できるため好ましい。

[0036] 離型層はカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を含む組成物の硬化物である離型層である。離型層がこのような特徴を有することで、酸素阻害による硬化不良を抑制でき、離型層の高い架橋を奏することができる。このような効果を奏する本発明は、例えば、離型層表面の耐溶剤性を向上させることができる。離型層表面の耐溶剤性が向上することで、セラミックグリーンシートの成型時、内部電極の印刷時に使用する有機溶媒によって離型層が侵食されることを抑制でき、高い剥離性を有することができる。

また、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサンは活性エネルギー線で硬化が進行するため、硬化反応に 130℃ 以上の高い熱を必要としない。そのため、加工時の熱によって離型フィルムの平面性が損なわれることを抑制できる。その結果、樹脂シート成型用離型フィルムへの異物の混入や離型層のキズの発生を抑制でき、セラミックグリーンシート等の被離型体に対して、異物、キズの転写によるシートダメージの発生を抑制できる。

[0037] 本発明の離型フィルムにおける離型層の常態剥離力 (I) と加熱後剥離力 (II) は、

(II) / (I) = 1.00 以上 1.50 以下である離型フィルムである。

本発明に係る離型層の常態剥離力 (I) と加熱後剥離力 (II) の比が所定の条件を有することで、例えば、離型層の硬化度を評価することができる。

離型フィルムは、セラミックグリーンシートに代表される樹脂シートを離型フィルム上に成型する時や、剥離する時には熱がかけられることがある。

本発明における常態剥離力(I)と加熱後剥離力(II)が所定の範囲内であることで、加熱前後で安定したセラミックグリーンシートの保持と剥離性を示すことができる。

例えば、特定の理論に限定して解釈すべきではないが、常態剥離力(I)と加熱後剥離力(II)の差がない、あるいは、本発明の範囲内であれば、安定的な剥離性を示すことができる。常態剥離力(I)と加熱後剥離力(II)の比、(II)/(I)が1.00以上1.50以下であり、1.00以上1.45以下であることがより好ましい。例えば、1.00以上1.40以下であってもよい。例えば、1.05以上であってもよく、1.10以上であってもよい。

常態剥離力(I)と加熱後剥離力(II)の比(II)/(I)が1.50以下であれば、離型層の硬化が十分進行し、未反応物が少ないことを意味し、セラミックグリーンシート等の樹脂シートに対する優れた剥離性を有するため好ましい。一般的に、常態剥離力よりも加熱後剥離力が高く出るため、1.00以上であることが好ましい。詳細な評価方法については後述する。

本発明においては、樹脂シート成型用離型フィルムをロール状に一度巻取った後、巻出して得た離型フィルムにおいて測定した離型層の常態剥離力(I)と加熱後剥離力(II)を測定することで、経時で進行する離型層の重合反応の進行度を間接的に評価することができる。また、ロール状態で保管したことで生じる離型層の平面性の影響も考慮した剥離力を評価できる。

疎水化層を設けた後、ロール状で保管することで離型層の反応をより進行させることができ、剥離力が安定し、優れた表面形状を保持した状態の離型層を得ることができ、加熱後の剥離力にも優れた離型フィルムが得られる。

[0038] また、常態剥離力(I)と加熱後剥離力(II)の比(II)/(I)が1.50以下1.00以上であることで、ロール状に巻取り保管した場合において、従来の離型フィルムよりも更に良好に、離型層の表面形状への影響を少なくで

き、高い平滑性を保持できる。また、離型層の硬化が十分に進行していることを意味するため、ロール状態でブロッキングが発生しづらく、巻き出し帯電量を抑制することもできる。

[0039] 例えば、離型層は、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない。この態様において、離型層に、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満 $1\ \text{nm}$ 以上の粒子は存在してもよい。離型層が、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の無機粒子を実質的に含まないことにより、高い平滑性が要求される超薄膜の樹脂シート、例えば、セラミックグリーンシートに対するピンホールの発生を抑制でき、均一な膜厚の樹脂シートを形成できる。

一態様において、離型層は、高い平滑性を有することが好ましいため、実質的に無機粒子を含まない、具体的には粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満の粒子を実質的に含有しない表面層 A、好ましくは粒子を実質的に含有しない表面層 A を有する基材フィルムの上に、本発明に係る離型層を設けることが好ましい。

例えば、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 未満の粒子を実質的に含有しない離型層は、粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の粒子についても実質的に含まない態様が好ましい。

無機粒子を実質的に含まない表面層 A に離型層を設ける場合、離型層の領域表面粗さ S_a は、 $7\ \text{nm}$ 以下であり、かつ、最大突起高さは $50\ \text{nm}$ 以下である。

離型層がこのような特徴を有することで、高い平滑性が要求される超薄膜の樹脂シート、例えば、セラミックグリーンシートに対するピンホールの発生を抑制でき、均一な膜厚の樹脂シートを形成できる。

[0040] 離型層の領域表面平均粗さ (S_a) は、 $7\ \text{nm}$ 以下であり、かつ、最大突起高さ (S_p) が $50\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。離型層を形成させたフィルム表面は、その上で塗布・成型するセラミックグリーンシートに欠陥を発生させないために、上記領域表面平均粗さと最大突起高さを有する。領域表面粗さが $7\ \text{nm}$ 以下、且つ、最大突起高さが $50\ \text{nm}$ 以下であれば、セラミックグリーンシート形成時に、ピンホールなどの欠点を発生がなく、歩留まりが良好で好ましい。

更に、本発明の離型フィルムは、本発明に係る離型層と、疎水化層とを有することで、樹脂シートに対する優れた剥離性を有し、その上、樹脂シートを巻取り保管する際に、ピンホール、シワ及びズレの発生を抑制できる。加えて、本発明は、巻き出し帯電が高くなることを抑制できる。このように、本発明の離型フィルムは、高い平滑性と優れた剥離性により樹脂シートを良好に製造できるだけでなく、フィルムの巻取時及び搬送時のハンドリング性を向上させることができ、巻き出し帯電を抑制することにより異物混入を低減できる。

[0041] 一態様において、離型層の領域表面平均粗さ（ S_a ）は、5 nm以下であり、かつ、最大突起高さ（ S_p ）が30 nm以下である。最大突起高さが低いほど好ましい。領域表面平均粗さ（ S_a ）は小さいほど好ましく、0.1 nm以上であってもよく、0.3 nm以上であってもよい。また、領域表面平均粗さ（ S_a ）は3 nm以下であってもよく、例えば、2 nm未満であってもよい。

最大突起高さ（ S_p ）も小さいほど好ましく、1 nm以上であってもよく、3 nm以上であってもよい。また、最大突起高さ（ S_p ）は25 nm以下であってもよく、20 nm以下であってもよい。

[0042] 離型層は少なくともカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を含む組成物の硬化物であることが好ましい。本願発明において、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とは、カチオン硬化性官能基を有するポリジメチルシロキサンを指す。カチオン硬化性官能基とは、カチオン硬化性を示す反応性官能基であり、具体的には、ビニルエーテル基、オキセタニル基、エポキシ基、脂環式エポキシ基が例として挙げられる。なかでも、オキセタニル基、エポキシ基、脂環式エポキシ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有していることが反応性の観点から好ましく、脂環式エポキシ基であることが最も好ましい。このような官能基を有することで、カチオン硬化反応によって架橋構造が形成され、耐溶剤性に優れ、優れた剥離性を有する離型層となるため好ましい。

