

明 細 書

発明の名称：セラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム 技術分野

[0001] 本発明は、セラミックグリーンシートを製造する工程で使用する剥離フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、積層セラミックコンデンサや多層セラミック基板といった積層セラミック製品を製造するには、セラミックグリーンシートを成形し、得られたセラミックグリーンシートを複数枚積層して焼成することが行われている。

[0003] セラミックグリーンシートは、チタン酸バリウムや酸化チタンなどのセラミック材料を含有するセラミックスラリーを剥離フィルム上に塗工することにより成形される。剥離フィルムとしては、フィルム基材にポリシロキサン等のシリコン系化合物が剥離処理されたものが使用されている。この剥離フィルムには、当該剥離フィルム上に成形した薄いセラミックグリーンシートを当該剥離フィルムから破断等することなく剥離できる剥離性が要求される。

[0004] 近年、電子機器の小型化および高性能化に伴い、積層セラミックコンデンサや多層セラミック基板の小型化および多層化が進み、セラミックグリーンシートの薄膜化が進んでいる。セラミックグリーンシートが薄膜化して、その乾燥後の厚みが、例えば3 μm 以下となると、セラミックスラリーを塗工し乾燥させたときに、セラミックグリーンシートにピンホールや厚みむら等の欠陥が発生し易くなる。また、成形したセラミックグリーンシートを剥離フィルムから剥離するときに、セラミックグリーンシートの強度低下による破断等の不具合が発生し易くなる。

[0005] 前者の問題を解決するために、特許文献1には、キャリアフィルム（剥離フィルム）として、セラミックスラリーの塗布面におけるJ I S B 0 6 0 1

で定義される最大高さ $R_{\max}$ が $0.2 \mu\text{m}$ 以下の表面を有するものを使用することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 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

[0007] しかしながら、特許文献1のように最大高さ $R_{\max}$ を規定した剥離フィルムを使用しても、薄膜化したセラミックグリーンシートにピンホールや厚みむら等の欠陥が発生することを効果的に防止することはできなかった。また、薄膜化したセラミックグリーンシートを剥離フィルムから剥離するときに、セラミックグリーンシートが破断する等の不具合は依然としてあった。

[0008] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、セラミックグリーンシートにピンホールや厚みむら等の欠陥が発生することを防止・抑制することができ、さらにはセラミックグリーンシートの剥離性にも優れたセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、第1に本発明は、基材と、前記基材の片側に設けられた剥離剤層とを備えたセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムであって、前記剥離剤層は、活性エネルギー線硬化性成分およびシリコン系成分を含む剥離剤組成物の硬化物であり、前記剥離剤層の前記基材とは反対側の面における算術平均粗さ (R_a) が 8 nm 以下であり、かつ最大突起高さ (R_p) が 50 nm 以下であることを特徴とするセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムを提供する（発明1）。

[0010] 上記発明（発明1）によれば、主として活性エネルギー線硬化性成分の硬化物によって、剥離剤層の表面が高平滑となり、セラミックグリーンシート

にピンホールや厚みむら等の欠陥が発生することを効果的に防止・抑制することができ、また、シリコン系成分またはその硬化物によって、セラミックグリーンシートとの剥離性にも優れる。

[0011] 上記発明（発明１）において、前記剥離剤層の前記基材とは反対側の面における高さ１０ｎｍ以上の突起高さを有する粗大突起の面積占有率は、１０％以下であることが好ましい（発明２）。

[0012] 上記発明（発明１，２）において、前記シリコン系成分は、反応性官能基を有するポリオルガノシロキサンであることが好ましい（発明３）。

[0013] 上記発明（発明１～３）において、前記剥離剤組成物中における前記シリコン系成分の、前記活性エネルギー線硬化性成分および前記シリコン系成分の合計質量に対する質量割合は、０．７～５質量％であることが好ましい（発明４）。

[0014] 上記発明（発明１～４）において、前記活性エネルギー線硬化性成分は、（メタ）アクリル酸エステルであることが好ましい（発明５）。

[0015] 上記発明（発明５）において、前記（メタ）アクリル酸エステルは、三官能以上の（メタ）アクリル酸エステルであることが好ましい（発明６）。

[0016] 上記発明（発明１～６）において、前記剥離剤層の厚さは、０．３～２μｍであることが好ましい（発明７）。

[0017] 上記発明（発明１～７）においては、前記基材の前記剥離剤層とは反対側の面における算術平均粗さ（Ｒ_a）が５～５０ｎｍであり、かつ最大突起高さ（Ｒ_p）が３０～５００ｎｍであることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明に係るセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムによれば、剥離剤層の表面が高平滑となり、セラミックグリーンシートにピンホールや厚みむら等の欠陥が発生することを効果的に防止・抑制することができ、さらにはセラミックグリーンシートとの剥離性にも優れる。

