



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105102194 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201380075174. 8

代理人 程伟 唐瑞庭

(22) 申请日 2013. 12. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B28B 1/30(2006. 01)

2013-069507 2013. 03. 28 JP

B32B 27/00(2006. 01)

B32B 27/30(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/085206 2013. 12. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/155895 JA 2014. 10. 02

(71) 申请人 琳得科株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 深谷知巳 市川慎也

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

11314

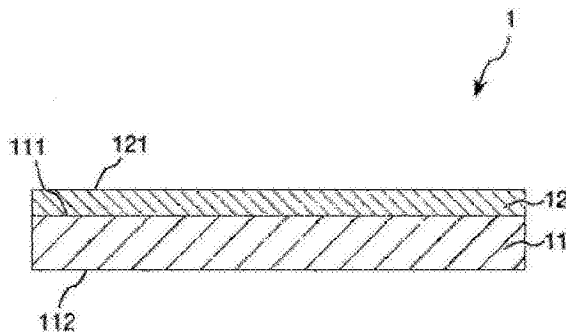
权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

印刷电路板制造用剥离膜

(57) 摘要

本发明的印刷电路板制造用剥离膜的特征在于,具有基材和剥离剂层,通过将剥离剂层形成用材料涂布于第1面形成的涂布层照射活化能射线形成剥离剂层,所述剥离剂层形成用材料含有活化能射线固化性化合物(A)、聚有机硅氧烷(B)、和碳纳米材料(C),所述活化能射线固化性化合物(A)具有从(甲基)丙烯酰基、链烯基和马来酰亚胺基组成的组选择的至少1种反应性官能团,剥离剂层的外表面的算术平均粗糙度Ra₁为8nm以下,并且剥离剂层的所述外表面的最大突起高度Rp₁为50nm以下。根据本发明能够提供,能够防止印刷电路板的表面上产生针孔或局部厚度不均等、制造可靠性高的印刷电路板的印刷电路板制造用剥离膜。



1. 一种印刷电路板制造用剥离膜,其特征在于,其为印刷电路板制造用剥离膜,其具备:具有第1面和第2面的基材,和在所述基材的所述第1面上设置的剥离剂层;

通过向在所述第1面涂布剥离剂层形成用材料形成的涂布层照射活化合能射线形成所述剥离剂层,所述剥离剂层形成用材料含有活化合能射线固化性化合物(A)、聚有机硅氧烷(B)、和碳纳米材料(C),所述活化合能射线固化性化合物(A)具有从(甲基)丙烯酰基、链烯基和马来酰亚胺基组成的组选择的至少1种反应性官能团,

所述剥离剂层的外表面的算术平均粗糙度 Ra_1 为8nm以下,并且所述剥离剂层的所述外表面的最大突起高度 Rp_1 为50nm以下。

2. 根据权利要求1所述的印刷电路板制造用剥离膜,其中所述剥离剂层的平均膜厚为 $0.2 \sim 2 \mu m$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的印刷电路板制造用剥离膜,其中所述剥离剂层形成用材料中的所述聚有机硅氧烷(B)的固体成分换算含量为 $0.5 \sim 5$ 质量%。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的印刷电路板制造用剥离膜,其中所述聚有机硅氧烷(B)为具有直链状或支链状分子链的聚有机硅氧烷,在该分子链的末端和/或侧链含有硅原子,具有从(甲基)丙烯酰基、链烯基和马来酰亚胺基组成的组选择的至少1种的反应性官能团直接或经由2价连接基团与所述分子链中的所述硅原子结合。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的印刷电路板制造用剥离膜,其中所述剥离剂层形成用材料中的所述碳纳米材料(C)的固体成分换算含量为 $0.05 \sim 10$ 质量%。

印刷电路板制造用剥离膜

技术领域

[0001] 本发明涉及印刷电路板制造用剥离膜。

背景技术

[0002] 在陶瓷电容器的制造中,为了形成印刷电路板而使用印刷电路板制造用剥离膜。

[0003] 剥离膜一般由基材和剥离剂层构成。通过在这样的剥离膜上涂布使陶瓷粒子和粘结剂树脂分散、溶解于有机溶剂中得到的陶瓷浆体,并将其干燥来制造印刷电路板。并且,将所制造的印刷电路板从剥离膜剥离,用于陶瓷电容器的制造。