- [0043] カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)の粘度は100mPa・s以上10000mPa・s以下であることが好ましく、100mPa・s以上5000mPa・s以下であることがより好ましく、100mPa・s以上1000mPa・s以下であることが更に好ましい。100mPa・s以上であるとロール状態で保管後の未反応成分量が少なくなり、十分に硬化した離型層が得られるため好ましい。10000mPa・s以下であると、離型層形成組成物中に含まれる有機溶媒に溶解性を示し、均一に塗布することができるため好ましい。なお、本発明における粘度は25℃雰囲気下で測定した値である。
- [0044] カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)が有するカチオン硬化性官能基の数は、1つ以上であればよい。例えば、カチオン硬化性官能基を2つ以上で有することで、カチオン硬化反応がより進行しやすくなり、架橋密度の高い離型層となるため好ましい。カチオン硬化性官能基の導入位置は特に制限されず、ポリジメチルシロキサンの側鎖や末端に有しているものが一般的である。ポリジメチルシロキサンの構造は、直鎖構造でも分岐構造でも良く、カチオン硬化性官能基以外の官能基を有していても問題なく使用することができる。
- [0045] カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)は、市販のものを好適に使用することができる。例としては、荒川化学工業社製のシリコリース（登録商標）UV POLY200、UV POLY201、UV POLY215、UV RCA200、UV RCA251、信越化学工業社製のX-62-7622、X-62-7629、X-62-7660、KF-101、KF-105、X-22-343、X-22-169AS、X-22-169B、X-22-163、X-22-173BX、X-22-173DX、X-22-9002、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のUV9440E、UV9430などが挙げられる。
- [0046] 本発明の離型層形成組成物には、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)に加えて、他の樹脂を含有させることもできる。無機粒子を実質的に含有していない基材フィルムの表面層A上に離型層を設ける場合には、カチオ

ン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を主成分として硬化させた離型層が好ましい。この場合、離型層の膜厚が薄くても、極めて高い平滑を有する離型層とすることができるため好ましい。また、離型層の膜厚が薄いため、硬化反応が進行しやすく、より高速で加工することができ、経済的に離型層を得ることができる。

[0047] カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を主成分とする組成物を硬化させた離型層の場合、離型層の膜厚は0.001 μm 以上、0.050 μm 未満であることが好ましい。0.001 μm 以上であると、離型性に優れるため好ましい。0.050 μm 未満であると、離型層形成組成物の凝集を防ぐことができ、平滑な離型層となり好ましい。

なお、本発明において、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を主成分とする場合、離型層の樹脂固形分100質量部に対して、組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を少なくとも50質量部、例えば、50質量部超、好ましくは70質量部以上、例えば、80質量部以上含み、一態様においては、90質量部以上含む。また、実質的に、離型層の樹脂固形分の全体に、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）が含まれる態様であってもよい。

[0048] 本発明の離型層形成組成物には、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）に加えて、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）を含有することもできる。この時（b）は（a）とは異なる樹脂であり、樹脂（b）は、ポリジメチルシロキサン構造を有さないものである。

[0049] 一態様において、離型層形成組成物は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）に加えて、更に、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）を含有する。シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）の例としては、カチオン硬化性官能基を分子内に2個以上有し、シリコーン骨格を有さないポリマー、モノマーが挙げられる。なかでも2個以上のエポキシ基、または脂環式エポキシ基を有する樹脂が好ましく、2個以上の脂環式エポキシ基を有することがより好ましい。例えば、脂環式エポキシ基の数

は、6個以下であってもよい。

脂環式エポキシ基を2個以上有することで、カチオン硬化反応によって架橋反応が進行し、耐溶剤性に優れる離型層となる。また、同時に離型層に含まれるポリジメチルシロキサン（a）とも架橋反応が進行するため、剥離性に優れ、かつポリジメチルシロキサン（a）のセラミックグリーンシートへの移行も抑えられるため好ましい。

[0050] 一態様において、離型層形成組成物は、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化性樹脂（b）と、ポリジメチルシロキサン（a）とを共に含むので、高い平滑性を有する離型層を実現できる。樹脂（b）を含有する離型層とすることで、基材フィルムに存在する微細な凹凸や極微細な異物、オリゴマー由来の突起などを埋めることができ、超平滑な離型層となる。また、活性エネルギー線によって硬化反応が進行するため、高い平滑性を有する離型層となる。特定の理論に限定して解釈すべきではないが、離型層加工時の離型層形成組成物中の乾燥工程において、均一に（b）および（a）がレベリングし、平面性が高まったあとに硬化が進行すると推測でき、高い平滑性を有する離型層を得ることができる。また、同時に含まれるポリジメチルシロキサン（a）は、本発明においては、乾燥工程において離型層表面に偏析するため、剥離性にも優れる離型層を得ることができる。

[0051] シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）は低分子量のモノマーであることが好ましい。具体的には、数平均分子量が200以上、5000未満であることが好ましく、200以上、2500未満であることがより好ましく、200以上、1000未満であることが更に好ましい。数平均分子量が200以上であると、沸点が低くならず、離型層加工時の離型層形成組成物の乾燥工程で、カチオン硬化型樹脂（b）が揮発する恐れがなく好ましい。5000未満であると、離型層の架橋密度が高まり、耐溶剤性に優れるため好ましい。また、乾燥工程中に流動性のある液状の状態で存在できるため、レベリング性に優れ、超平滑な離型層となるため好ましい。

[0052] シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）は市販のものを好適

に使用することができる。脂環式エポキシ基を有する化合物の例としては、ダイセル社製のセロキサイド2021P、セロキサイド2081、エポリッドGT401、EHPE3150、四国化成社製のHiREM-1、ENEOS社製のTHI-DE、DE-102、DE-103などが挙げられる。エポキシ基を有する樹脂の例としては、DIC社のEPICLON（登録商標）830、840、850、1051-75M、N-665、N-670、N-690、N-673-80M、N-690-75M、ナガセケムテック社製のデナコール（登録商標）EX-611、EX-313、EX-321などが挙げられる。

[0053] シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）を離型層に含む態様において、離型層におけるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とカチオン硬化型樹脂（b）の合計100質量部に対し、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）の含有量が、50質量部を超えてよく、80質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

カチオン硬化型樹脂（b）の含有量を50質量部超、例えば、80質量%以上とし、離型層中の主成分とすることで、架橋密度が高く剥離性に優れる離型層となるため好ましい。また、離型層中に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の含有量を少なくでき、乾燥工程で離型層表面にポリジメチルシロキサン（a）由来の組成が凝集することを抑制でき、平面性が悪化する恐れがなく好ましい。カチオン硬化型樹脂（b）の含有量が多いほど平滑性に優れる離型層となるが、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を含有し剥離性を確保するためには、カチオン硬化型樹脂（b）は、99.9質量%以下であることが好ましい。

本発明において、離型層形成組成物が硬化した離型層においては、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）由来の化合物（硬化物）が存在している。本明細書では、離型層中に存在する（b）由来の化合物についても、単に、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）と記載する場合がある。

[0054] 離型層形成組成物がカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とカチオ

ン硬化型樹脂（b）を含む場合、離型層の架橋密度が高く、耐溶剤性に優れ、優れた剥離力を有する離型層となるため好ましい。また、カチオン硬化型樹脂（b）を含有していると、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の含有量を所定の範囲としながら、離型層の膜厚を厚くすることができるため好ましい。離型層の膜厚を厚くすることで、基材フィルムに存在する傷、極微小な凹凸を埋めることができ、前述のとおり平滑な離型層が得られるため好ましい。

