

明 細 書

発明の名称：セラミックグリーンシート製造用離型フィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリエステルフィルムと離型層とを有するセラミックグリーンシート製造用離型フィルムに関し、超薄層のセラミックグリーンシートなどの製造に好適に用いることができる。

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、各種の工程フィルムとして使用されている。なかでも、セラミックグリーンシート製造用離型フィルムは、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製造用の工程フィルムとしても使用されている。
- [0003] 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、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離型フィルム上に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することで得られたセラミックグリーンシートを、積層、プレス、焼成、外部電極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] 近年セラミックグリーンシートの薄膜化が進み、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より重要になっている。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が求められている。
- [0005] 離型層を軽剥離化する方策としては、特許文献1等のように、アルケニル基を有するポリジメチルシロキサン、ヒドロシリル基を有するポリジメチル

シロキサンおよび白金触媒を用い、熱等による付加反応によって形成されたシリコーン皮膜を離型層とした離型フィルムが提案されている。

- [0006] また、離型層の硬化性を高める方策として、特許文献2では、アクリロイル基等の反応性官能基を有するポリオルガノシロキサンと、多官能の（メタ）アクリル酸エステルとを含むラジカル硬化型の組成物を硬化させてなる離型層を有する離型フィルムが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第6619200号公報
特許文献2：特許第5492352号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、特許文献1の発明では、基材フィルムに対する離型層の密着性と表面の離型性とを両立させ難い傾向があり、セラミックグリーンシートを製造する工程で離型層からシリコーン皮膜が脱落し、工程を汚染するという懸念があった。
- [0009] また、特許文献2の発明では、離型層の転写等が防止できる程度に硬化性を高めると、セラミックを剥離する際に十分な離型性が得られないという問題があった。
- [0010] そこで、本発明の目的は、離型性に優れると共に、離型層の転写・脱落や密着性不良が生じにくいセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを提供することにある。また、本発明の目的は、当該離型フィルムを用いたセラミックグリーンシートの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

- [0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、密着性付与剤を更に添加して硬化させた離型層について、特に表面自由エネルギー γ_S 中の水素結合成分 γ_{SVh} の比率を所定範囲に制御することで、上記課題が解決

できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち、本発明には以下の内容が含まれる。

[0013] [1] ポリエステルフィルムと離型層とを有するセラミックグリーンシート製造用離型フィルムであって、

前記離型層は、分子中に2つ以上のアルケニル基を有するポリシロキサンAと、分子中に2つ以上のヒドロシリル基を有するポリシロキサンBと、密着性付与剤Cと、を含む硬化性組成物が硬化した層であり、

前記離型層の表面の表面自由エネルギー γS (mJ/m^2) と γS の水素結合成分 γSVh (mJ/m^2) とが、以下の式(a)及び式(b)を満たすことを特徴とするセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

$$1. 0 \leq \gamma SVh / \gamma S * 100 \leq 6.5 \quad (a)$$

$$\gamma S \leq 30 \quad (b)$$

[0014] [2] 密着性付与剤Cが、ビニル基、エポキシ基、アクリル基、及びメタクリル基からなる群から選ばれる1つ以上の官能基を有するシランカップリング剤である、[1]に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

[0015] [3] 前記ポリシロキサンAの重量平均分子量が、300000以上600000以下である、[1]又は[2]に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

[0016] [4] 前記硬化性組成物中における前記ポリシロキサンBの有するヒドロシリル基量と、前記ポリシロキサンAの有するアルケニル基量とのモル比が、以下の式(c)を満たす、[1]～[3]いずれかに記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

$$1. 0 \leq Si-H / Si-A \leq 3.8 \quad (c)$$

(式中、 $Si-H$ はヒドロシリル基のモル量を、 $Si-A$ はアルケニル基のモル量を示す。)

[0017] [5] 前記硬化性組成物中において、前記ポリシロキサンAと前記ポリシロキサンBとの合計量に対して、前記密着性付与剤Cを1質量%以上10

質量%以下含む、〔１〕～〔４〕いずれかに記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

[0018] 〔６〕 前記ポリエステルフィルムが無機粒子を実質的に含有していない表面層Ａを有し、

前記離型層が、その表面層Ａに厚み $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下で積層されており、

前記離型層の表面の最大突起高さ（ S_p ）が 100nm 以下である、〔１〕～〔５〕いずれかに記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

[0019] 〔７〕 〔１〕～〔６〕いずれかに記載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。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、離型性に優れると共に、離型層の転写・脱落や密着性不良が生じにくいセラミックグリーンシート製造用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

[0021] 〔セラミックグリーンシート製造用離型フィルム〕

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（以下、単に「離型フィルム」という場合がある）は、ポリエステルフィルムと離型層とを有するものであり、離型層はポリエステルフィルムの少なくとも片面に設けられていればよい。

[0022] また、離型層とポリエステルフィルムとの間には、易接着層、帯電防止層、平滑化層等が設けられていてもよいが、本発明では、易接着層等が介在しなくても、良好な密着性が得られ易い。つまり、好ましい態様として、ポリエステルフィルムに直接、離型層が設けられた離型フィルムが例示される。

[0023] 前記離型層は、分子中に2つ以上のアルケニル基を有するポリシロキサンAと、分子中に2つ以上のヒドロシリル基を有するポリシロキサンBと、密着性付与剤Cと、を含む硬化性組成物が硬化した層である。

[0024] 本発明の離型フィルムは、前記離型層の表面、即ち離型層のポリエステルフィルムの反対側の面の表面自由エネルギー γS (mJ/m^2) と γS の水素結合成分 γSVh (mJ/m^2) とが、以下の式(a)及び式(b)を満たすことを特徴とする。

$$1. \quad 0 \leq \gamma SVh / \gamma S * 100 \leq 6.5 \quad (a)$$

$$\gamma S \leq 30 \quad (b)$$

まず、式(a)及び式(b)で特定される離型層の表面特性について説明する。

[0025] (離型層の表面特性)

前記の式(a)及び式(b)は、表面自由エネルギー γS とその水素結合成分 γSVh とを含むものであるが、これらの求め方について説明する。表面自由エネルギーは、水、ヨウ化メチレン、エチレングリコールの各溶剤を離型層に滴下し、一定時間後の液滴と離型層からなる角度(接触角)を測定することで求めることができる。各溶剤の接触角から、Kitazaki-Hata式を用いて離型層の表面自由エネルギー γS およびその水素結合成分 γSVh を計算により算出する。

[0026] より具体的には平坦なガラス基板上に離型フィルムを固定し、離型フィルム上に水 $1.9 \mu\text{L}$ を滴下する。液滴が静止した60秒後に液滴と離型層からなる角度を測定し θ_1 とする。同様に離型フィルム上にヨウ化メチレン $0.9 \mu\text{L}$ を滴下する。液滴が静止した30秒後に液滴と離型層からなる角度を測定し θ_2 とする。さらに離型フィルム上にエチレングリコール $0.9 \mu\text{L}$ を滴下する。液滴が静止した30秒後に液滴と離型層からなる角度を測定し θ_3 とする。

[0027] 上記の θ_1 、 θ_2 、 θ_3 および表1に記載される水、ヨウ化メチレン、エチレングリコールの $\gamma LVnd$ 、 $\gamma LVnp$ 、 $\gamma LVnh$ 、 γLn (但し、 $n =$

1、2、又は3であり、水、ヨウ化メチレン、又はエチレングリコールに対応する) から、下記のK i t a z a k i − H a t a式により離型層の表面自由エネルギーの分散成分 $\gamma S V d$ 、双極子成分 $\gamma S V p$ 、水素結合成分 $\gamma S V h$ を計算により算出し、その合計を離型層の表面自由エネルギー γs とした。即ち、 $\gamma S V d + \gamma S V p + \gamma S V h = \gamma s$ となる。なお、表面自由エネルギー及び各成分の単位は「m J / m²」である。

[0028] [表1]

	分散成分	双極子成分	水素結合成分	合計
	$\gamma LVnd$	$\gamma LVnp$	$\gamma LVnh$	γLn
水	29.1	1.3	42.4	72.8
ヨウ化メチレン	46.8	4.0	0.0	50.8
エチレングリコール	30.1	0.0	17.6	47.7

[0029] [数1]

$$\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV1}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV1}^p} + \sqrt{\gamma_{SV}^h \gamma_{LV1}^h} = \frac{\gamma_{L1}(1 + \cos \theta_1)}{2}$$

$$\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV2}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV2}^p} + \sqrt{\gamma_{SV}^h \gamma_{LV2}^h} = \frac{\gamma_{L2}(1 + \cos \theta_2)}{2}$$

$$\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV3}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV3}^p} + \sqrt{\gamma_{SV}^h \gamma_{LV3}^h} = \frac{\gamma_{L3}(1 + \cos \theta_3)}{2}$$