図面の簡単な説明

[0019] [図１]本発明の一実施形態に係る剥離フィルムの断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態について説明する。

図1に示すように、本実施形態に係るセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム（以下、単に「剥離フィルム」という場合がある。）1は、基材11と、基材11の第1の面（図1では上面）の上に積層された剥離剤層12とを備えて構成される。

[0021] 本実施形態に係る剥離フィルム1において、セラミックスラリーが成形される面である剥離剤層12の表面（図1では上面；基材11とは反対側の面）における算術平均粗さ（ R_a ）は8nm以下であり、かつ最大突起高さ（ R_p ）は50nm以下である。本明細書における算術平均粗さ（ R_a ）および最大突起高さ（ R_p ）は、JIS B0601-1994に準拠して測定（試験例では、ミットヨ社製の表面粗さ測定機SV3000S4（触針式）を使用して測定）した値とする。

[0022] 剥離剤層12の表面の算術平均粗さ（ R_a ）および最大突起高さ（ R_p ）を上記のような範囲とすることで、剥離剤層12の表面を十分に高平滑なものにすることができ、例えば厚さ1 μ m未満の薄膜セラミックグリーンシートを当該剥離剤層12の表面に成形したときにも、薄膜セラミックグリーンシートにはピンホールや厚みむら等の欠陥が発生しにくく、良好なシート成形性が示される。この優れた効果は、特許文献1のように剥離剤層12の最大高さ（ R_{max} ）を規定するだけでは得られない。

[0023] 剥離剤層12の表面の算術平均粗さ（ R_a ）は、好ましくは6nm以下であり、特に好ましくは4nm以下である。また、剥離剤層12の表面の最大突起高さ（ R_p ）は、好ましくは40nm以下であり、特に好ましくは30nm以下である。

[0024] 剥離剤層12の表面における高さ10nm以上の突起高さを有する粗大突起の面積占有率は、10%以下であることが好ましく、特に8.5%以下であることが好ましく、さらには7%以下であることが好ましい。ここで、高さ10nm以上の突起高さを有する粗大突起の面積占有率とは、高さ10n

m以上の突起高さを有する粗大突起を、高さ10nmの部分で剥離剤層12の表面と平行に切り取ったときに生じる切り取り面の面積の合計が、剥離剤層12の表面の面積に占める率をいう。本明細書における粗大突起の面積占有率は、光干渉式表面形状観察装置を使用（試験例では、Veeco社製の「WYKO-1100」を使用）してPSIモードにて50倍率で観察し、得られた $91.2 \times 119.8 \mu\text{m}$ の範囲における表面形状画像を、突起高さ $10 \mu\text{m}$ 以上の部分とそれ以外の部分とで二値化処理し、突起高さ $10 \mu\text{m}$ 以上の部分を、高さ10nmの部分で剥離剤層12の表面と平行に切り取ったときに生じる切り取り面として、その面積の、全面積に対する割合を百分率として算出したものである。

[0025] 上記粗大突起の面積占有率が10%を超える剥離シートであると、ごく稀に高めの突起（例えば、高さが40～50nm付近の突起）が存在するおそれがあるが、一方、粗大突起の面積占有率が10%以下の剥離シートであると、そのような高めの突起がほとんど存在しなくなる。このような剥離シートを使用して得られるセラミックグリーンシートでは、ピンホールや厚みむら等の欠陥が発生することが、より効果的に防止・抑制される。

[0026] 本実施形態に係る剥離フィルム1における基材11としては、特に制限はなく、従来公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このような基材11としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリプロピレンやポリメチルペンテン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのプラスチックからなるフィルムが挙げられ、単層であってもよいし、同種又は異種の2層以上の多層であってもよい。これらの中でもポリエステルフィルムが好ましく、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく、さらには二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。ポリエチレンテレフタレートフィルムは、加工時、使用時等において、埃等が発生しにくいため、例えば、埃等によるセラミックスラリ塗工不良等を効果的に防止することができる。