[0055] 離型層形成組成物がカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とカチオン硬化型樹脂（b）を含む場合、離型層の膜厚は0.01 μm 以上、1.0 μm 以下であることが好ましく、0.05 μm 以上、0.5 μm 以下であることがより好ましい。0.01 μm 以上であると、平滑な離型層となるため好ましい。1.0 μm 以下であると、カールが発生せずに平面性に優れた離型フィルムが得られるため好ましい。

[0056] 本発明において、離型層を形成するためにカチオン硬化反応を進行させる必要がある。そのため、離型層形成組成物は、酸発生剤（c）を含むことが好ましい。また、離型層には、酸発生剤（c）由来の化合物が存在し得る。ここで、離型層中に存在する酸発生剤（c）由来の化合物についても、単に、酸発生剤（c）と記載する場合がある。

酸発生剤としては、特に限定されず一般的なものが使われるが、紫外線照射下で酸が発生する光酸発生剤を用いることで、加工時の熱量を抑えることができ、平面性に優れた離型層となるため好ましい。

[0057] 光酸発生剤としては、オニウムイオンと非求核性アニオンから成る塩を使用することが反応性の観点から好適である。また、鉄アレーン錯体に代表される有機金属錯体や、トロピリウムに代表されるカルボカチオン塩を用いてもよく、アントラセン誘導体や電子吸引基で置換されたフェノール類、例えばペンタフルオロフェノールを用いてもよい。

[0058] 前記オニウムイオンと非求核性アニオンから成る塩を光酸発生剤として用いる場合には、オニウムイオンとしては、例えば、ヨードニウム、スルフォ

ニウム、アンモニウムが使用できる。オニウムイオンの有機基としては、トリアリール、ジアリール（モノアルキル）、モノアリール（ジアルキル）、トリアルキルを用いてよく、ベンゾフェノンや9-フルオレンを導入しても、それ以外の有機基を用いてもよい。非求核性アニオンとしては、ヘキサフルオロホスフォレート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロボレート、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートを用いることが好適である。また、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ガリウムイオンや、フッ素アニオンのいくつかをパーフルオロアルキル基や有機基に置き換えたアニオンを用いてもよく、それ以外のアニオン成分を用いてもよい。

[0059] 光酸発生剤の添加量は、離型層におけるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とカチオン硬化型樹脂（b）の合計100質量部に対して0.1～10質量%であり、より好ましくは、0.5～8質量%である。さらに好ましくは1～5質量%である。0.1質量%以上とすることで、発生する酸の量が不十分となり硬化不足となるおそれがなく好ましい。また、10質量%以下とすることで、発生する酸の量が適量となり、成型するセラミックグリーンシートへの酸の移行量を抑えることができるために好ましい。

[0060] 本明細書において、離型層におけるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とカチオン硬化型樹脂（b）の合計100質量部とは、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の固形分、カチオン硬化型樹脂（b）の固形分の合計値を意味する。なお、離型層がカチオン硬化型樹脂（b）を含まない態様においては、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）の重量が離型層における樹脂固形分100質量部に相当する。

[0061] 本発明において、離型層には、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、密着向上剤や、帯電防止剤などの添加剤などを添加してもよいが、粒子は含有しないことが好ましい。離型層が粒子を含有しないことで、離型層表面の平滑性の悪化や、粒子の脱落による樹脂シートへの粒子の混入を抑えることができる。基材との密着性を向上させるために、離型塗布層を設ける前にポリエステルフィルム表面に、アンカーコート、コロナ処理、プラズマ処理、

大気圧プラズマ処理等の前処理をすることもできる。

[0062] (疎水化層)

疎水化層は、基材フィルムの離型層を設けた面とは反対側の面に形成される。実質的に無機粒子を含有しない、あるいはごく少量の粒子を有し得る表面層A上に、離型層を設けた場合、基材フィルムのもう一方の面の表面層B上に疎水化層が形成される。

例えば、疎水化層は、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない。この態様において、疎水化層に、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 未満 1nm 以上の粒子は存在してもよい。離型層が、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の無機粒子を実質的に含まないことにより、離型フィルムをロール状に巻き取ったときに、反離型面（疎水化層）に存在する粒子の影響で、樹脂シートに変形（欠陥）を与える恐れがなく好ましい。

疎水化層は、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 未満の粒子を実質的に含まないことが好ましく、粒子を含有しないことが好ましい。粒径 $1.0\mu\text{m}$ 未満の粒子を実質的に含有しないことで、樹脂シートを離型フィルム上に成型した後、ロール状で保管した際に、疎水化層中の粒子形状が転写することで樹脂シートが変形する恐れがなく好ましい。また、疎水化層中の粒子が脱落し、樹脂シートに混入する恐れもなくなるため好ましい。特に、粒子を実質的に含まないことで、上記効果をより良好に奏することができる。

例えば、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 未満の粒子を実質的に含有しない表面層Aは、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子についても実質的に含まない態様が好ましい。なお、このような態様は、実質的に粒子を有さない態様と同一である。

[0063] 疎水化層はカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を含む組成物の硬化物であることが好ましい。疎水化層がこのような特徴を有することで、離型フィルムをロール状に巻き取って保管する際に、離型層と疎水化層が接触した状態となるため、離型層が水分による硬化阻害の影響を受けずに反応が進行するため好ましい。また、離型層にもカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）が含まれているため、ロール状態で保管した時に接触する離

型層との帯電列が近づき、帯電が抑制されるため好ましい。帯電が抑制されることで、剥離帯電がなく低い力で欠陥なくセラミックグリーンシート等の樹脂シートを剥離することができる。加えて、工程中の極微小な環境異物、スリット時に生じるフィルム屑等が、静電気により付着することを抑制できる。その結果、異物が樹脂シートに混入し汚染することを防ぐことができる。例えば、本発明の離型フィルムは、樹脂シートの成型前に施されるロールの巻き出し工程においても、帯電を抑制でき、離型層の汚染を防止できる。更に、離型層に、樹脂シートを形成した状態においても、巻き出し帯電を抑制できるので、本明細書に記載される種々の効果を奏することができる。

[0064] 本発明の疎水化層の水接触角は 90° 以上 130° 以下である。水接触角をこの範囲とすることで、基材フィルムの反離型面に吸着すると考えられる水分を少なくすることができ、ロール状態で接触する離型層の硬化阻害を引き起こす恐れがなく好ましい。

一態様において、疎水化層の水接触角は 95° 以上 130° 以下、例えば、 98° 以上 130° 以下であってもよい。

本発明においては、特に、疎水化層の水接触角が上記範囲内にあり、疎水化層は、離型層に含まれるカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を含むことで、基材フィルムの反離型面に吸着すると考えられる水分を少なくすることができ、ロール状態で接触する離型層の硬化阻害を引き起こすという課題をより顕著に解決できる。また、ロール状のフィルムを巻きだす際、離型層への異物の付着を抑制でき、離型層の高い平滑性を保つことができる。さらに、ロール状態で保管時や運送時に水分を吸着しづらくなり、吸湿シワや巻きズレなどのロール外観品位が悪化することも防ぐことができるため好ましい。