[0030] 本発明者らは、上記の条件で離型層を測定して得られた表面自由エネルギーについて、式（a）及び式（b）を満たす場合に、該離型層にセラミックスラリーを塗布・乾燥して形成したセラミックグリーンシートを剥離する際に極めて良好な剥離性が得られることを見出した。また、式（a）の下限值側の不等式を満たすことで、塗膜の硬化性が良好になる結果、離型層が十分な強度となり易く、離型層の脱落等の問題が生じにくくなることを見出した

。

[0031] 上記のセラミックグリーンシートに対する優れた剥離性は、上記の離型層中の表面自由エネルギーの水素結合成分が少ないことが寄与するものと考えられる。すなわち、セラミックグリーンシートに含まれるバインダー中の水酸基成分が離型層の未反応成分である水素成分と水素結合を生じることを防ぐことがセラミックグリーンシートの軽剥離性に寄与するものと考えられる。

。

[0032] 離型層の表面自由エネルギーに含まれる水素結合成分の比率 ($\gamma_{SVH} / \gamma_S * 100$) については、6.5%以下であることが好ましく、6.0%以下であることがより好ましく、5.0%以下であることが更に好ましい。この比率が6.5%以下の場合、剥離力が良好になり、剥離の際にセラミックグリーンシートに変形や破損が生じにくくなる。

[0033] 一方、比率 ($\gamma_{SVH} / \gamma_S * 100$) の下限としては、1.0%以上が好ましく、1.2%以上がより好ましい。この比率が1.0%以上の場合、未反応のビニル基が少ない状態となり、塗膜が十分な強度となり易く、離型層の脱落等の問題が生じにくくなる。

[0034] また、離型層の表面自由エネルギー γ_s も低いことが望ましい。これは離型層の表面自由エネルギーがセラミックグリーンシートの表面自由エネルギーと近い場合、セラミックグリーンシートと離型層を剥離するために必要となるエネルギーが大きくなり、結果として剥離性が悪化するためと考えられる。表面自由エネルギー γ_s は 30 mJ/m^2 以下であることが望ましく、より好ましくは 25 mJ/m^2 以下であり、更に好ましくは 20 mJ/m^2 以下である。

[0035] 表面自由エネルギー γ_s の下限値は、特に限定されないが、セラミックスラリーの塗布性等の観点から、表面自由エネルギー γ_s が 12 mJ/m^2 以上であることが好ましく、 14 mJ/m^2 以上であることがより好ましい。

[0036] [離型層]

離型フィルムの離型層を構成する材料は、前述した物性を満たす離型層を

形成する上で、以下に示す硬化性組成物を用いることが好ましい。つまり、前記離型層は、以下に示す硬化性組成物が硬化してなる層から形成されることが好ましい。

[0037] 硬化性組成物は、分子中に2つ以上のアルケニル基を有するポリシロキサンAと、分子中に2つ以上のヒドロシリル基を有するポリシロキサンBと、密着性付与剤Cと、を含むものである。

[0038] (ポリシロキサンA)

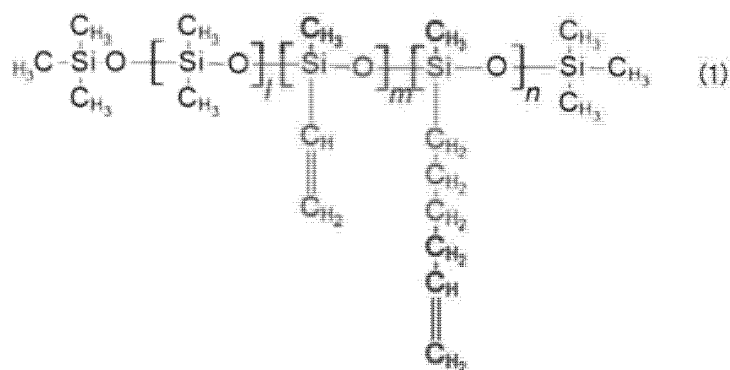
ポリシロキサンAは、側鎖及び／又は末端に2つ以上のアルケニル基を有していればよく、少なくとも側鎖にアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンが好ましく、側鎖のみにアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンがより好ましい。また、アルケニル基を有するシロキサン単位と、ジアルキルシロキサン単位又はアルキルフェニルシロキサン単位とを含む共重合体であることが、離型性を発現させつつ、1分子中のアルケニル基量を調整し易いため好ましい。末端の珪素原子は、トリメチルシラン等のトリアルキルシラン構造であることが好ましい。

[0039] アルケニル基としては、炭素数2以上10以下のアルケニル基が挙げられる。このようなアルケニル基を有することによって、離型層の強度に優れるものとなる。アルケニル基は、好ましくは炭素数2以上8以下のアルケニル基であり、さらに好ましくは炭素数2以上6以下のアルケニル基であり、特に好ましくはビニル基、ヘキセニル基である。アルケニル基が結合する珪素原子には、複数のアルケニル基が結合していてもよいが、アルケニル基とアルキル基とが結合していることが好ましい。その場合のアルキル基としては、メチル基等が好ましい。

[0040] アルケニル基を有するシロキサン単位の他に、ポリシロキサンAに含まれるジアルキルシロキサン単位等としては、ジメチルシロキサン単位、フェニルメチルシロキサン単位などが、好ましいものとして例示される。

[0041] 上記のようなポリシロキサンとしては、例えば下記の構造式(1)で示すようなポリシロキサンを例示することができる。

[0042] [化1]



[0043] 上記式(1)中、 l 、 m および n は0以上の整数(但し $m+n$ は2以上)であるが、 l が1000以上10000以下、 $m+n$ が2以上100以下の範囲であると、十分な離型性を発現させつつ、架橋反応が好適に進行し、離型層の強度が向上するため好ましい。また、同様の観点から、 $(m+n)/(l+m+n+2)$ が0.006以上0.03以下であることが好ましく、0.01以上0.024以下であることがより好ましい。

[0044] なお、上記式は、ブロック共重合体である態様を意味しているのではなく、これらは単にそれぞれの単位の合計数が l 、 m 、 n であることを示しているにすぎない。したがって、上記式におけるポリシロキサンは、ランダム共重合体であってもよく、またブロック共重合体であってもよい。

[0045] 本発明においては、ポリシロキサンAとしては、上記のようなポリシロキサンの1種類を単独で用いてもよいし、1分子中に異なる2種類以上のアルケニル基を有するポリシロキサンを用いてもよいし、また、それぞれ異なるアルケニル基を有する等、構造の異なる2種類以上のポリシロキサンを併用してもよい。

[0046] ポリシロキサンAの重量平均分子量は300,000以上600,000以下であることが好ましく、特に400,000以上550,000以下であることが好ましい。なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した標準ポリスチ

レン換算の値である。

[0047] ポリシロキサン A の重量平均分子量が、300000 以上の場合、架橋後の離型層が適度な塗膜強度を有するようになり、塗膜の脱落をより効果的に防止することができる。また、重量平均分子量が600000 以下の場合、乾燥後の塗膜の平面性が良好になる。

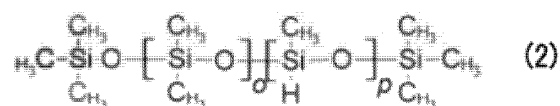
[0048] (ポリシロキサン B)

ポリシロキサン B は、側鎖及び／又は末端に2つ以上のヒドロシリル基（珪素原子に水素原子が直接結合した基）を有していればよく、少なくとも側鎖にヒドロシリル基を有するハイドロジェンポリシロキサンが好ましく、側鎖のみにヒドロシリル基を有するハイドロジェンポリシロキサンがより好ましい。また、ヒドロシリル基を有するシロキサン単位と、ジアルキルシロキサン単位又はアルキルフェニルシロキサン単位とを含む共重合体であることが、離型性を発現させつつ、1分子中のヒドロシリル基量を調整し易いため好ましい。水素原子が直接結合する珪素原子には、複数の水素原子が直接結合していてもよいが、水素原子とアルキル基とが結合していることが好ましい。その場合のアルキル基としては、メチル基等が好ましい。末端の珪素原子は、トリメチルシラン等のトリアルキルシラン構造であることが好ましい。

[0049] ヒドロシリル基を有するシロキサン単位の他に、ポリシロキサン B に含まれるジアルキルシロキサン単位等としては、ジメチルシロキサン単位、フェニルメチルシロキサン単位などが、好ましいものとして例示される。

[0050] かかるハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば下記の構造式（2）で示すようなポリシロキサンが例示できる。

[0051] [化2]



[0052] 上記式（2）中、o は 0 以上の整数、p は 2 以上の整数であるが、o が 0

以上120以下、 p が2以上120以下、 $o + p$ が2以上240以下の範囲であると、架橋反応が好適に進行し、離型層の強度が向上するため好ましい。また、同様の観点から、 $(p) / (o + p + 2)$ が0.3以上1以下であることが好ましい。