- [0027] また、この基材 1 1 においては、その第 1 の面に設けられる剥離剤層 1 2 との密着性を向上させる目的で、第 1 の面に、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。上記酸化法としては、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、これらの表面処理法は、基材フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、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。
- [0028] 基材 1 1 の厚さは、通常 1 0 ~ 3 0 0 μm であればよく、好ましくは 1 5 ~ 2 0 0 μm であり、特に好ましくは 2 0 ~ 1 2 5 μm である。
- [0029] 基材 1 1 の第 1 の面における算術平均粗さ（ R_a ）は、2 ~ 5 0 nm であることが好ましく、特に 5 ~ 3 0 nm であることが好ましい。また、基材 1 1 の第 1 の面における最大突起高さ（ R_p ）は、1 0 ~ 7 0 0 nm であることが好ましく、特に 3 0 ~ 5 0 0 nm であることが好ましい。基材 1 1 の第 1 の面における算術平均粗さ（ R_a ）および最大突起高さ（ R_p ）を上記の範囲に設定することで、剥離剤層 1 の表面における算術平均粗さ（ R_a ）および最大突起高さ（ R_p ）を前述した範囲内におさめることが容易となる。
- [0030] 一方、基材 1 1 の第 2 の面（第 1 の面と反対側の面；図 1 では下面；「裏面」という場合がある。）における算術平均粗さ（ R_a ）は、5 ~ 5 0 nm であることが好ましく、特に 1 0 ~ 3 0 nm であることが好ましい。また、基材 1 1 の第 2 の面における最大突起高さ（ R_p ）は、3 0 ~ 5 0 0 nm であることが好ましく、特に 5 0 ~ 3 0 0 nm であることが好ましい。
- [0031] 基材 1 1 の第 2 の面の算術平均粗さ（ R_a ）が小さ過ぎると、当該第 2 の面が平滑過ぎることとなり、剥離フィルム 1 の巻き取り時に基材 1 1 の第 2 の面と高平滑な剥離剤層 1 2 とが密着して、ブロッキングが発生し易くなる。一方、基材 1 1 の第 2 の面の算術平均粗さ（ R_a ）が大き過ぎると、基材 1 1 の第 2 の面の最大突起高さ（ R_p ）を上記の好ましい低い範囲におさめることが困難になることがある。
- [0032] 基材 1 1 の第 2 の面における最大突起高さ（ R_p ）が大きすぎると、セラ

ミックグリーンシート成形後に巻き取ったときに、当該セラミックグリーンシートに密着する基材 11 の第 2 の面の突起形状がセラミックグリーンシートに転写され、セラミックグリーンシートが部分的に薄くなり、当該セラミック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生じるおそれがある。一方、基材 11 の第 2 の面の最大突起高さ (R_p) が小さすぎると、基材 11 の第 2 の面の凹凸が均一となり、当該第 2 の面が平坦になるため、剥離剤層 12 を形成する工程等で、基材 11 がロールに接する面で空気を巻き込みやすくなる。その結果、搬送している基材 11 が蛇行したり、ロール状に巻き取る際に巻きずれを生じたりすることがある。

[0033] また、基材 11 の第 2 の面における算術平均粗さ (R_a) および最大突起高さ (R_p) を上記のような範囲とすると、巻取り時の巻きずれを効果的に抑制することができるため、巻き取り張力を高める必要がなく、それにより、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。

[0034] なお、基材 11 の第 1 の面と逆の面に、後述する剥離剤層 12 と同じ層を設けたり、または剥離剤層 12 とは異なる層を設けたりしてもよく、この場合、基材 11 の第 2 の面は、これらの層の面のうち、基材 11 側とは反対側の面を指す。

[0035] 基材 11 の第 1 の面の最大突起高さ (R_p) と第 2 の面の最大突起高さ (R_p) のいずれもが上記の好ましい範囲にあるフィルムを得るために、基材 11 として、基材 11 の第 1 の面の最大突起高さ (R_p) と、第 2 の面の最大突起高さ (R_p) とが異なる、すなわち表裏異粗度のものを使用してもよいし、第 1 の面の最大突起高さ (R_p) と、第 2 の面の最大突起高さ (R_p) とが実質的に同一の、すなわち表裏同粗度のものを使用してもよい。

[0036] 剥離剤層 12 は、所望の剥離性を有するとともに、上記基材 11 の第 1 の面に積層されたときに、当該剥離剤層 12 の表面における算術平均粗さ (R_a) および最大突起高さ (R_p) を前述した範囲にすることができるものであり、活性エネルギー線硬化性成分およびシリコン系成分を含む剥離剤組