[0065] 本発明における疎水化層は、カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）に加えて、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）を含む組成物の硬化物であってもよい。カチオン硬化型樹脂（b）を用いることで疎水化層の弾性率を向上させることができる。高弾性率な疎水化層とすることで

、離型フィルムのハンドリング性が向上するだけでなく、巻出し帯電が抑えられるため好ましい。疎水化層の弾性率を高めると、ロール保管時に接触する離型層と疎水化層との滑り性が向上する（すべりやすくなる）。特定の理論に限定して解釈すべきではないが、疎水化層が滑りやすくなると、離型フィルム面に対して垂直方向に加わる応力が水平方向に逃げやすくなるため、ロール状態で保管した際の離型層と樹脂シート又は疎水化層の密着力を低減することができ、帯電を抑制できるため好ましい。

[0066] 疎水化層を形成するカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）およびカチオン硬化型樹脂（b）の例としては、前述した離型層で可以使用の例と同一のものを使用することができる。離型層と疎水化層の構成は全く同一のものである必要はなく、離型層、疎水化層の両方にカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）が含まれていれば本発明の効果を有する離型フィルムを得ることができる。

[0067] カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）を主成分とする組成物を硬化させた疎水化層の場合、疎水化層の膜厚は0.001 μm 以上、0.050 μm 以下であることが好ましい。0.001 μm 以上であると、疎水化層と接触する離型層の硬化阻害抑制効果が十分となるため好ましい。0.050 μm 以下であると、疎水化層の弾性率が低下し、巻き出し帯電の増加や、ロール状態でのブロッキングの発生を防ぐことができるため好ましい。

[0068] カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン（a）とシリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）を含む組成物の硬化物から疎水化層になる場合、合計100質量部に対し、シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂（b）の含有量が80質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。カチオン硬化型樹脂（b）の含有量を80質量%以上とし、離型層中の主成分とすることで、架橋密度が高く弾性率が高い疎水化層となるため好ましい。この時の疎水化層の膜厚は、0.001 μm ～0.5 μm であることが好ましく、0.001 μm ～0.3 μm であることがより好ましい。疎水化層の膜

厚が $0.001\ \mu\text{m}$ であれば、離型層の硬化阻害抑制効果や、帯電抑制効果が十分となり好ましい。 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であれば、反離型面側の凹凸を完全に埋めることなく、搬送性に優れ、巻き取ったときにブロッキングが発生することもないため好ましい。

[0069] 疎水化層の表面は離型層の表面よりも荒れていることが好ましい。疎水化層表面が離型層よりも荒れていることで、ロールの搬送性や巻取性が良くなり、キズや異物混入、巻き出し帯電の増加を防ぐことができるため好ましい。

[0070] 疎水化層の表面粗さ S_a は離型層の表面粗さよりも大きければ所望の効果を達成することができるが、好ましくは S_a が $1\sim40\ \text{nm}$ の範囲であり、より好ましくは、 $2\sim30\ \text{nm}$ の範囲であり、 $3\sim20\ \text{nm}$ の範囲であることが更に好ましい。 S_a が $1\ \text{nm}$ 以上であることで、ロールの搬送性や巻き取り性の悪化を防ぐことができ好ましい。 $40\ \text{nm}$ 以下であることで、樹脂シートに疎水化層の表面形状が転写し、不具合を生じさせる恐れがなく好ましい。

[0071] 本発明において、疎水化層を形成するためにカチオン硬化反応を進行させる必要がある。そのため、疎水化層形成組成物は、酸発生剤(c)を含むことが好ましい。用いる酸発生剤の量や、種類については前述した離型層と同様である。

ここで、疎水化層においては、水接触角が本発明の範囲を逸脱しない範囲で、酸発生剤(c)を含むことができる。

なお、離型層を形成する組成物と、疎水化層を形成する組成物は、同種の樹脂を含む態様であっても、各組成物中に含まれる溶剤の量が相違し得る。このため、得られる高分子の構造の同定やそれに基づくクレームの特定は容易ではなく、非実際的な事情が存在する。

[0072] (離型フィルムの製造方法)

本発明において、離型層を形成する離型層形成組成物の塗布は、ポリエステルフィルムの製造過程で実施するインライン方式またはポリエステルフィ

ルムの製造後に実施するオフライン方式であることが好ましい。

インライン方式で塗布する場合には、フィルム流れ方向（縦方向）に延伸し一軸配向させたフィルムに離型性樹脂を溶解もしくは分散させた塗液を塗布し、その後横方向（フィルム流れ方向とは直交する方向）に延伸し、2軸配向させると同時に離型層を形成する方法が好ましい。

オフライン方式で塗布する場合には、2軸配向ポリエステルフィルムの一方の面に、離型性樹脂を溶解もしくは分散させた塗液を塗布し、溶媒等を乾燥により除去後、加熱乾燥、熱硬化または紫外線硬化させる方法が用いられる。

[0073] インライン方式で塗布する時の塗液は、水性塗液を用いることが好ましい。水性塗液の種類は特に限定されないが、水溶性の有機溶媒、例えばアルコール類などを添加することが好ましい。

オフライン方式で塗布する時の塗液は、特に限定されないが、有機溶剤を用いたものが好ましく、沸点が90℃以上の溶剤を添加することが好ましい。沸点が90℃以上の溶剤を添加することで、乾燥時の突沸を防ぎ、塗膜をレベリングさせることができ、乾燥後の塗膜表面の平滑性を向上させることができる。

[0074] 疎水化層の形成方法については、特に限定されないが、離型層と同時に両面加工する方法、または片面を加工後に反対面を加工する方法で加工することができる。後者の場合は、離型層を加工した後に疎水化層を加工するほうが好ましい。離型層は、樹脂シートが直接積層されるため、疎水化層よりも平滑なものが必要になるためである。そのため、疎水化層を先に加工した方が、背面の滑り性が良く、離型層加工時にシワなどが入りやすく、より均一に塗工することができるため好ましい。

[0075] 疎水化層の加工は、ポリエステルフィルム製膜時に塗工するインライン方式ではなく、ポリエステルフィルム製膜後に加工するオフライン方式で加工することが好ましい。オフライン方式で行なう方が塗工時の張力や巻取時の張力などを高度に制御できるため、加工時のハンドリングに優れる。

- [0076] 前記離型層形成組成物および疎水化層形成組成物の塗布法としては、公知の任意の塗布法を適用でき、例えばグラビアコート法、及びリバースコート法などのロールコート法、ワイヤーバーなどのバーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、エアナイフコート法等の従来から知られている方法を利用できる。
- [0077] 本発明の離型フィルムは、離型層の加工および疎水化層の加工時にロールtoロールで基材フィルムが搬送される。そのため、離型層および疎水化層の加工後、離型フィルムはロール状に巻き取られて保管される。また、樹脂シートの成型や樹脂シートの剥離もロールtoロールで行われる。
- [0078] 離型フィルムをロール状に巻取る時の張力は $10\text{ N/m} \sim 300\text{ N/m}$ であることが好ましい。巻き取り張力が 10 N/m 以上であれば、巻きズレがなく好ましい。また、ロール状で保管時の巻き戻りの発生がなく、離型層へのキズの混入や巻き出し帯電量が増加する恐れがなく好ましい。巻き取り張力が 300 N/m 以下であれば、巻き締めによる離型フィルムの変形や、ブロッキングが発生する恐れがなく好ましい。
- [0079] 離型フィルムをロール状に巻取るときは、タッチロールを用いて巻取ることが好ましい。タッチロールのタッチ圧は $100 \sim 3000\text{ N/m}$ であることが好ましい。 100 N/m 以上であれば、巻取るときに混入する随伴エアを少なくすることができ、巻きズレの発生を抑制することができ好ましい。 3000 N/m 以下であれば、タッチロール圧による離型フィルムの変形を抑え、平面性に優れた離型フィルムが得られるため好ましい。
- [0080] (その他の特性)
- 本発明において、ロール状態で保管した離型フィルムを巻出した時の巻出し帯電量を低く抑えることができる。ロール状に巻き取られた離型フィルムを 100 m/min で巻出た時の帯電量が $\pm 1.0\text{ kV}$ 未満であることが好ましい。 ± 1.0 未満であると、工程中の極微小な異物が離型フィルムに付着する恐れがなく好ましい。また、樹脂シートを剥離するときの剥離帯電も低く抑えられ、より低く均一な力で剥離することができるため好ましい。