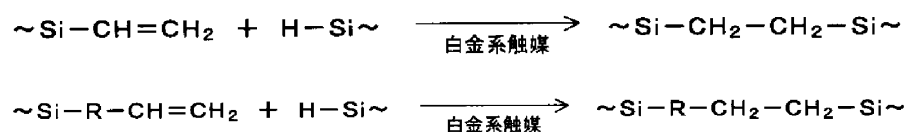
[0053] なお、上記式は、ブロック共重合体である態様を意味しているのではなく、これらは単にそれぞれの単位の合計数が o 、 p であることを示しているにすぎない。したがって、上記式におけるハイドロジェンポリシロキサンは、ランダム共重合体であってもよく、またブロック共重合体であってもよい。

[0054] ポリシロキサンBとしては、上記のようなハイドロジェンポリシロキサンの1種類を単独で用いてもよいし、1分子中におけるヒドロシル基の数が異なる等、構造の異なる2種類以上のハイドロジェンポリシロキサンを併用してもよい。

[0055] ポリシロキサンBの重量平均分子量は、5000以上100000以下であることが好ましく、特に7000以上20000以下であることが好ましい。ポリシロキサンBの重量平均分子量が、5000以上の場合、架橋後の離型層が適度な塗膜強度を有するようになり、塗膜の脱落を防止することが可能となる。また、重量平均分子量が100000以下の場合、乾燥後の塗膜の平面性が良好になる。

[0056] 本発明においては、上記ポリシロキサンAとポリシロキサンBとが、好ましくは後述する白金系触媒等の存在下において付加重合したものが、離型層の主たる成分となる。ここでいう付加重合とは、 $\sim Si-CH=CH_2$ あるいは $\sim Si-R-CH=CH_2$ で表されるポリシロキサンAにおける分子末端または分子側鎖中の官能基と、 $H-Si\sim$ で示されるポリシロキサンBにおける分子末端または分子側鎖中の官能基とが、 $\sim Si-CH_2CH_2-Si\sim$ あるいは $\sim Si-R-CH_2CH_2-Si\sim$ となる反応のことである。ただし、上記官能基中の「 $\sim$ 」は、分子がさらに接続していることを示す。この際の反応を反応式として表すと、下記式のように示される。なお、ここでRは、炭素数1以上8以下のアルキレン基を表す。

[0057] [化3]



[0058] (ポリシロキサン含有量)

前記ポリシロキサンBの有するヒドロシリル基量と、前記ポリシロキサンAの有するアルケニル基量とのモル比が、前記硬化性組成物中において以下の式(c)を満たすことが好ましい。

$$1. \quad 0 \leq \text{Si}-\text{H} / \text{Si}-\text{A} \leq 3.8 \quad (\text{c})$$

(式中、Si-Hはヒドロシリル基のモル量を、Si-Aはアルケニル基のモル量を示す。)

[0059] つまり、離型層は式(a)を満たすものであり、この式を満たすためには、硬化性組成物中のポリシロキサンBの有するヒドロシリル基量を調整するのが好ましい。ポリシロキサンBの有するヒドロシリル基量がポリシロキサンAの有するアルケニル基量と同等から3.8倍までのモル量であることが望ましい。ポリシロキサンBの有するヒドロシリル基量がポリシロキサンAの有するアルケニル基量と同等以上であると、塗膜が十分な強度となり易く、離型層の脱落等の問題が生じにくくなる。このような観点から、上記モル比が1.5以上であることがより好ましく、2.0を超えることが更に好ましい。

[0060] 一方、ポリシロキサンBの有するヒドロシリル基量がポリシロキサンAの有するアルケニル基より3.8倍以下であると、離型層の表面自由エネルギーに含まれる水素結合成分量が適度になり、剥離性が良好となる。このような観点から、上記モル比が3.5以下であることがより好ましく、3.0以下であることが更に好ましい。

[0061] 本発明では硬化性組成物中において、ポリシロキサンAとポリシロキサンBとの混合質量比(B/A)を、好ましくは0.5以上5以下、より好ましくは0.9以上3以下とすることで、式(c)を満たすことが好ましい。こ

のような混合質量比（B／A）とすることで、ポリシロキサンAとポリシロキサンBが適度に反応し、いずれかの成分が離型層表面に析出することを防ぐことができる。

[0062] （密着性付与剤C）

本発明における離型層は、必須成分として密着性付与剤Cを含む。密着性付与剤は離型層を形成する段階においてポリエステルフィルムと離型層の間に移動する傾向があり、ポリエステルフィルムと離型層との密着性を向上させる。これにより該離型フィルムを用いてセラミックグリーンシートを加工するプロセスにおいてポリエステルフィルムから離型層が脱落することを防止でき、結果としてセラミックグリーンシート製造における不良率の低減につながる。

[0063] 密着性付与剤には、離型層であるシリコーン樹脂との密着性を有するために、ポリシロキサンA、又はポリシロキサンBの少なくとも一方と反応する官能基を有することが望ましい。具体的にはヒドロシル基と反応する、ビニル基、エポキシ基、アクリル基、及びメタクリル基からなる群から選ばれる1つ以上の官能基を有することが好ましい。

[0064] また、密着性付与剤は、ポリエステルフィルムとの密着性を付与するために、シランカップリング剤であることが望ましい。シランカップリング剤であれば、ポリシロキサンとの相溶性を有しつつ、ポリエステルフィルムとの密着性（例えば水素結合による効果）を良好に付与することが可能になる。

[0065] シランカップリング剤としては、下記の一般式で示されるものが好ましい。

[0066] [化4]



[0067] 上記一般式中、X¹は上記の官能基を表し、aは、1以上3以下の整数を表す。特に、aは1であることが好ましい。

[0068] R¹は、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲンから選ばれた加水分解可

能な基、またはアルキル基を表す。中でもアルコキシ基、アシルオキシ基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～6のアルコキシ基がさらに好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。アシルオキシ基としては、炭素数2～11のアシルオキシ基が好ましく、炭素数2～7のアシルオキシ基がさらに好ましく、アセトキシ基が特に好ましい。ハロゲンとしては、クロロ基が好ましい。アルキル基としては、炭素数1以上6以下のアルキル基が好ましい。

[0069] R^1 が上記のような態様であることによって、基材フィルムと離型層との密着性に優れたものとなる。

[0070] 上記一般式においては、 $(4-a)$ 個の R^1 が S_i に結合していることを表すが、これらの R^1 はそれぞれ同じ種類のものであってもよいし、異なる種類のものであってもよい。本発明においては、 $(4-a)$ 個の R^1 のうち、その少なくとも1つがアルコキシ基またはアシルオキシ基である態様が好ましく、全ての R^1 がアルコキシ基またはアシルオキシ基である態様がさらに好ましい。

[0071] 一般式のようなシランカップリング剤は、1種又は2種以上を併用してもよく、2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を使用することも可能である。

[0072] また、シランカップリング剤とポリエステルフィルムとの密着性を向上させるために、シランカップリング剤に酢酸やパラトルエンスルホン酸等を添加してもよい。

[0073] 前記硬化性組成物中における密着性付与剤の添加量は、ポリシロキサンAとポリシロキサンBとの合計量に対して、1質量%以上10質量%以下であることが望ましく、より好ましくは2.0質量%以上8.0質量%以下であることが望ましい、1質量%以上であると、離型層と基材の密着性が良好になり、また、10質量%以下であると余分な密着性付与剤が離型層に悪影響を与えにくく、平面性や剥離性が良好になる。

[0074] (触媒D)

離型層を形成するための硬化性組成物は、さらに触媒Dを含有することが好ましい。触媒としては、硬化性組成物の硬化反応を促進させることができるものであれば特に限定されないが、中でも白金族金属系化合物が好ましい。

[0075] 白金族金属系化合物としては、例えば、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、ロジウム等が挙げられる。硬化性組成物がかかる触媒を含有することで、当該硬化性組成物の硬化反応をより効率良く進行させることができる。

[0076] 本実施形態に係る硬化性組成物における触媒Dの含有量は、硬化反応速度を好適な範囲に調整する観点から、触媒D以外の固形分の合計量に対し、1 ppm以上1000 ppm以下程度であることが好ましい。

[0077] (任意成分)

硬化性組成物は、上記成分の他、反応抑制剤、溶媒、反応性官能基を有さないシリコン樹脂、帯電防止剤等を含有していてもよい。

[0078] (離型層の物性)

離型層の厚さは、0.005 μm 以上0.1 μm 以下であることが好ましく、特に0.01 μm 以上0.05 μm 以下であることが好ましい。離型層の厚さが0.005 μm 以上であると、離型層としての機能を発揮するのに十分な厚みとなる。一方、離型層の厚さが0.1 μm 以下の場合、離型層からの塗膜の脱落が発生し難くなる。