成物（以下「剥離剤組成物C」という。）を硬化させることによって得られるものである。かかる剥離剤組成物Cによれば、主として活性エネルギー線硬化性成分の硬化物によって、基材11の第1の面に存在する突起相互間の凹部分を効果的に埋めて、得られる剥離剤層12の表面を高平滑化することができ、また、シリコン系成分またはその硬化物によって、剥離剤層12の表面に適度な剥離性を付与することができる。従来より、特定の樹脂フィルム、特にポリエステル系フィルムにおいては、表面の易滑性や機械的強度を付与するために、充填材の添加が必須であり、そのため、充填材に起因した表面の粗大突起の面積占有率を低く制限することが困難であった。これに対し、上記のように活性エネルギー線硬化性成分の硬化物によって剥離剤層12の表面を高平滑化することにより、剥離剤層12の表面の粗大突起の面積占有率を低く制限することが容易となる。

[0037] 活性エネルギー線硬化性成分は、本発明の効果を妨げることなく、活性エネルギー線の照射によって硬化する成分であれば特に制限されず、モノマー、オリゴマーまたはポリマーのいずれであってもよいし、それらの混合物であってもよい。この活性エネルギー線硬化性成分は、（メタ）アクリル酸エステルであることが好ましい。なお、本明細書において、（メタ）アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの両方を意味する。他の類似用語も同様である。剥離剤層12の主成分が（メタ）アクリル酸エステル系成分の硬化物であると、当該剥離剤層12において、セラミックスラリーのはじきが発生し難くなる。

[0038] （メタ）アクリル酸エステルとしては、多官能の（メタ）アクリレートモノマーおよび（メタ）アクリレートオリゴマーから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、特に、三官能以上の（メタ）アクリレートモノマーおよび（メタ）アクリレートオリゴマーから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、さらには、三官能以上の（メタ）アクリレートモノマーであることが好ましい。三官能以上であることで、剥離剤組成物Cの硬化性が優れたものとなり、また、得られる剥離剤層12の表面の剥離性がより優れ

たものとなる。

[0039] 多官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、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、プロピオン酸変性ジ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トリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、プロピオン酸変性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、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられ、中でもジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] 多官能(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、例えば、ポリエステルアクリレート系オリゴマー、エポキシアクリレート系オリゴマー、ウレタンアクリレート系オリゴマー、ポリエーテルアクリレート系オリゴマー、ポリブタジエンアクリレート系オリゴマー、シリコンアクリレート系オリゴマー等が挙げられる。

[0041] ポリエステルアクリレート系オリゴマーは、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステル

オリゴマーの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。

[0042] エポキシアクリレート系オリゴマーは、例えば、比較的低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、（メタ）アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。また、エポキシアクリレート系オリゴマーを部分的に二塩基性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型のエポキシアクリレート系オリゴマーを用いることもできる。

[0043] ウレタンアクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアナートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。

[0044] ポリエーテルアクリレート系オリゴマーは、ポリエーテルポリオールの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。

[0045] 上記の多官能（メタ）アクリレートモノマーおよび多官能（メタ）アクリレートオリゴマーは、それぞれ１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせ用いることができる。また、多官能（メタ）アクリレートモノマーと多官能（メタ）アクリレートオリゴマーとを組み合わせ用いることもできる。

[0046] なお、剥離剤組成物Cにおいて、活性エネルギー線硬化性成分は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] シリコン系成分は、本発明の効果を妨げることなく、剥離剤層１２の表面に所望の剥離性を付与することができるものであれば特に制限されず、ポリオルガノシロキサン、好ましくは反応性官能基を有するポリオルガノシロキサン、特に好ましくは反応性官能基を有するポリジメチルシロキサンが使用される。反応性官能基を有するポリオルガノシロキサンを使用すると、活

性エネルギー線の照射により、または別途の反応工程（例えば加熱工程）により、反応性官能基が反応して、ポリオルガノシロキサン（シリコン系成分）が架橋構造に組み込まれ、固定されることとなる。これにより、剥離剤層 1 2 中のシリコン系成分が、剥離剤層 1 2 上に成形されたセラミックグリーンシートに転着することが抑制される。

[0048] 反応性官能基は、ポリオルガノシロキサンの片末端に導入されていてもよいし、両末端に導入されていてもよいし、側鎖に導入されていてもよい。反応性官能基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、マレイミド基、エポキシ基、カルボキシル基、イソシアネート基、水酸基等が挙げられ、中でも、上記活性エネルギー線硬化性成分の硬化時（活性エネルギー線照射時）に同時に硬化が可能である（メタ）アクリロイル基、ビニル基およびマレイミド基が好ましい。これらの反応性官能基は、ポリオルガノシロキサン 1 分子中に、少なくとも 2 つ以上導入されていることが好ましい。また、これらの反応性官能基は、ポリオルガノシロキサン 1 分子中に、2 種以上導入されていてもよい。