- [0081] ロール状態での保管環境については、直射日光や高温を避けた屋内の冷安所であれば特に制限することなく保管することができる。調湿環境下や温度管理のされた保管場所であっても良く、湿度は20RH%～90RH%、温度は-5℃～50℃の範囲であれば、本発明の効果を有する。
- [0082] 本発明における剥離力は、離型層と疎水化層を設けた離型フィルムをロール状態で、40～50RH%、20～25℃の環境下、3日間保管した後に、離型フィルムロールを巻き出して採取した離型フィルムを用いて測定した値である。疎水化層を設けた後、ロール状態で保管することで離型層の反応が完了し、優れた剥離力を有する離型フィルムが得られる。本発明における剥離力は、離型フィルム表面に粘着テープ（日東電工（株）社製の「31B」）を貼り合わせ、引っ張り速度300m/minでT型剥離にて測定した値である。詳細な評価方法は後述する。
- [0083] 離型層の常態剥離力（I）は、100mN/50mm以上、1500mN/50mm以下であることが好ましく、100mN/50mm以上、1300mN/50mm以下であることがより好ましく、100mN/50mm以上、1000mN/50mm以下であることが更に好ましい。100N/50mm以上であれば、搬送中の樹脂シートの部分的な浮きや、剥がれが発生する恐れがなく、保持性に優れるため好ましい。1500mN/50mm以下であれば、樹脂シートにダメージなく剥離することができ好ましい。
- [0084] 離型層の加熱後剥離力（II）は、150mN/50mm以上、2250mN/50mm以下であることが好ましく、150mN/50mm以上、1950mN/50mm以下であることがより好ましく、150mN/50mm以上、1500mN/50mm以下であることが更に好ましい。樹脂シートを離型フィルム上に成型する際や、剥離する際には離型フィルムに熱がかかるため、加熱後剥離力によってより詳細に離型フィルムの剥離性を評価することができる。150mN/50mm以上であると、セラミックグリーンシートの保持性に優れるため好ましい。2250mN/50mm以下であれば、離型層に含まれる未反応物が少なく、樹脂シートの剥離に優れるため好ま

しい。

特定の理論に限定して解釈すべきではないが、本発明においては、離型層がカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)を含み、更に、疎水化層の水接触角が 90° 以上 130° 以下であることにより、基材フィルムの反離型面側に微量に存在していると考えられる水分の影響による、カチオン硬化型樹脂の経時反応が阻害されることを抑制でき、離型層の硬化が不十分となるという問題を解決できる。その結果、加熱後剥離力(II)を上記範囲に導くことができ、例えば、樹脂シートを成型する工程において、 30°C 以上 120°C 以下の条件で加工する際、樹脂シート形成組成物を良好に保持でき、また、得られた樹脂シートの剥離を容易行うことができる。

したがって、本発明においては、樹脂シート形成組成物の保持と、加熱後の剥離をバランスよく有することができる。例えば、セラミックグリーンシートが $1.0\mu\text{m}$ 以下の極めて薄い厚みを有する態様においても、これらの効果を奏することができる。

[0085] 常態剥離力(I)と加熱後剥離力(II)の比： $(\text{II})/(\text{I})$ は 1.00 以上 1.50 以下であることが好ましい。常態剥離力(I)と加熱後剥離力(II)の比： $(\text{II})/(\text{I})$ が大きいことは、離型層に未反応物が残っていることを示唆しており、離型層の硬化が完全に進行していないことを意味する。 $(\text{II})/(\text{I})$ が 1.50 以下であれば、ロール状態で保管時に離型層が疎水化層と接触するため、水分による硬化不良が発生することがなく、離型層の硬化が完全に進行するため好ましい。常態剥離力(I)よりも加熱後剥離力(II)の方が一般的に大きい値を示すため $(\text{I})/(\text{II})$ は 1.0 以上であることが好ましい。

[0086] (樹脂シート)

一態様において、本発明の離型フィルムは、樹脂シートであれば、特に限定されず、粘着剤、光学フィルムの製造に適用してもよい。一態様において、無機化合物を含む樹脂シート成型用離型フィルムである。無機化合物としては、金属粒子、金属酸化物、鉱物などを例示でき、例えば、炭酸カルシウム、シリカ粒子、アルミ粒子、チタン酸バリウム粒子等を例示できる。

樹脂としては、例えばポリビニルアセタール樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル樹脂等を挙げることができる。

本発明は、平滑性の高い離型層と、平滑性、ハンドリング性及び帯電防止性に優れた背面層を有するため、これら無機化合物を樹脂シートに含む態様であっても、無機化合物に起因し得る欠点、例えば、樹脂シートの破損、離型層から樹脂シートの剥離が困難になる問題を抑制できる。

樹脂シートを形成する樹脂成分は、用途に応じて適宜選択できる。

一態様において、無機化合物を含む樹脂シートは、セラミックグリーンシートである。例えば、セラミックグリーンシートは、無機化合物として、チタン酸バリウムを含むことができる。一態様において、樹脂シートは厚さが、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0087] （セラミックグリーンシートとセラミックコンデンサ）

一般に、積層セラミックコンデンサは、直方体状のセラミック素体を有する。セラミック素体の内部には、第1の内部電極と第2の内部電極とが厚み方向に沿って交互に設けられている。第1の内部電極は、セラミック素体の第1の端面に露出している。第1の端面の上には第1の外部電極が設けられている。第1の内部電極は、第1の端面において第1の外部電極と電氣的に接続されている。第2の内部電極は、セラミック素体の第2の端面に露出している。第2の端面の上には第2の外部電極が設けられている。第2の内部電極は、第2の端面において第2の外部電極と電氣的に接続されている。

[0088] 一態様において、本発明の離型フィルムは、セラミックグリーンシート製造用離型フィルムであり、このような積層セラミックコンデンサを製造するために用いられる。

例えば、本発明のセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを用いてセラミックグリーンシートを成型するセラミックグリーンシートの製造方法は、 $0.2\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ の厚みを有するセラミックグリーンシートを成型できる