[0079] 離型層の表面は、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、平坦であることが望ましく、領域表面平均粗さ (S_a) が7 nm以下かつ最大突起高さ (S_p) が100 nm以下であることが好ましい。さらには領域表面平均粗さ5 nm以下かつ最大突起高さ80 nm以下であることがより好ましい。例えば、最大突起高さ (S_p) は45 nm以下であってもよい。

[0080] 領域表面粗さが7 nm以下、且つ、最大突起高さが100 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の発生がなく、歩留まりが良好で好ましい。領域表面平均粗さ（ S_a ）は小さいほど好ましいと言えるが、 0.1 nm 以上であっても構わず、 0.3 nm 以上であっても構わない。最大突起高さ（ S_p ）も小さいほど好ましいと言えるが、 1 nm 以上でも構わず、 3 nm 以上であっても構わない。

[0081] [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は、ポリエステルの樹脂成分として含むフィルムであり、好ましくは、樹脂成分中にポリエステルを最も多く含有（例えば90質量%以上）するフィルムである。

[0082] 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。

[0083] 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り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。

[0084] 上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの固有粘度は 0.50 dl/g

以上 0.70 dl/g 以下が好ましく、 0.52 dl/g 以上 0.62 dl/g 以下がより好ましい。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。

[0085] 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場合がある。

[0086] 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。

[0087] 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倍以上8倍以下、特に2倍以上6倍以下の延伸をすることが好ましい。

[0088] 上記ポリエステルフィルムは、厚みが $12 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以上 $38 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは、 $19 \mu\text{m}$ 以上 $33 \mu\text{m}$ 以下である。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り、環境負荷を小さくする上で好ましい。

[0089] 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 $1.0 \mu\text{m}$ 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 $1.0\mu\text{m}$ 以上の無機粒子を実質的に含まない。

[0090] この態様において、表面層Aに、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 未満 1nm 以上の粒子は存在してもよい。表面層Aが、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 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。

[0091] 一態様において、表面層Aは、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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、 $1.0\mu\text{m}$ 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 50ppm 以下、好ましくは 10ppm 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 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まない」とは、積極的に粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子を含まないことを意味する。

[0095] 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。

- [0096] 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Dを設けることが好ましい。
- [0097] 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5000ppm以上15000ppm以下含有することが好ましい。
- [0098] このとき、表面層Bのフィルムの領域表面平均粗さ（Sa）は、1nm以上40nm以下の範囲であることが好ましい。より好ましくは、5nm以上35nm以下の範囲である。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。
- [0099] 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、アルミナー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。

[0100] 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。なお、粒子の平均粒子径の測定方法は、加工後のフィルムの断面の粒子を走査型電子顕微鏡で観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とする方法で行うことができる。本発明の目的を満たすものであれば、粒子の形状は特に限定されるものでなく、球状粒子、不定形の球状でない粒子を使用できる。不定形の粒子の粒子径は円相当径として計算することができる。円相当径は、観察された粒子の面積を円周率(π)で除し、平方根を算出し2倍した値である。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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質量%以上90質量%以下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(Sa)は、上記の範囲を満足することが好ましい。

[0104] 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Dを設けてもよく、コロナ処理などを施すこともできる。

[0105] 表面層Bに粒子を含まない場合は、表面層B上に粒子を含んだコート層Dで易滑性を持たせることも好ましい。本コート層Dを設ける手段は、特に限定されないが、ポリエステルフィルムの製膜中に塗工する所謂インラインコート法で設けることが好ましい。また、ポリエステルフィルムの離型層を積層しない側の表面に易滑性を持たせるコート層Dを設ける場合には、ポリエステルフィルムは表面層A及びBを有している必要はなく、無機粒子を実質的に含有しない単層のポリエステルフィルムからなってもよい。

[0106] 表面層Bの領域表面平均粗さ(Sa)は、40nm以下が好ましく、35nm以下がより好ましく、さらに好ましくは30nm以下である。また、表面層Bあるいは単層ポリエステルフィルムの離型層を積層しない側の表面にコート層Dで易滑性を持たせる場合は、その表面のSaは、コート層Dを積層した表面を測定するものとし、前記の表面層Bの領域表面平均粗さ(Sa)と同等範囲であることが好ましい。

[0107] 前記のポリエステルフィルムについて離型層を積層しない側の表面のコート層D中には、少なくともバインダー樹脂及び粒子が含まれていることが好ましい。

[0108] (コート層Dのバインダー樹脂)

易滑塗布層を構成するバインダー樹脂としては特に限定されないが、ポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニル系樹脂(ポリビニルアルコール等)、ポリアルキレングリコール

、ポリアルキレンイミン、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、でんぷん類等が挙げられる。これらの中でも粒子の保持、密着性の観点から、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂を使用することが好ましい。また、ポリエステルフィルムとのなじみを考慮した場合、ポリエステル樹脂が特に好ましい。溶剤への溶解性、分散性、さらには基材フィルムや他の層との接着性を達成させるため、バインダーのポリエステルは共重合ポリエステルであることが好ましい。なお、ポリエステル樹脂はポリウレタン変性されていても良い。また、ポリエステル基材フィルム上の易滑塗布層を構成する他の好ましいバインダー樹脂としてはウレタン樹脂が挙げられる。ウレタン樹脂としてはポリカーボネートポリウレタン樹脂が挙げられる。さらに、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂は併用しても良く、上記の他のバインダー樹脂を併用してもよい。

[0109] (コート層Dの架橋剤)

本発明において、易滑塗布層中に架橋構造を形成させるために、易滑塗布層は架橋剤が含まれて形成されていてもよい。架橋剤を含有させることにより、高温高湿下での密着性を更に向上させることが可能になる。具体的な架橋剤としては、尿素系、エポキシ系、メラミン系、イソシアネート系、オキサゾリン系、カルボジイミド系、アジリジン等が挙げられる。また、架橋反応を促進させるため、触媒等を必要に応じて適宜使用することができる。

[0110] (コート層D中の粒子)

易滑塗布層は、表面にすべり性を付与するために、滑剤粒子を含むことが好ましい。粒子は、無機粒子であっても、有機粒子であってもよく、特に限定されるものではないが、(1)シリカ、カオリナイト、タルク、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、硫酸バリウム、カーボンブラック、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、加水ハロイサイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム等の無機

粒子、(2) アクリルあるいはメタアクリル系、塩化ビニル系、酢酸ビニル系、ナイロン、スチレン／アクリル系、スチレン／ブタジエン系、ポリスチレン／アクリル系、ポリスチレン／イソプレン系、ポリスチレン／イソプレン系、メチルメタアクリレート／ブチルメタアクリレート系、メラミン系、ポリカーボネート系、尿素系、エポキシ系、ウレタン系、フェノール系、ジアリルフタレート系、ポリエステル系等の有機粒子が挙げられるが、塗布層に適度な滑り性を与えるために、シリカが特に好ましく使用される。

[0111] 粒子の平均粒径は10 nm以上であることが好ましく、より好ましくは20 nm以上であり、さらに好ましくは30 nm以上である。粒子の平均粒径は10 nm以上であると、凝集しにくく、滑り性が確保できて好ましい。

[0112] 粒子の平均粒径は1000 nm以下であることが好ましく、より好ましくは800 nm以下であり、さらに好ましくは600 nm以下である。粒子の平均粒径が1000 nm以下であると、透明性が保たれ、また、粒子が脱落することがなく好ましい。

[0113] また、例えば、平均粒径が10 nm以上270 nm以下程度の小さい粒子と、平均粒径が300 nm以上1000 nm以下程度の大きい粒子を混用することも、後述の領域表面平均粗さ(Sa)、最大突起高さ(RP)を小さく保ちながら、粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)を小さくして、すべり性と平滑性を両立させる上で好ましく、特に好ましくは、30 nm以上250 nm以下の小さい粒子と、平均粒径が350 nm以上600 nm以下の大きい粒子を併用することである。小さい粒子と大きい粒子を混用する場合、塗布層固形分全体に対して、小さい粒子の質量含有率を大きい粒子の質量含有率より大きくしておくことが好ましい。

[0114] [離型層の形成]

本発明において、離型層の形成方法は、特に限定されず、離型性の化合物を溶解もしくは分散させた塗液を、基材のポリエステルフィルムの一方の面に塗布等により展開し、溶媒等を乾燥により除去後、硬化させる方法が用いられる。