[0049] なお、剥離剤組成物 C において、シリコン系成分は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] 剥離剤組成物 C 中におけるシリコン系成分の、活性エネルギー線硬化性成分およびシリコン系成分の合計質量に対する質量割合は、0.7～5 質量%であることが好ましく、特に 1.0～2.5 質量%であることが好ましい。シリコン系成分の質量割合を上記の範囲にすることで、剥離剤層 1 2 の表面にセラミックスラリーをはじくことなく塗布することができ、かつ、形成されたセラミックグリーンシートを破断させることなく容易に剥離することができ、剥離剤層 1 2 が剥離性に優れたものとなる。シリコン系成分の質量割合が 0.7 質量%未満であると、剥離剤層 1 2 が十分な剥離性能を発揮できないおそれがある。一方、シリコン系成分の質量割合が 5 質量%を超えると、剥離剤層 1 2 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をはじき易くなるおそれがある。また、剥離剤層 1 2 が

硬化し難くなり、十分な剥離性が得られない場合がある。

[0051] 剥離剤組成物C中に含まれる固形分の全質量に占める活性エネルギー線硬化性成分およびシリコン系成分の合計質量の質量割合は、85質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。活性エネルギー線硬化性成分およびシリコン系成分の合計質量の質量割合が上記範囲にあることで、形成される剥離剤層12の表面を高平滑とし、かつ、剥離剤組成物Cの十分な硬化性を得ることがより容易となる。

[0052] ここで、剥離剤組成物Cに対して照射する活性エネルギー線として紫外線を用いる場合には、剥離剤組成物Cは、さらに光重合開始剤を含有することが好ましい。このように光重合開始剤を含有することにより、活性エネルギー線硬化性成分（およびシリコン系成分）を効率良く硬化させることができ、また重合硬化時間および光線照射量を少なくすることができる。

[0053] 光重合開始剤としては、具体的には、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール、2,4-ジエチルチオキサノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンジル、ジベンジル、ジアセチル、 β -クロールアンスラキノン、(2,4,6-トリメチルベンジルジフェニル)フォスフィンオキサイド、2-ベンゾチアゾール-N,N-ジエチルジチオカルバメート等が挙げられる。特に、表面硬化性に優れるとされる、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンが好ましく、中でも2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-

1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンが特に好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0054] 光重合開始剤は、活性エネルギー線硬化性成分および活性エネルギー線硬化性を有するシリコン系成分（例えば、反応性官能基として（メタ）アクリロイル基、ビニル基またはマレイミド基を有するポリオルガノシロキサン）の合計100質量部に対して、1～20質量部、特に3～15質量部の範囲の量で用いられることが好ましい。

[0055] 剥離剤層12を構成する剥離剤（剥離剤組成物Cを含む）は、必要に応じて、シリカ、帯電防止剤、染料、顔料その他の添加剤を含有してもよい。これらの添加剤は、活性エネルギー線硬化性成分およびシリコン成分の合計100質量部に対して、0.1～10質量部の範囲の量で用いられることが好ましい。

[0056] 剥離剤層12の厚さは、0.3～2 μ mであることが好ましく、特に0.5～1.5 μ mであることが好ましい。剥離剤層12の厚さが0.3 μ m未満であると、剥離剤層12表面の平滑性が不十分となり、セラミックグリーンシートにピンホールや厚みむらが発生し易くなる場合がある。一方、剥離剤層12の厚さが2 μ m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おそれがある。また、剥離フィルム1をロール状に巻き取った際に、基材11の第2の面とブロッキングが発生し易いために、巻き取り不良が生じたり、巻き出し時の帯電量が增大して、異物が付着し易くなったりするおそれがある。

[0057] 剥離剤層12は、基材11の第1の面に、剥離剤および所望により希釈剤等を含有する剥離剤溶液を塗布した後、必要に応じて乾燥し、活性エネルギー線の照射により硬化させることで形成することができる。シリコン系成分の反応性官能基が熱により反応するものである場合には、このときの乾燥により反応を起こさせ、シリコン系成分を架橋構造に組み込むことができる。剥離剤溶液の塗布方法としては、例えば、グラビアコート法、バーコー

ト法、スプレーコート法、スピンコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ダイコート法等が使用できる。