より詳細には、例えば、以下のようにしてセラミックグリーンシートは製

造される。まず、本発明の離型フィルムをキャリアフィルムとして用い、セラミック素体を構成するためのセラミックスラリーを塗布、乾燥させる。セラミックグリーンシートの厚みは、 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の極薄品が求められてきている。塗布、乾燥したセラミックグリーンシートの上に、第1又は第2の内部電極を構成するための導電層を印刷する。セラミックグリーンシート、第1の内部電極を構成するための導電層が印刷されたセラミックグリーンシート及び第2の内部電極を構成するための導電層が印刷されたセラミックグリーンシートを適宜積層し、プレスすることにより、マザー積層体を得る。マザー積層体を複数に分断し、生のセラミック素体を作製する。生のセラミック素体を焼成することによりセラミック素体を得る。その後、第1及び第2の外部電極を形成することにより積層セラミックコンデンサを完成させることができる。

実施例

[0089] 以下に、実施例を用いて本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。本発明で用いた特性値は下記の方法を用いて評価した

[0090] (厚み測定)

切り出した離型フィルムを樹脂包埋し、ウルトラミクロトームを用いて超薄切片化した。その後、日本電子製JEM2100透過電子顕微鏡を用いて、断面観察を行い、観察したTEM画像から離型層の膜厚を測定した。厚みが薄すぎて断面観察で正確に評価できない場合は、反射分光膜厚計（大塚電子社製、FE-3000）を用いて測定した。

[0091] (領域表面粗さSa、最大突起高さSp)

非接触表面形状計測システム（VertScan R550H-M100）を用いて、下記の条件で測定した。領域表面平均粗さ（Sa）は、5回測定の平均値を採用し、最大突起高さ（Sp）は7回測定し最大値と最小値を除いた5回の測定結果における、最大の値のものを採用した。

(測定条件)

- ・測定モード：WAVEモード
- ・対物レンズ：50倍
- ・0.5×Tubeレンズ
- ・測定面積 187 μm × 139 μm

(解析条件)

- ・面補正： 4次補正
- ・補間処理： 完全補間

[0092] (常態剥離力 (I))

各実施例および各比較例で得られた樹脂シート製造用離型フィルムを巾400mm、長さ6000mのロール状に巻き上げ、離型フィルムロールを得た。この時の巻取張力は150N/mm、タッチロール圧は700N/mで巻き上げた。得られたフィルムロールを20～25℃、湿度40～50RH%の環境下、3日間保管した後に巻き出して、測定用の離型フィルムを採取した。測定用離型フィルムの離型層表面に粘着テープ（日東電工（株）社製の「31B」）を貼り合わせ、幅25mm、長さ150mmの短冊状に粘着テープ付き離型フィルムを裁断した。裁断した粘着テープ付き離型フィルムを5kgの圧着ローラで圧着後、温度22℃、湿度60%の条件下で20時間放置した。その後、粘着テープの一端を固定し、離型フィルムの一端を担持し、離型フィルム側を300mm/minの速度で引っ張り、T型剥離にて測定した。測定には、引っ張り試験機（（株）島津製作所製の「AUTOGRA PHAG-X」）を用いた。

[0093] (加熱後剥離力 (II))

前記常態剥離力 (I) と同様に評価用の離型フィルムを採取し、離型層表面に粘着テープ（日東電工（株）製、商品名「31B」）を貼り合わせ、幅25mm、長さ150mmの短冊状に粘着テープ付き離型フィルムを裁断した。裁断した粘着テープ付き離型フィルムを5kgの圧着ローラで圧着後、温度70℃のオーブンで20時間加熱した。その後、粘着テープの一端を固定し、離型フィルムの一端を把持し、離型フィルム側を300mm/minの

速度で引っ張って剥離し、T型剥離にて測定した。測定には、引っ張り試験機（（株）島津製作所製の「AUTOGRAPHAG-X」）を用いた。

[0094]（巻出し帯電量）

各実施例および各比較例で得られた樹脂シート製造用剥離フィルムを、幅400mm、長さ6000mのロール状に巻き上げ、離型フィルムロールを得た。この時の巻取張力は150mN/mm、タッチロール圧は700N/mで巻き上げた。この離型フィルムロールを20～25℃、湿度40～50RH%以下の環境下に30日間保管した後、100m/minで巻き出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、巻出し直後100mmの箇所について、巻出し長さ500M毎に測定し、その平均値を算出した。

○：±1.0kV未満

×：±1.0kV以上

[0095]（水接触角）

自動接触角計（協和界面科学社製：DM-701）を用いて、22℃、60%RHの条件下で、離型面に接する水の接触角を測定した。水の滴下量は1.8μLであり、滴下後60秒経過後の接触角の値を採用した。

[0096]（ポリエチレンテレフタレートベレット（PET（I））の調製）

エステル化反応装置として、攪拌装置、分縮器、原料仕込口及び生成物取出口を有する3段の完全混合槽よりなる連続エステル化反応装置を用いた。TPA（テレフタル酸）を2トン/時とし、EG（エチレングリコール）をTPA1モルに対して2モルとし、三酸化アンチモンを生成PETに対してSb原子が160ppmとなる量とし、これらのスラリーをエステル化反応装置の第1エステル化反応缶に連続供給し、常圧にて平均滞留時間4時間、255℃で反応させた。次いで、第1エステル化反応缶内の反応生成物を連続的に系外に取り出して第2エステル化反応缶に供給し、第2エステル化反応缶内に第1エステル化反応缶から留去されるEGを生成PETに対して8質量%供給し、さらに、生成PETに対してMg原子が65ppmとなる量

の酢酸マグネシウム四水塩を含むEG溶液と、生成PETに対してP原子が40ppmのとなる量のTMPA（リン酸トリメチル）を含むEG溶液を添加し、常圧にて平均滞留時間1時間、260℃で反応させた。次いで、第2エステル化反応缶の反応生成物を連続的に系外に取り出して第3エステル化反応缶に供給し、高圧分散機（日本精機社製）を用いて39MPa（400kg/cm²）の圧力で平均処理回数5パスの分散処理をした平均粒径が0.9μmの多孔質コロイダルシリカ0.2質量%と、ポリアクリル酸のアンモニウム塩を炭酸カルシウムあたり1質量%付着させた平均粒径が0.6μmの合成炭酸カルシウム0.4質量%とを、それぞれ10%のEGスラリーとして添加しながら、常圧にて平均滞留時間0.5時間、260℃で反応させた。第3エステル化反応缶内で生成したエステル化反応生成物を3段の連続重縮合反応装置に連続的に供給して重縮合を行い、95%カット径が20μmのステンレススチール繊維を焼結したフィルターで濾過を行ってから、限外濾過を行って水中に押出し、冷却後にチップ状にカットして、固有粘度0.60dl/gのPETチップを得た（以後、PET（I）と略す）。PETチップ中の滑剤含有量は0.6質量%であった。

[0097]（ポリエチレンテレフタレートペレット（PET（II））の調製）

一方、上記PET（I）チップの製造において、炭酸カルシウム、シリカ等の粒子を全く含有しない固有粘度0.62dl/gのPETチップを得た（以後、PET（II）と略す。）。

[0098]（積層フィルムX1の製造）

これらのPETチップを乾燥後、285℃で熔融し、別個の熔融押出し機押出機により290℃で熔融し、95%カット径が15μmのステンレススチール繊維を焼結したフィルターと、95%カット径が15μmのステンレススチール粒子を焼結したフィルターの2段の濾過を行って、フィードブロック内で合流して、PET（I）を表面層B（反離型面側層）、PET（II）を表面層A（離型面側層）となるように積層し、シート状に45m/分のスピードで押出（キャスティング）し、静電密着法により30℃のキャスティ