- [0115] 本発明の離型層を基材フィルム上に溶液塗布により塗布する場合の溶媒乾燥の乾燥温度は、 50°C 以上、 120°C 以下であることが好ましく、 60°C 以上、 100°C 以下であることがより好ましい。その乾燥時間は、 30 秒以下が好ましく、 20 秒以下がより好ましい。さらに溶剤乾燥後、活性エネルギー線を照射し硬化反応を進行させることが好ましい。この時を用いる活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、 X 線などを使用することができるが、紫外線が使用しやすく好ましい。照射する紫外線量としては光量で $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上とすることで組成物の硬化が十分進行し、 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下とすることで加工時の速度を向上させることができるため経済的に離型フィルムを作成することができ好ましい。
- [0116] 本発明において、離型層を塗布するときの塗液の表面張力は、特に限定されないが $30\text{ mN}/\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面張力を前記のようにすることで、塗工後の塗れ性が向上し、乾燥後の塗膜表面の凹凸を低減することができる。
- [0117] 上記塗液の塗布法としては、公知の任意の塗布法が適用出来、例えばグラビアコート法や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が利用できる。
- [0118] [セラミックグリーンシート]
- 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は、セラミックグリーンシートの製造に好適に使用されるものである。また、本発明のセラミックグリーンシートの製造方法は、以上で説明した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 $0.2\text{ }\mu\text{m}\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有することを特徴とするものである。
- [0119] 当該セラミックグリーンシートは、セラミックを含むシートであれば、特

に限定されない。一態様において、本発明の離型フィルムは、無機化合物を含むセラミックグリーンシートを成型するための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。本発明は、平滑性の高い離型層を有するため、これら無機化合物をセラミックグリーン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、セラミックグリーンシートの破損、離型層からセラミックグリーンシートの剥離が困難になる問題を抑制できる。

[0120] セラミックグリーン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、無機化合物を含むセラミックグリーンシートは、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。また、樹脂成分として、例えば、ポリビニルブチラル系樹脂を含むことができる。

[0121] 一態様において、セラミックグリーンシートは厚さが、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0122] 例えば、本発明は、このような無機化合物を含むセラミックグリーンシートを製造するための離型フィルムを製造する方法を、提供できる。また、本発明における、離型フィルムの製造方法は、厚さが $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下のセラミックグリーンシートを成型する工程を含んでもよい。

[0123] [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。

- [0124] 一態様において、本発明の離型フィルムは、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。
- [0125] 例えば、本発明の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、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下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。
- [0126] 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、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下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

- [0127] 以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明では、以下の方法により、物性等を測定し、又は評価した。以下、特に断りのない限り、「部」とあるのは「質量部」を、「%」とあるのは「質量%」を意味する。
- [0128] (ポリシロキサンA及びBの混合物の官能基量)
- 使用するポリシロキサンA及びBと同じ混合比率のシリコーン混合物に、固形分10質量%となるように重クロロホルムを加えて溶解し、得られた混合液をNMR管に入れた。NMR管に入れた試料について、核磁気共鳴装置(BRUKER社製、NMR AVANCE NEO 600)を用いてN

MR測定を行い、アルケニル基およびヒドロシリル基の各官能基量（mmol）を定量した。

[0129] 上記の測定結果から、以下の式を用いてアルケニル基とヒドロシリル基のモル比を計算した。

$$\text{モル比} = \text{Si-H} / \text{Si-A}$$

（式中、Si-Hはヒドロシリル基のモル量を、Si-Aはアルケニル基のモル量を示す。）

[0130] （重量平均分子量）

試料濃度を0.2%に調整した試料溶液を、0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、下記条件にてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析を行い、重量平均分子量を求めた。分子量は標準ポリスチレン換算で算出した。

装置：TOSOH HLC-8320GPC

カラム：TSKgel SuperHM-H×2 + TSKgel SuperH2000（TOSOH）

溶媒：クロロホルム100%

流速：0.6ml/min

濃度：0.2%

注入量：20μl

温度：40℃

検出器：RI

[0131] （離型層厚み）

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、蛍光X線装置（Rigaku製ZSX PRIMUSII）によりSi強度を測定し、検量線法によりコート量を計算した。

[0132] (離型層の領域表面平均粗さ S_a 、最大突起高さ S_p)

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 (S_a) は、5 回測定の平均値を採用し、最大突起高さ (S_p) 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。

[0133] (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 $187\mu\text{m} \times 139\mu\text{m}$

(解析条件)

- ・面補正: 4 次補正
- ・補間処理: 完全補間

[0134] (離型層の表面自由エネルギー)

平坦なガラス基板上に離型フィルムを固定し、接触角計 (協和界面化学製 DM-501) を用いて離型フィルム上に水 $1.9\mu\text{L}$ を滴下し、液滴が静止した 60 秒後に液滴と離型層からなる角度を測定し、5 回の測定の平均値を θ_1 とした。同様に離型フィルム上にヨウ化メチレン $0.9\mu\text{L}$ を滴下し、液滴が静止した 30 秒後に液滴と離型層からなる角度を測定し、5 回の測定の平均値を θ_2 とした。さらに離型フィルム上にエチレングリコール $0.9\mu\text{L}$ を滴下し、液滴が静止した 30 秒後に液滴と離型層からなる角度を測定し、5 回の測定の平均値を θ_3 とした。

[0135] 上記の θ_1 、 θ_2 、 θ_3 および表 2 に記載される水、ヨウ化メチレン、エチレングリコールの γ_{LVnd} 、 γ_{LVnp} 、 γ_{LVnh} 、 γ_{Ln} (但し、 $n = 1, 2$ 又は 3 であり、水、ヨウ化メチレン、又はエチレングリコールに対応する) から、以下の式により離型層の表面自由エネルギーの分散成分 γ_{SVd} 、双極子成分 γ_{SVp} 、水素結合成分 γ_{SVh} を計算により算出し、その合計を離型層の表面自由エネルギー γ_S とした。なお、表面自由エネルギー

及び各成分の単位は「m J／m²」である。

[0136] [表2]

	分散成分	双極子成分	水素結合成分	合計
	γ LVnd	γ LVnp	γ LVnh	γ Ln
水	29.1	1.3	42.4	72.8
ヨウ化メチレン	46.8	4.0	0.0	50.8
エチレングリコール	30.1	0.0	17.6	47.7

[0137] [数2]

$$\sqrt{\gamma_{SV}^d\gamma_{LV1}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p\gamma_{LV1}^p} + \sqrt{\gamma_{SV}^h\gamma_{LV1}^h} = \frac{\gamma_{L1}(1+\cos\theta_f)}{2}$$

$$\sqrt{\gamma_{SV}^d\gamma_{LV2}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p\gamma_{LV2}^p} + \sqrt{\gamma_{SV}^h\gamma_{LV2}^h} = \frac{\gamma_{L2}(1+\cos\theta_g)}{2}$$

$$\sqrt{\gamma_{SV}^d\gamma_{LV3}^d} + \sqrt{\gamma_{SV}^p\gamma_{LV3}^p} + \sqrt{\gamma_{SV}^h\gamma_{LV3}^h} = \frac{\gamma_{L3}(1+\cos\theta_h)}{2}$$

[0138] $\gamma_{SVd} + \gamma_{SVp} + \gamma_{SVh} = \gamma_S$

(セラミックシートの剥離力)

下記、材料からなるスラリー組成物Ⅰを10分間攪拌混合し、ビーズミルを用いて直径0.5mmのジルコニアビーズで10分間分散し1次分散体を得た。その後下記材料からなるスラリー組成物Ⅱを(スラリー組成物Ⅰ)：(スラリー組成物Ⅱ)＝3.4：1.0の比率になるように1次分散体に加え、ビーズミルを用いて直径0.5mmのジルコニアビーズで10分間2次分散し、セラミックスラリーを得た。

(スラリー組成物Ⅰ)

トルエン	22.3
質量部	
エタノール	18.3

質量部

チタン酸バリウム（平均粒径 100 nm） 57.5

質量部

ホモゲノール L-18（花王社製） 1.9

質量部

（スラリー組成物 I I）

トルエン 39.6

質量部

エタノール 39.6

質量部

フタル酸ジオクチル 3.3

質量部

ポリビニルブチラル（積水化学社製、エスレック BM-S） 16.3

質量部

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムエチルサルフェート 0.5

質量部

次いで得られた離型フィルムサンプルの離型面にアプリケーターを用いて乾燥後のスラリーが 1.0 μm になるように塗工し 60℃で 1 分乾燥して、セラミックグリーンシート付き離型フィルムを得た。得られたセラミックグリーンシート付き離型フィルムを除電機（キーエンス社製、SJ-F020）を用いて除電した後に剥離試験機（協和界面科学社製、VPA-3、ロードセル荷重 0.1 N）を用いて、剥離角度 90 度、剥離温度 25℃、剥離速度 10 m/min で剥離した。剥離する向きとしては、剥離試験機付属の SUS 板上に両面接着テープ（日東電工社製、No. 535A）を貼りつけ、その上にセラミックグリーンシート側を両面テープと接着する形で離型フィルムを固定し、離型フィルム側を引っ張る形で剥離した。得られた測定値のうち、剥離距離 20 mm 以上 70 mm 以下の剥離力の平均値を算出し、その値を剥離力とした。測定は計 5 回実施し、その剥離力の平均値の値を採用し