[0058] 活性エネルギー線としては、通常、紫外線、電子線等が用いられる。活性エネルギー線の照射量は、エネルギー線の種類によって異なるが、例えば紫外線の場合には、光量で $50 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、特に $100 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましい。また、電子線の場合には、 $0.1 \sim 50 \text{ kGy}$ 程度が好ましい。

[0059] 上記活性エネルギー線の照射により、剥離剤組成物C中の活性エネルギー線硬化性成分は硬化する。また、剥離剤組成物C中のシリコン系成分が活性エネルギー線硬化性の反応性基を有する場合には、当該シリコン系成分も硬化する。これにより、高平滑で、セラミックスラリーがはじき難く、かつセラミックグリーンシートの剥離性に優れた剥離剤層12が形成される。

[0060] 上記のような剥離フィルム1を使用することにより、得られるセラミックグリーンシートにピンホールや厚みむら等の欠陥が発生することを効果的に防止・抑制することができるとともに、剥離フィルム1からセラミックグリーンシートを剥離するときにも、セラミックグリーンシートが破断する等の不具合が発生することを効果的に防止・抑制することができる。

[0061] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

[0062] 例えば、基材11と剥離剤層12との間や、基材11の第2の面には、他の層が存在していてもよい。

実施例

[0063] 以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0064] [実施例1]

基材として、表裏同粗度のポリエチレンテレフタレート（PET）フィル

ム（厚さ $31\text{ }\mu\text{m}$ ）を用意した。このPETフィルムの両面における算術平均粗さ（ R_a ）は 29 nm であり、最大突起高さ（ R_p ）は 257 nm であった。なお、PETフィルムの両面における算術平均粗さ（ R_a ）および最大突起高さ（ R_p ）の測定方法は、後述する剥離剤層表面における算術平均粗さ（ R_a ）および最大突起高さ（ R_p ）の測定方法と同様である（以下の実施例等も同じ）。

[0065] 一方、活性エネルギー線硬化性成分であるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（新中村工業社製，A-DPH，固形分 $100\text{ 質量}\%$ ） 99.0 質量部 と、シリコン系成分である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，BYK-3500，固形分 $100\text{ 質量}\%$ ） 1.0 質量部 と、光重合開始剤である2-メチル-1[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン（BASF社製，IRGACURE 907） 5.0 質量部 とからなる剥離剤組成物Cを、イソプロピルアルコールおよびメチルエチルケトンの混合液（混合質量率 $3:1$ ）にて希釈して、これを剥離剤溶液（固形分 $20\text{ 質量}\%$ ）とした。この剥離剤溶液を、バーコーターにより上記基材の一方の面（第1の面）に剥離剤層の硬化後の厚さが $0.97\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し、 80°C で1分間乾燥させた。その後、紫外線を照射（積算光量： $250\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）し、剥離剤組成物Cを硬化させて剥離剤層を形成し、これを剥離フィルムとした。なお、剥離剤層の厚さは、後述する測定方法によって測定した結果である（以下の実施例等も同じ）。

[0066] [実施例2～4]

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。

[0067] [実施例5，6]

剥離剤組成物Cにおけるシリコン系成分の質量割合を表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。

[0068] [実施例7]

基材として、表裏同粗度のPETフィルム（厚さ $31\mu\text{m}$ ）を用意した。このPETフィルムの両面における算術平均粗さ（ R_a ）は 15nm であり、最大突起高さ（ R_p ）は 98nm であった。基材として上記の基材を使用する以外、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0069] 〔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7と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0070] 〔実施例9〕

基材として、表裏異粗度のPETフィルム（厚さ $31\mu\text{m}$ ）を用意した。このPETフィルムの第1の面における算術平均粗さ（ R_a ）は 7nm であり、最大突起高さ（ R_p ）は 43nm であった。また、第2の面における算術平均粗さ（ R_a ）は 34nm であり、最大突起高さ（ R_p ）は 250nm であった。基材として上記の基材を使用する以外、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0071] 〔比較例1〕

剥離剤組成物Cにおいてシリコン系成分を配合しない以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

[0072] 〔比較例2～4〕

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。

[0073] 〔比較例5〕

熱硬化付加反応型シリコン（信越化学工業社製，KS-847H）10質量部をトルエンで希釈し、これに白金触媒（信越化学工業社製，CAT-PL-50T）2質量部を混合し、固形分が5.0質量%の剥離剤溶液を調製した。

[0074] 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 $0.3\mu\text{m}$ 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、 140°C で1分間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。

[0075] [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。

[0076] [試験例 1] (剥離剤層の厚さ測定)