ングドラム上に静電密着・冷却させ、固有粘度が 0.59 dl/g の未延伸ポリエチレンテレフタレートシートを得た。層比率は各押出機の吐出量計算で $\text{PET (I) / (II)} = 60 \text{ 質量\%} / 40 \text{ 質量\%}$ となるように調整した。次いで、この未延伸シートを赤外線ヒーターで加熱した後、ロール温度 80°C でロール間のスピード差により縦方向に3.5倍延伸した。その後、テンターに導き、 140°C で横方向に4.2倍の延伸を行なった。次いで、熱固定ゾーンにおいて、 210°C で熱処理した。その後、横方向に 170°C で2.3%の緩和処理をして、厚さ $31 \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムX1を得た。得られたフィルムX1の表面層AのSaは 1 nm 、表面層BのSaは 28 nm であった。

[0099] (積層フィルムX2の製造)

積層フィルムX2としては、厚み $25 \mu\text{m}$ のE5101 (東洋紡エステル (登録商標) フィルム、東洋紡社製) を使用した。E5101は、表面層A及び表面層Bに粒子を含有した構成になっている。積層フィルムX2の表面層AのSaは 24 nm 、表面層BのSaは 24 nm であった。

[0100] (離型層形成組成物Y1)

メチルエチルケトン	49.
833質量部	
トルエン	49.
833質量部	
カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) :	
脂環式エポキシ基含有ポリジメチルシロキサン	0.
316質量部	
(製品名 : シリコリース UV POLY 215、荒川化学工業社製、固形分濃度100%)	
酸発生剤 (c)	0.
018質量部	
(製品名 : UV CATA 211、荒川化学工業社製、固形分濃度18%)	

[0101] (離型層形成組成物 Y 2)

メチルエチルケトン	47.
361 質量部	
トルエン	47.
361 質量部	
カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a)	0.
250 質量部	
(製品名: シリコリース UV POLY 215、荒川化学工業社製、固形分濃度100%)	
シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂 (b) :	
2 官能脂環式エポキシモノマー	4.7
50 質量部	
(製品名: セロキサイド 2021P、ダイセル社製、固形分濃度100%)	
酸発生剤 (c)	0.
278 質量部	
(製品名: UV CATA 211、荒川化学工業社製、固形分濃度18%)	

[0102] (離型層形成組成物 Y 3)

メチルエチルケトン	44.
900 質量部	
トルエン	44.
900 質量部	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	9.
500 質量部	
(製品名: A-DPH、新中村化学社製、固形分濃度100%)	
アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン	0.
500 質量部	
(製品名: BYK UV 3500、ビックケミージャパン社製、固形分濃度100%)	

開始剤	0.2
00質量部	
(製品名: Omnirad 907、IGM Resins社製、固形分濃度100%)	
[0103] (離型層形成組成物Y4)	
メチルエチルケトン	47.3
61質量部	
トルエン	47.
361質量部	
カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a):	
側鎖エポキシ基変性ポリジメチルシロキサン	0.2
50質量部	
(製品名: KF-101、信越化学工業社製、固形分濃度100%)	
シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂(b):	
3官能エポキシ樹脂	4.7
50質量部	
(製品名: デナコール EX-421、ナガセケムテック社製、固形分濃度100%)	
酸発生剤(c)	0.2
78質量部	
(製品名: UV CATA 211、荒川化学工業社製、固形分濃度18%)	
[0104] (疎水化層形成組成物Z1)	
メチルエチルケトン	69.
766質量部	
トルエン	29.
900質量部	
カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a):	
脂環式エポキシ基含有ポリジメチルシロキサン	0.

3 1 6 質量部

(製品名：シリコリース UV POLY 200、荒川化学工業社製、固形分濃度100%)

酸発生剤 (c) 0.

0 1 8 質量部

(製品名：UV CATA 211、荒川化学工業社製、固形分濃度18%)

[0105] (疎水化層形成組成物 Z 2)

メチルエチルケトン 7 1.

0 4 1 質量部

トルエン 2 3.

6 8 1 質量部

カチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) 0.

2 5 0 質量部

(製品名：シリコリース UV POLY 200、荒川化学工業社製、固形分濃度100%)

シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂 (b) :

2 官能脂環式エポキシモノマー 4. 7

5 0 質量部

(製品名：セロキサイド 2021P、ダイセル社製、固形分濃度100%)

酸発生剤 (c) 0.

2 7 8 質量部

(製品名：UV CATA 211、荒川化学工業社製、固形分濃度18%)

[0106] (疎水化層形成組成物 Z 3)

メチルエチルケトン 4 7. 3

6 1 質量部

トルエン 4 7.

3 6 1 質量部

シリコーン骨格を有さないカチオン硬化型樹脂 (b) :

2 官能脂環式エポキシモノマー

5. 0

0 0 質量部

(製品名：セロキサイド 2 0 2 1 P、ダイセル社製、固形分濃度100%)

酸発生剤 (c)

0.

2 7 8 質量部

[0107] (離型層の形成方法)

離型層形成組成物 Y 1 ~ Y 4 を積層フィルム X 1 の表面層 A 上または積層フィルム X 2 の一方の面に、乾燥後の膜厚が所定の厚みになるようにリバースグラビアコーターにて塗布した。次いで、9 0 °C の熱風で 2 0 秒間乾燥した後、直ちに無電極ランプ (ヘレウス社製 H バルブ) にて紫外線照射 (1 0 0 m J / c m 2) を行い、離型層を形成した。離型層の形成は、ロール to ロールで行った。すなわち、ロール状の積層フィルムを巻出し、塗布、乾燥、紫外線照射を順に連続的に行い、ロール状に巻取ることによって離型層が設けられた離型フィルムロールを得た。

[0108] (疎水化層の形成方法)

疎水化層形成組成物 Z 1 ~ Z 3 を、基材フィルムの離型層が設けられていない面に、乾燥後の膜厚が所定の厚みになるようにリバースグラビアコーターにて塗布した。ついで、9 0 °C の熱風で 2 0 秒間乾燥した後、直ちに無電極ランプ (ヘレウス社製 H バルブ) にて紫外線照射 (1 0 0 m J / c m 2) を行い、疎水化層を形成した。疎水化層の形成は、ロール to ロールで行った。すなわち、離型層が設けられた離型フィルムロールを巻出し、塗布、乾燥、紫外線照射を順に連続的に行い、ロール状に巻取ることによって離型層と疎水化層が設けられた離型フィルムロールを得た。

[0109] (実施例 1)

積層フィルム X 1 の表面層 A 上に離型層形成組成物 Y 1 を塗布し、離型層を形成した後に、表面層 B 上に疎水化層形成組成物 Z 1 を塗布し、疎水化層を形成することで樹脂シート成型用離型フィルムロールを得た。離型層、疎水化層の厚みは表 1 に示す値になるように形成した。得られた離型フィルムロ

ールから、離型フィルムサンプルを巻き出して採取し、各評価を実施した。
フィルム構成、各種物性値を、表 1 A に示す。

[0110] (実施例 2 ～ 1 1)

表 1 に示す基材フィルム、離型層、疎水化層の組み合わせになるように実施例 1 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムロールを得た。得られた離型フィルムロールから、離型フィルムサンプルを巻き出して採取し、各評価を実施した。フィルム構成、各種物性値を、表 1 A または表 1 B に示す。