た。

[0139] (セラミックグリーンシートのピンホール評価)

前記セラミックシートの剥離力の評価と同様にして離型フィルムの離型面に厚さ1 μm のセラミックグリーンシートを成型した。次いで、成型したセラミックグリーンシート付き離型フィルムから離型フィルムを剥離し、セラミックグリーンシートを得た。得られたセラミックグリーンシートのフィルム幅方向の中央領域において25 cm^2 の範囲でセラミックスラリーの塗布面の反対面から光を当て、光が透過して見えるピンホールの発生状況を観察し、下記基準で目視判定した。

○：ピンホールの発生なし

×：ピンホールの発生が1個以上

[0140] (PVBシートへのSi転写量)

離型フィルムサンプルの離型面にアプリーケーターを用いてポリビニルブチラール（積水化学社製 エスレックBM-S）を乾燥後の樹脂の厚さが1.0 μm になるように塗工し60℃で1分乾燥して、PVBシート付き離型フィルムを得た。PVBシート付き離型フィルムを23℃65RHの環境下で24時間静置後、離型フィルムからPVBシートを剥離し、PVBシートの離型フィルムと接触した面を蛍光X線装置（Rigaku製ZSX PRIMUMSII）によりSi強度（Kcps）を測定した。

[0141] (離型層のポリエステル基材への裏移り)

離型フィルムサンプルを5 $\text{cm} \times 5 \text{cm}$ に6枚カットしたうえで離型面と離型面と反対の面が接触するように6枚重ね、30MPaの荷重をかけた状態で10分間加圧処理した。その後、6枚の離型フィルムを剥離し、6枚について離型面と反対の面を赤色のマジックペン（寺西化学工業製MGD-T2）で赤く塗り、マジックインキがはじくかどうかを確認した。

○：6枚の全てでハジキ箇所が0箇所

×：6枚の何れかでハジキ箇所が1箇所以上

[0142] (離型層の経時での密着性)

離型フィルムサンプルを60℃90%RHの環境で3日間保管したのち、離型層を学振式摩擦試験器（山口科学産業社製）で荷重ヘッド部とフィルムの接触部にガーゼ（白十字株式会社製ハクジュウジガーゼ）を介してパール紙（東洋紡株式会社製東洋紡エステルフィルム P4255-35）を用い、ヘッド部の荷重を200gf/25mm²（5mm×5mm）[0.0785MPa]とし、フィルムを10往復させて荷重ヘッド部と擦った後、離型面を赤色のマジックペン（寺西化学工業製MGD-T2）で赤く塗り、マジックインキがはじくかどうかを確認した。

○： マジックインキがはじく

△： マジックインキがはじかない部位がある

×： マジックインキがはじかない

[0143] （ポリエチレンテレフタレートペレット（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.

9 μm 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0.6 μm 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20 μm 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0.60 dl/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。

[0144] （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0.62 dl/gのPETチップを得た（以後、PET（II）と略す。）。

[0145] （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15 μm 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15 μm 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45 m/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PET（I）／（II）＝60質量％／40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℃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℃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 1nm 、表面層BのSaは 28nm であった。

[0146] (積層フィルムX2の製造)

積層フィルムX2としては、表面層A側、表面層B側にいずれもPET(11)を用いて積層フィルムX1と同様に積層し、シート状に $45\text{m}/\text{分}$ のスピードで押出(キャスト)し、静電密着法により 30°C のキャストドラム上に静電密着・冷却させ、固有粘度が $0.59\text{dl}/\text{g}$ の未延伸ポリエチレンテレフタレートシートを得た。この未延伸PETシートを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで 100°C に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に 3.5 倍延伸して、一軸延伸PETフィルムを得た。次いで、下記易滑塗布液をバーコーターでPETフィルムの片面に塗布した後、 80°C で 15 秒間乾燥した。なお、最終延伸、乾燥後の塗布量が $0.1\mu\text{m}$ になるように調整した。引続いてテンターで、 150°C で幅方向に 4.0 倍に延伸し、フィルムの幅方向の長さを固定した状態で、 230°C で 0.5 秒間加熱し、さらに 230°C で 10 秒間 3% の幅方向の弛緩処理を行ない、厚さ $31\mu\text{m}$ のインラインコーティングポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムX2の表面層AのSaは 1nm 、表面層BのSaは 14nm であった。

[0147] (易滑塗布液)

水	45.82質量部
イソプロピルアルコール	35.00質量部
アクリルポリオール樹脂	10.36質量部

(DSM Coating Resins社製 NeoCryl A-

614、T_g 74℃、酸価55%、固形分濃度32質量%)

オキサゾリン系架橋剤D-1 5.68質量部

(固形分濃度25質量%)

アクリル粒子水分散体 2.37質量部

(日本触媒製、商品名MX200W、平均粒径350nm、固形分濃度10質量%)

アクリル粒子水分散体 0.47質量部

(日本触媒製、商品名MX300W、平均粒径450nm、固形分濃度10質量%)

界面活性剤H-1 (フッ素系、固形分濃度10質量%) 0.30質量部

[0148] (実施例1)

ポリシロキサンAとして、構造式(1)で示すビニル変性シリコーン樹脂(重量平均分子量:466000、構造式(1)中、 $l=3120$ 、 $m=46$ 、 $n=0$)と、ポリシロキサンBとして、構造式(2)で示すポリメチルヒドロジェンシロキサン(重量平均分子量:8400、構造式(2)中、 $o=3$ 、 $p=65$)と、をモル比(ヒドロシル基量/アルケニル基量)が2.0になるように調整したシリコーン混合物R1を用意し、シリコーン混合物R1と密着性付与剤S1と触媒P1とを含む下記の離型層形成用コート液M1を調液した。

(離型層形成用コート液M1)

メチルエチルケトン 64.3部

トルエン 34.0部

シリコーン混合物R1 1.5部

密着性付与剤S1 0.083部

(ダウ・東レ株式会社製SD7200(ビニルトリアセトキシシランとグリシドキシプロピルトリメトキシシランの反応物 固形物濃度90%))

触媒P1 0.1部

(ダウ・東レ株式会社製SRX212(1, 1, 3, 3-テトラメチルー

1, 3-ジビニルジシロキサン(白金錯体、固形分濃度5%))

積層フィルムX1の表面層A上に上記組成の離型層形成用コート液M1を、リバースグラビアを用いて乾燥後の塗布量が0.020 μ mになるように塗工した。その後、0.5秒後に第1の乾燥炉に入るように加工速度を調整し、第1の乾燥炉温度120℃、第2の乾燥炉温度90℃で連続的に加熱乾燥した。乾燥工程後、冷却ロール上で紫外線照射機(ヘレウス社製、Hバルブ)を用いて積算光量100mJ/cm²の紫外線を照射し、離型層を硬化させることでセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0149] (実施例2)

ポリシロキサンAとして、構造式(1)で示すビニル変性シリコーン樹脂(重量平均分子量:495000、構造式(1)中、 $l=2820$, $m=60$, $n=0$)と、ポリシロキサンBとして、構造式(2)で示すポリメチルヒドロジェンシロキサン(重量平均分子量:8400、構造式(2)中、 $o=3$, $p=65$)と、をモル比(ヒドロシル基量/アルケニル基量)が1.0になるように調整したシリコーン混合物R2を用意し、シリコーン混合物R2と密着性付与剤S1と触媒P1とを含む下記の離型層形成用コート液M2を調液したことを除いては実施例1と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液M2)

メチルエチルケトン	64.3部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物R2	1.5部
密着性付与剤S1	0.083部
触媒P1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

す。

[0150] (実施例3)

ポリシロキサンAとして、構造式(1)で示すビニル変性シリコーン樹脂(重量平均分子量:520000、構造式(1)中、 $l=3700$, $m=40$, $n=0$)と、ポリシロキサンBとして、構造式(2)で示すポリメチルヒドロジェンシロキサン(重量平均分子量:8400、構造式(2)中、 $o=3$, $p=65$)と、をモル比(ヒドロシリル基量/アルケニル基量)が3.0になるように調整したシリコーン混合物R3を用意し、シリコーン混合物R3と密着性付与剤S1と触媒とを含む下記の離型層形成用コート液M3を調液したことを除いては実施例1と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液M3)

メチルエチルケトン	64.3部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物R3	1.5部
密着性付与剤S1	0.083部
触媒P1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0151] (実施例4)

離型層形成用コート液M1を乾燥後の塗布量が0.050 μm になるように塗工したことを除いては実施例1と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0152] (実施例5)