実施例および比較例で得られた剥離フィルムの剥離剤層の厚さ (μm) を、反射式膜厚計 (フィルメトリックス社製, F 2 0) を使用して測定した。具体的には、実施例および比較例で得られた剥離フィルムを $100 \times 100 \text{ mm}$ に裁断した後、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剥離フィルムを膜厚計に設置し、剥離剤層表面の 10 ヶ所について膜厚を測定し、その平均値を剥離剤層の厚さとした。結果を表 1 に示す。

[0077] [試験例 2] (剥離剤層の表面粗さ測定)

実施例および比較例で得られた剥離フィルムを、測定する側の面の反対面がガラス板側となるように上記両面テープを介してガラス板に固定した。その剥離フィルムの剥離剤層の表面における算術平均粗さ (R_a ; nm) および最大突起高さ (R_p ; nm) を、表面粗さ測定機 (ミットヨ社製, SV-3000S4, 触針式) を使用し、JIS B0601-1994 に準拠して測定した。結果を表 1 に示す。

[0078] [試験例 3] (粗大突起の面積占有率の算出)

試験例 2 のようにガラス板に固定した剥離フィルムの剥離剤層の表面における、高さ 10 nm 以上の突起高さを有する粗大突起の面積占有率 (%) を算出した。具体的には、光干渉式表面形状観察装置 (Vecco 社製, WYKO-1100) を使用して、PSI モードにて 50 倍率で観察し、得られた $91.2 \times 119.8 \mu\text{m}$ の範囲における表面形状画像を、突起高さ $10 \mu\text{m}$ 以上の部分とそれ以外の部分とで二値化処理し、得られた突起高さ $10 \mu\text{m}$ 以上の部分の面積の、全面積に対する割合の百分率を、高さ 10 nm 以上の突起高さを有する粗大突起の面積占有率 (%) とした。結果を表 1 に示す。

[0079]〔試験例4〕（剥離剤層の硬化性評価）

実施例および比較例で得られた剥離フィルムについて、メチルエチルケトンを含ませたウエス（小津産業社製，BEMCOT AP-2）によって剥離剤層の表面を荷重 1 kg/cm^2 で往復10回研磨した後、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。結果を表1に示す。

A…剥離剤層の溶解・脱落なし

B…剥離剤層の一部溶解が見られた

C…剥離剤層が完全に溶解し、基材から脱落した

[0080]〔試験例5〕（カール評価）

実施例および比較例で得られた剥離フィルムを $200 \times 200\text{ mm}$ に裁断した後、基材がガラス板側となるように、剥離フィルムを平坦なガラス板の上に載置した。次いで、 $100 \times 100\text{ mm}$ のガラス板を剥離フィルムの剥離剤層上の中央に載置した後、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。結果を表1に示す。

A…各角部の高さの総和が 50 mm 未満

B…各角部の高さの総和が 50 mm 以上、 100 mm 未満

C…各角部の高さの総和が 100 mm 以上

[0081]〔試験例6〕（ブロッキング性評価）

実施例および比較例で得られた剥離フィルムを、幅 400 mm 、長さ 5000 m のロール状に巻き上げた。この剥離フィルムロールを 40°C 、湿度 50% 以下の環境下に30日間保管し、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。結果を表1に示す。

A…ロール状に巻き上げたときから変化がなかった（ブロッキング無し）

B…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…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）

[0082] 〔試験例 7〕（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、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。

[0083] 実施例および比較例で得られた剥離フィルムの剥離剤層表面に、上記セラミックスラリーをダイコーターにて乾燥後の膜厚が $1\mu\text{m}$ になるように、幅250mm、長さ10mにわたって塗工し、その後、乾燥機にて80℃で1分間乾燥させた。セラミックグリーンシートが成形された剥離フィルムについて、剥離フィルム側から蛍光灯を照らして、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検査し、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。

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

[0084] 〔試験例 8〕（剥離性評価）

試験例7と同じ手順により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、剥離フィルムを打ち抜かないようにして200mm×200mm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、打ち抜かれたグリーンシートを真空吸引ステージに吸着させ、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。結果を表1に示す。

A…セラミックグリーンシートが破れることなく、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、剥離できなかった

[0085] 〔試験例 9〕（剥離剤層表面の欠陥評価）

ポリビニルブチラ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、実施例および比較例で得られた剥離フィルムの剥離剤層の上に、乾燥後の厚さが $1\ \mu\text{m}$ となるように塗布し、 80°C 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。そして、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。