[0111] 本願発明は、基材フィルムの離型層とは反対側の面に疎水化層を設けているため、ロール状態で離型フィルムを保管しているときに離型層と疎水化層が接触するため、水分による離型層の硬化不良の恐れがなく、優れた剥離性を有する。また、離型層と疎水化層の両面にカチオン硬化型のポリジメチルシロキサンを含有しているため、ロール状態から巻き出した時の帯電を抑えることができる。そのため、本発明は、例えば、工程中の極微小な環境異物、スリット時に生じるフィルム屑等が、静電気により付着することを抑制でき、樹脂シートの汚染を抑制できる。また、例えば、厚さが、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下の樹脂シートに対し、剥離帯電が抑制されて、低い剥離力で剥離することができる。

[0112] (比較例 1 ～ 比較例 5)

表 1 に示す基材フィルム、離型層、疎水化層の組み合わせになるように、実施例 1 と同様の方法で樹脂シート成型用離型フィルムを得た。比較例 1 ～ 4 は疎水化層を設けずに離型層が設けられた離型フィルムロールを用いて、各評価を実施した。フィルム構成、各種物性値を、表 1 B に示す。

[0113] 比較例 1 では、離型層にカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン (a) を含有せず、ラジカル硬化型の樹脂を用いた離型層であったため、酸素阻害による硬化不良が発生し、加熱後剥離力 (II) と常態剥離力 (I) の比、(II) / (I) が大きく、剥離性の悪化が見られた。また、巻出帯電も高かった。比較例 2 ～ 4 は疎水化層 (水接触角が 90° 以上 130° 以下である疎水化層) を有さな

いたために、ロール状態で離型フィルムを保管しているときに水分の影響で離型層の経時反応が阻害されて硬化不良となり、剥離性の悪化が見られた。また、巻出帯電も高かった。比較例 5 では疎水化層の水接触角が 90℃以下であったため、離型フィルムをロール状態で保管しているときの離型層の硬化阻害抑制効果が不十分であり、剥離性と巻出帯電の悪化が見られた。

[0114]

[表1A]

	フィルム構成					物性							
	基材	離型層		疎水化層		離型層		疎水化層		剝離性			巻出帯電量 (kV)
		離型層形成組成物	厚み (μm)	疎水化層形成組成物	厚み (μm)	Sa (nm)	Sp (nm)	水接触角 (°)	常態剝離力 (I) mN/50mm	加熱後剝離力 (II) mN/50mm	(II)/(I)		
実施例1	X1	Y1	0.05	Z1	0.01	2	50	28	99	450	615	1.37	0.1
実施例2	X1	Y1	0.01	Z1	0.01	1	30	28	99	400	531	1.33	0.1
実施例3	X1	Y1	0.05	Z2	0.15	2	50	20	98	450	615	1.37	0.5
実施例4	X1	Y2	0.2	Z1	0.01	1	15	28	99	1250	1475	1.18	0.1
実施例5	X1	Y2	0.5	Z1	0.01	1	10	28	99	1200	1429	1.19	0.1
実施例6	X1	Y2	0.2	Z2	0.15	1	15	20	98	1250	1475	1.18	0.5
実施例7	X2	Y1	0.05	Z1	0.01	24	800	24	99	450	615	1.37	0.1
実施例8	X2	Y1	0.01	Z1	0.01	24	800	24	99	400	531	1.33	0.1

[0115]

[表1B]

	フィルム構成					物性							
	基材 種類	離型層		疎水化層		離型層		疎水化層層		剝離性			巻出帯 電量 (kV)
		離型層形成 組成物	厚み (μm)	疎水化層形 成組成物	厚み (μm)	Sa (nm)	Sp (nm)	水接触角 ($^{\circ}$)	常態剝離力 (I) mN/50mm	加熱後剝離力 (II) mN/50mm	(II)／(I)		
実施例9	X2	Y1	0.05	Z2	0.15	24	800	18	98	450	615	1.37	0.1
実施例10	X2	Y2	1	Z1	0.01	5	100	24	99	1200	1429	1.19	0.1
実施例11	X2	Y2	1	Z2	0.15	5	100	18	98	1200	1429	1.19	0.5
比較例1	X1	Y3	0.2	—	—	1	10	28	67	4000	12000	3.00	3.0
比較例2	X1	Y1	0.05	—	—	2	50	28	67	450	1250	2.78	1.5
比較例3	X1	Y2	0.2	—	—	1	15	28	67	1250	2250	1.80	2.0
比較例4	X1	Y4	0.2	—	—	1	20	28	67	3000	8500	2.83	5.0
比較例5	X1	Y1	0.05	Z3	0.15	2	50	20	82	450	900	2.00	5.0

産業上の利用可能性

[0116] 本発明によれば、基材フィルム的一方の面に離型層を有し、基材フィルムの反離型面に疎水層を設けることで、剝離性に優れ、巻出帯電が低い離型フ

イルムを提供し、厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以下の超薄層樹脂シートを不良が生じる恐れがなく製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材フィルムと、基材フィルムの一方向の面に設けられた離型層を有する樹脂シート成型用離型フィルムであって、
- 前記樹脂シート成型用離型フィルムは、前記基材フィルムの前記離型層とは反対側の面に疎水化層を有し、
- 前記離型層がカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)を有する組成物の硬化物から形成された層であり、
- 前記疎水化層の水接触角が 90° 以上 130° 以下であり、
- 前記樹脂シート成型用離型フィルムをロール状に一度巻取った後、巻出して得た離型フィルムにおいて測定した離型層の常態剥離力(I)と加熱後剥離力(II)が、
- $(II) / (I) = 1.00$ 以上 1.50 以下である、樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項2] 前記巻出して得た離型フィルムにおいて測定した離型層の常態剥離力(I)が $1500\text{ mN} / 50\text{ mm}$ 以下である請求項1に記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項3] 前記樹脂シート成型用離型フィルムをロール状に巻取り得られた離型フィルムロールを、 $100\text{ m} / \text{分}$ で繰り出した際の帯電量が $\pm 1\text{ kV}$ 未満である、請求項1または2に記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項4] 前記疎水化層がカチオン硬化型ポリジメチルシロキサン(a)を有する組成物の硬化物からなる請求項1～3のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項5] 前記疎水化層の厚みが $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～4のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項6] 前記離型層および前記疎水化層が、粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない、請求項1～5のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。

- [請求項7] 前記基材フィルムが、粒径 1.0 μm 以上の粒子を実質的に含まない表面層 A と、粒子を含む表面層 B とを有するポリエステルフィルムであり、
前記表面層 A 上に離型層が積層され、前記表面層 B 上に疎水化層が積層される、請求項 1～6 のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項8] 樹脂シートが無機化合物を含むシートである、請求項1～7 のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項9] 無機化合物を含む樹脂シートは、セラミックグリーンシートである、請求項 8 に記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項10] 厚さが、0.2 μm 以上 1.0 μm 以下の樹脂シート成型用離型フィルムである、請求項1～9 のいずれかに記載の樹脂シート成型用離型フィルム。
- [請求項11] 請求項 9 に記載の樹脂シート成型用離型フィルムを用いてセラミックグリーンシートを成型するセラミックグリーンシートの製造方法であって、成型されたセラミックグリーンシートが 0.2 μm ～1.0 μm の厚みを有する、セラミックグリーンシートの製造方法。