離型層形成用コート液M1を乾燥後の塗布量が0.080 μm になるよう

に塗工したことを除いては実施例 1 と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表 3 に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表 4 に示す。

[0153] (実施例 6)

シリコーン混合物 R 1 と密着性付与剤 S 2 と触媒 P 1 とを含む下記の離型層形成用コート液 M 4 を乾燥後の塗布量が 0. 0 2 0 μ m になるように塗工したことを除いては実施例 1 と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液 M 4)

メチルエチルケトン 6 4. 3 部

トルエン 3 4. 0 部

シリコーン混合物 R 1 1. 5 部

密着性付与剤 S 2 0. 0 7 5 部

(信越化学工業株式会社製、K B M 5 0 3 (3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、固形物濃度 1 0 0 %))

p-トルエンスルホン酸 0. 0 0 8 部

触媒 P 1 0. 1 部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表 3 に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表 4 に示す。

[0154] (実施例 7)

シリコーン混合物 R 1 と密着性付与剤 S 3 と触媒 P 1 とを含む下記の離型層形成用コート液 M 5 を乾燥後の塗布量が 0. 0 2 0 μ m になるように塗工したことを除いては実施例 1 と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液 M 5)

メチルエチルケトン 6 4. 3 部

トルエン	34.0部
シリコーン混合物R1	1.5部
密着性付与剤S3	0.075部
(信越化学工業株式会社製、KBM403 (3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、固形物濃度100%))	
p-トルエンスルホン酸	0.008部
触媒P1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0155] (実施例8)

シリコーン混合物R1と密着性付与剤S4と触媒P1とを含む下記の離型層形成用コート液M6を乾燥後の塗布量が0.020 μ mになるように塗工したことを除いては実施例1と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液M6)

メチルエチルケトン	64.3部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物R1	1.5部
密着性付与剤S4	0.075部
(信越化学工業株式会社製、KBM1003 (ビニルトリメトキシシラン、固形物濃度100%))	
p-トルエンスルホン酸	0.008部
触媒P1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0156] (実施例9)

密着性付与剤 S 1 の含有比率が異なる下記の離型層形成用コート液 M 7 を乾燥後の塗布量が 0. 0 2 0 μ m になるように塗工したことを除いては実施例 1 と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液 M 7)

メチルエチルケトン	6 4. 4 部
トルエン	3 4. 0 部
シリコーン混合物 R 1	1. 5 部
密着性付与剤 S 1	0. 0 4 2 部
触媒 P 1	0. 1 部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表 3 に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表 4 に示す。

[0157] (実施例 1 0)

密着性付与剤 S 1 の含有比率が異なる下記の離型層形成用コート液 M 8 を乾燥後の塗布量が 0. 0 2 0 μ m になるように塗工したことを除いては実施例 1 と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液 M 8)

メチルエチルケトン	6 4. 3 部
トルエン	3 4. 0 部
シリコーン混合物 R 1	1. 5 部
密着性付与剤 S 1	0. 1 2 5 部
触媒 P 1	0. 1 部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表 3 に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表 4 に示す。

[0158] (実施例 1 1)

密着性付与剤 S 1 の含有比率が異なる下記の離型層形成用コート液 M 9 を乾燥後の塗布量が 0. 0 2 0 μ m になるように塗工したことを除いては実施

例 1 と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液 M 9)

メチルエチルケトン	64.3部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物 R 1	1.5部
密着性付与剤 S 1	0.008部
触媒 P 1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表 3 に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表 4 に示す。

[0159] (実施例 1 2)

密着性付与剤 S 1 の含有比率が異なる下記の離型層形成用コート液 M 1 0 を乾燥後の塗布量が 0.020 μm になるように塗工したことを除いては実施例 1 と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液 M 1 0)

メチルエチルケトン	64.1部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物 R 1	1.5部
密着性付与剤 S 1	0.250部
触媒 P 1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表 3 に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表 4 に示す。

[0160] (実施例 1 3)

離型層形成用コート液 M 1 を積層フィルム X 2 に塗工したことを除いては実施例 1 と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表 3 に示す。

す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0161] (実施例14)

ポリシロキサンAとして、構造式(1)で示すビニル変性シリコーン樹脂(重量平均分子量:18000、構造式(1)中、 $l=110$, $m=3$, $n=1$)と、ポリシロキサンBとして、構造式(2)で示すポリメチルハイドロジェンシロキサン(重量平均分子量:8400、構造式(2)中、 $o=3$, $p=65$)と、をモル比(ヒドロシル基量/アルケニル基量)が1.6になるように調整したシリコーン混合物R4を用意し、シリコーン混合物R4と密着性付与剤S1と触媒P1とを含む下記の離型層形成用コート液M11を調液したことを除いては実施例1と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液M11)

メチルエチルケトン	64.3部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物R4	1.5部
密着性付与剤 S1	0.083部
触媒P1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0162] (実施例15)

ポリシロキサンAとして、構造式(1)で示すビニル変性シリコーン樹脂(重量平均分子量:500000、構造式(1)中、 $l=3460$, $m=25$, $n=4$)と、ポリシロキサンBとして、構造式(2)で示すポリメチルハイドロジェンシロキサン(重量平均分子量:8400、構造式(2)中、 $o=3$, $p=65$)と、をモル比(ヒドロシル基量/アルケニル基量)が3.5になるように調整したシリコーン混合物R5を用意し、シリコーン混

合物 R 5 と密着性付与剤 S 1 と触媒 P 1 とを含む下記の離型層形成用コート液 M 1 2 を調液したことを除いては実施例 1 と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液 M 1 2)

メチルエチルケトン	64.3部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物 R 5	1.5部
密着性付与剤 S 1	0.083部
触媒 P 1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表 3 に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表 4 に示す。

[0163] (比較例 1)

ポリシロキサン A として、構造式 (1) で示すビニル変性シリコーン樹脂 (重量平均分子量: 480000、構造式 (1) 中、 $l=3220$, $m=13$, $n=7$) と、ポリシロキサン B として、構造式 (2) で示すポリメチルヒドロジェンシロキサン (重量平均分子量: 8400、構造式 (2) 中、 $o=3$, $p=65$) と、をモル比 (ヒドロシル基量/アルケニル基量) が 4.0 になるように調整したシリコーン混合物 R 6 を用意し、シリコーン混合物 R 6 と密着性付与剤 S 1 と触媒 P 1 とを含む下記の離型層形成用コート液 M 1 3 を調液したことを除いては実施例 1 と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液 M 1 3)

メチルエチルケトン	64.3部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物 R 6	1.5部
密着性付与剤 S 1	0.083部
触媒 P 1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0164] (比較例2)

ポリシロキサンAとして、構造式(1)で示すビニル変性シリコーン樹脂(重量平均分子量: 462000、構造式(1)中、 $l = 2820$, $m = 60$, $n = 0$)と、ポリシロキサンBとして、構造式(2)で示すポリメチルヒドロジェンシロキサン(重量平均分子量: 8400、構造式(2)中、 $o = 3$, $p = 65$)と、をモル比(ヒドロシリル基量/アルケニル基量)が0.8になるように調整したシリコーン混合物R7を用意し、シリコーン混合物R7と密着性付与剤S1と触媒P1とを含む下記の離型層形成用コート液M14を調液したことを除いては実施例1と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液M14)

メチルエチルケトン	64.3部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物R7	1.5部
密着性付与剤S1	0.083部
触媒P1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0165] (比較例3)

シリコーン混合物R1と密着性付与剤S4と触媒P1とを含む下記の離型層形成用コート液M15を乾燥後の塗布量が $0.020\mu\text{m}$ になるように塗工したことを除いては実施例1と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液M15)

メチルエチルケトン	64.3部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物R1	1.5部
密着性付与剤S4	0.075部
(信越化学工業株式会社製、KBM503(N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、固形物濃度100%))	
p-トルエンスルホン酸	0.008部
触媒P1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0166] (比較例4)

シリコーン混合物R1と触媒P1とを含み、密着性付与剤を含まない下記の離型層形成用コート液M16を乾燥後の塗布量が0.020 μ mになるように塗工したことを除いては実施例1と同様の方法でセラミックグリーンシート製造用離型フィルムを得た。

(離型層形成用コート液M16)

メチルエチルケトン	64.4部
トルエン	34.0部
シリコーン混合物R1	1.5部
触媒P1	0.1部

その際に使用した離型層形成用コート液と積層フィルムの概要を表3に示す。また、得られた離型フィルムの各種物性の評価を行った結果を表4に示す。

[0167]

[表3]