[0086] 次いで、ポリエステルテープを使用して、剥離フィルムをポリビニルブチラル樹脂層から剥離し、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における凹みを数えた。具体的には、光干渉式表面形状観察装置（Vecco社製，WYKO-1100）を使用して、PSI モードにて 50 倍率で観察し、得られた $91.2 \times 119.8\ \mu\text{m}$ の範囲における表面形状画像に基づいて、深さ $150\ \text{nm}$ 以上の凹みを数え、以下の判断基準で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の試験において、評価が「C」であったものについては、本試験を行うのに十分な試料を得ることができなかったため、本試験は行わなかった。結果を表 1 に示す。

A…凹みの数が 0 個

B…凹みの数が 1 ～ 5 個

C…凹みの数が 6 個以上

[0087] なお、上記のような凹みが存在するセラミックグリーンシートで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ものとなる。

[0088]

[表1]

	剝離剤層 厚さ (μm)	シリコン系 成分 質量割合 (質量%)	表面粗さ (nm)				粗大突起 面積 占有率 (%)	硬化性 評価	カール 評価	ブロッキング [※] 性 評価	スリッ 塗工性 評価	剝離性 評価	剝離剤層 表面 欠陥評価
			剝離剤層 表面		基材表面								
			Ra	Rp	Ra	Rp							
実施例 1	0.97	1.0	3	17	29	257	1.8	A	A	A	A	A	A
実施例 2	0.48	1.0	5	49	29	257	9.7	A	A	A	A	A	A
実施例 3	0.57	1.0	4	35	29	257	6.9	A	A	A	A	A	A
実施例 4	3.00	1.0	3	11	29	257	1.5	A	C	A	A	A	A
実施例 5	0.97	0.5	3	17	29	257	1.5	A	A	A	A	B	A
実施例 6	0.97	7.5	3	17	29	257	1.8	C	A	B	B	B	A
実施例 7	0.97	1.0	3	11	15	98	0.1	A	A	A	A	A	A
実施例 8	0.37	1.0	3	48	15	98	3.8	A	A	A	A	A	A
実施例 9	0.97	1.0	3	9	34	250	0.0	A	A	A	A	A	A
比較例 1	0.97	－	4	19	29	257	2.1	A	A	A	A	C	－
比較例 2	0.10	1.0	13	147	29	257	21.1	A	A	A	A	B	C
比較例 3	0.20	1.0	11	102	29	257	15.5	A	A	A	A	B	C
比較例 4	0.25	1.0	9	62	29	257	12.8	A	A	A	A	B	C
比較例 5	0.30	－	29	241	29	257	18.9	A	A	B	B	B	C
比較例 6	0.60	－	26	219	29	257	16.5	A	A	C	C	C	－
比較例 7	1.00	－	24	202	29	257	14.8	A	A	C	C	C	－

[0089] 表 1 から明らかなように、実施例で得られた剥離フィルムは、剥離剤層表面による欠陥も、基材裏面による欠陥もなく、また、セラミックグリーンシートの剥離性も優れていた。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムは、特に厚さ $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜セラミックグリーンシートを成形するのに好適である。

符号の説明

[0091] 1…剥離フィルム

1 1…基材

1 2…剥離剤層

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、前記基材の片側に設けられた剥離剤層とを備えたセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムであって、
- 前記剥離剤層は、活性エネルギー線硬化性成分およびシリコン系成分を含む剥離剤組成物の硬化物であり、
- 前記剥離剤層の前記基材とは反対側の面における算術平均粗さ（ R_a ）が8 nm以下であり、かつ最大突起高さ（ R_p ）が50 nm以下である
- ことを特徴とするセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。
- [請求項2] 前記剥離剤層の前記基材とは反対側の面における高さ10 nm以上の突起高さを有する粗大突起の面積占有率は、10%以下であることを特徴とする請求項1に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。
- [請求項3] 前記シリコン系成分は、反応性官能基を有するポリオルガノシロキサンであることを特徴とする請求項1または2に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。
- [請求項4] 前記剥離剤組成物中における前記シリコン系成分の、前記活性エネルギー線硬化性成分および前記シリコン系成分の合計質量に対する質量割合は、0.7～5質量%であることを特徴とする請求項1～3に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。
- [請求項5] 前記活性エネルギー線硬化性成分は、（メタ）アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。
- [請求項6] 前記（メタ）アクリル酸エステルは、三官能以上の（メタ）アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項5に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。
- [請求項7] 前記剥離剤層の厚さは、0.3～2 μm であることを特徴とする請

求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。