	離型層形成用コート液						積層 フィルム
	シリコーン混合物			密着性付与剤			
	種類	種類	重量平均分子量	モル比 (ヒドロシリル基量 ／アルケニル基量)	種類	シリコーン混合物 に対する比率 (質量%)	
実施例1	M1	R1	466000	2.0	S1	5.0	X1
実施例2	M2	R2	495000	1.0	S1	5.0	X1
実施例3	M3	R3	520000	3.0	S1	5.0	X1
実施例4	M1	R1	466000	2.0	S1	5.0	X1
実施例5	M1	R1	466000	2.0	S1	5.0	X1
実施例6	M4	R1	466000	2.0	S2	5.0	X1
実施例7	M5	R1	466000	2.0	S3	5.0	X1
実施例8	M6	R1	466000	2.0	S4	5.0	X1
実施例9	M7	R1	466000	2.0	S1	2.5	X1
実施例10	M8	R1	466000	2.0	S1	7.5	X1
実施例11	M9	R1	466000	2.0	S1	0.5	X1
実施例12	M10	R1	466000	2.0	S1	15	X1
実施例13	M1	R1	466000	2.0	S1	5.0	X2
実施例14	M11	R4	18000	1.6	S1	5.0	X1
実施例15	M12	R5	500000	3.5	S1	5.0	X1
比較例1	M13	R6	480000	4.0	S1	5.0	X1
比較例2	M14	R7	462000	0.8	S1	5.0	X1
比較例3	M15	R1	466000	2.0	S5	5.0	X1
比較例4	M16	R1	466000	2.0	—	0.0	X1

[表4]

	離型層物性				離型層の表面自由エネルギー						セラミックスシート		PVB
	厚さ (μm)	領域表面平均粗さ $S_a(\text{nm})$	最大突起高さ $S_p(\text{nm})$	裏移り	終時密着性	γSVd (mJ/m^2)	γSVp (mJ/m^2)	γSVh (mJ/m^2)	γS (mJ/m^2)	$\gamma\text{SVh}/\gamma\text{S}$ X100	剥離力 (mN/mm)	ピンホール 評価	Si転写量 (Kcps)
実施例1	0.020	1.5	29.2	○	○	16.4	2.2	0.3	18.8	1.6	0.82	○	0.003
実施例2	0.020	2.0	30.5	○	○	12.9	2.7	0.8	16.4	4.8	0.56	○	0.011
実施例3	0.020	1.8	45.2	○	○	9.7	5.9	1.0	16.7	6.3	0.90	○	0.031
実施例4	0.050	1.9	26.8	○	○	15.5	1.0	0.3	16.8	1.9	0.50	○	0.014
実施例5	0.080	1.6	29.5	○	○	16.2	0.3	0.2	16.7	1.5	0.94	○	0.018
実施例6	0.020	1.8	48	○	○	13.8	2.2	0.6	16.7	3.6	0.85	○	0.016
実施例7	0.020	1.7	43.9	○	○	14.0	1.9	0.6	16.5	3.5	0.85	○	0.007
実施例8	0.020	1.6	40.2	○	○	17.1	0.1	0.5	17.8	3.0	0.90	○	0.006
実施例9	0.020	1.6	35.3	○	○	11.9	5.7	0.8	18.4	4.2	0.76	○	0.003
実施例10	0.020	1.6	41.8	○	○	11.8	5.6	0.8	18.2	4.6	0.73	○	0.001
実施例11	0.020	1.8	35.5	○	△	16.2	2.4	0.3	18.9	1.6	0.88	○	0.112
実施例12	0.020	1.4	47.2	○	○	12.1	3.8	0.8	16.2	4.9	1.15	○	0.084
実施例13	0.020	0.8	16.0	○	○	16.4	2.1	0.3	18.8	1.6	0.82	○	0.003
実施例14	0.020	1.8	30.3	○	△	15.4	3.4	0.6	19.4	3.0	0.88	○	0.110
実施例15	0.020	0.5	43	○	○	9.0	7.3	1.1	17.4	6.3	1.00	○	0.020
比較例1	0.020	1.7	32.2	○	○	8.7	8.6	1.3	18.6	6.9	1.32	○	0.055
比較例2	0.020	1.8	31.3	×	○	12.0	0.7	0.1	12.8	0.8	0.29	○	0.425
比較例3	0.020	1.9	166	×	○	14.8	1.6	1.2	17.6	6.7	0.88	○	0.071
比較例4	0.020	1.8	31.3	○	×	11.9	5.7	0.8	18.4	4.2	1.66	○	0.132

[0169] 表4の結果が示すように、実施例1～15では、離型層がポリシロキサンAとポリシロキサンBと密着性付与剤Cとを含む硬化性組成物が硬化した層であり、式(a)及び式(b)を満たすため、離型性に優れると共に、離型層の転写・脱落や密着性不良が生じにくい離型フィルムが得られた。

[0170] なお、実施例11では、密着性付与剤の含有比率が小さ過ぎるため、経時での密着性の改善効果が小さくなり、密着性付与剤の含有比率に好ましい下限値が存在することが分かった。実施例12では、密着性付与剤の含有比率が大き過ぎるため、剥離力が若干高くなり、密着性付与剤の含有比率に好ましい上限値が存在することが分かった。実施例14では、ポリシロキサンAの重量平均分子量が小さ過ぎるため、シリコーンのPVBへの転写量がやや高くなり、ポリシロキサンAの重量平均分子量に好ましい下限値が存在することが分かった。実施例15では、モル比(ヒドロシリル基量/アルケニル基量)がやや大きいため、セラミック剥離力がやや高く、モル比に好ましい上限値が存在することが分かった。

[0171] これに対して、モル比(ヒドロシリル基量/アルケニル基量)が大きいため式(a)の上限値を超える比較例1では、剥離力が増大した。モル比(ヒドロシリル基量/アルケニル基量)が小さいため式(a)の下限値未滿となる比較例2では、裏移りの結果が悪く、離型層が基材の離型層と反対側の面に転写するため、セラミックグリーンシート加工工程を著しく汚染する懸念があり、PVBシートへのSi転写量も多くなった。望ましくない密着性付与剤を使用した結果、式(a)の上限値を超える比較例3では、密着性付与剤が硬化を阻害する結果、裏移りの結果が悪く、セラミックグリーンシート加工工程を汚染する懸念が極めて高い。密着性付与剤を使用しない比較例4では、剥離力が大きくなり、経時密着性が低下すると共に、PVBシートへのSi転写量もやや多くなった。

産業上の利用可能性

[0172] 本発明によれば、離型層の平滑性と剥離性を高めることで、厚みが1 μ m以下の超薄層品でも欠陥が少ないセラミックグリーンシートを成型できる離

型フィルムを提供することで、セラミックグリーンシートを不良が生じる恐れなく製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルフィルムと離型層とを有するセラミックグリーンシート製造用離型フィルムであって、
- 前記離型層は、分子中に2つ以上のアルケニル基を有するポリシロキサンAと、分子中に2つ以上のヒドロシリル基を有するポリシロキサンBと、密着性付与剤Cと、を含む硬化性組成物が硬化した層であり、
- 前記離型層の表面の表面自由エネルギー γS (mJ/m^2) と γS の水素結合成分 γSVh (mJ/m^2) とが、以下の式(a)及び式(b)を満たすことを特徴とするセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。
- $$1. \quad 0 \leq \gamma SVh / \gamma S * 100 \leq 6.5 \quad (a)$$
- $$\gamma S \leq 30 \quad (b)$$
- [請求項2] 密着性付与剤Cが、ビニル基、エポキシ基、アクリル基、及びメタクリル基からなる群から選ばれる1つ以上の官能基を有するシランカップリング剤である、請求項1に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。
- [請求項3] 前記ポリシロキサンAの重量平均分子量が、300000以上600000以下である、請求項1又は2に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。
- [請求項4] 前記硬化性組成物中における前記ポリシロキサンBの有するヒドロシリル基量と、前記ポリシロキサンAの有するアルケニル基量とのモル比が、以下の式(c)を満たす、請求項1～3いずれか1項に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。
- $$1. \quad 0 \leq Si-H / Si-A \leq 3.8 \quad (c)$$
- (式中、 $Si-H$ はヒドロシリル基のモル量を、 $Si-A$ はアルケニル基のモル量を示す。)
- [請求項5] 前記硬化性組成物中において、前記ポリシロキサンAと前記ポリシ

ロキサンBとの合計量に対して、前記密着性付与剤Cを1質量%以上10質量%以下含む、請求項1～4いずれか1項に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

[請求項6] 前記ポリエステルフィルムが無機粒子を実質的に含有していない表面層Aを有し、

前記離型層が、その表面層Aに厚み0.005 μm 以上0.1 μm 以下で積層されており、

前記離型層の表面の最大突起高さ (S_p) が100 nm以下である、請求項1～5いずれか1項に記載のセラミックグリーンシート製造用離型フィルム。

[請求項7] 請求項1～6いずれか1項に記載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。