[0004] 在使用以往的剥离膜的印刷电路板的制造中,由于剥离膜表面的凹凸转印至印刷电路板上,而存在印刷电路板的表面产生针孔等问题。

[0005] 于是,进行了通过尽可能地抑制剥离膜表面的凹凸,来降低凹凸对印刷电路板的影响的尝试(例如,参考专利文献1)。

[0006] 但是,伴随着近年来陶瓷电容器的小型化、高密度化,开始寻求印刷电路板的更加薄膜化,利用以往的剥离膜已不能够完美地应对该薄膜化。即,当要形成薄的印刷电路板时,利用以往的剥离膜,难以防止由于剥离膜表面的凹凸转印至印刷电路板上而产生的针孔等的发生。

[0007] 并且,剥离膜一般以卷成卷状的状态保存和运输,当形成印刷电路板时,从卷成卷状的状态卷开使用。以往在将这种卷起的剥离膜卷开时,具有在剥离膜的表面产生静电,由于产生的静电而使灰尘等异物附着于剥离膜的问题。因此,当使用剥离膜制造印刷电路板时,由于该附着的异物等,具有在印刷电路板上产生针孔的问题。特别地,剥离膜表面的凹凸越小,如上所述的静电的产生越显著。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2003-203822号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明的目的在于提供印刷电路板制造用剥离膜,其能够制造防止在印刷电路板的表面产生针孔或局部厚度不均等,能够制造可靠性高的印刷电路板。

[0013] 解决课题的方法

[0014] 通过下述(1)~(5)的本发明达到这样的目的。

[0015] (1)一种印刷电路板制造用剥离膜,其特征在于,其为印刷电路板制造用剥离膜,其具备:具有第1面和第2面的基材,和在所述基材的所述第1面上设置的剥离剂层;通过向在所述第1面侧涂布剥离剂层形成用材料形成的涂布层照射活化能射线形成所述剥离剂层,所述剥离剂层形成用材料含有活化能射线固化性化合物(A)、聚有机硅氧烷(B)、

和碳纳米材料 (C), 所述活化成射线固化性化合物 (A) 具有从 (甲基) 丙烯酰基、链烯基和马来酰亚胺基组成的组选择的至少 1 种反应性官能团, 所述剥离剂层的外表面的算术平均粗糙度 Ra_1 为 8nm 以下, 并且所述剥离剂层的外表面的最大突起高度 Rp_1 为 50nm 以下。

[0016] (2) 根据 (1) 所述的印刷电路板制造用剥离膜, 其中所述剥离剂层的平均膜厚为 0.2 ~ 2 μ m。

[0017] (3) 根据 (1) 或 (2) 所述的印刷电路板制造用剥离膜, 其中所述剥离剂层形成用材料中的所述聚有机硅氧烷 (B) 的固体成分换算含量为 0.5 ~ 5 质量%。

[0018] (4) 根据 (1) 至 (3) 中任一项所述的印刷电路板制造用剥离膜, 其中所述聚有机硅氧烷 (B) 为具有直链状或支链状分子链的聚有机硅氧烷, 在该分子链的末端和 / 或侧链, 具有从 (甲基) 丙烯酰基、链烯基和马来酰亚胺基组成的组选择的至少 1 种的反应性官能团直接或经由 2 价连接基团与所述分子链中的硅原子结合。

[0019] (5) 根据 (1) 至 (4) 中任一项所述的印刷电路板制造用剥离膜, 其中所述剥离剂层形成用材料中的所述碳纳米材料 (C) 的固体成分换算含量为 0.05 ~ 10 质量%。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明, 能够提供剥离剂层的外表面平滑性优异, 且具备优异的抗静电性和剥离性的印刷电路板制造用剥离膜。由此, 能够防止印刷电路板制造用剥离膜表面的凹凸转移至印刷电路板上。其结果是, 能够防止印刷电路板表面上针孔或局部厚度不均等的发生。

[0022] 并且, 本发明的印刷电路板制造用剥离膜具有适当的导电性。因此, 能够降低印刷电路板制造用剥离膜表面的电阻值。由此, 当将卷上的印刷电路板制造用剥离膜卷开时, 能够抑制静电发生。其结果是, 能够防止在印刷电路板制造用剥离膜的表面附着灰尘等异物, 因此, 当涂布陶瓷浆体时能够防止浆体排斥或在制造的印刷电路板表面产生针孔。并且, 当剥离印刷电路板时, 能够防止由于静电产生剥离不良等, 能够防止印刷电路板上产生破损、皱纹等。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明的印刷电路板制造用剥离膜的横截面图。

[0024] 符号说明

[0025] 1.....印刷电路板制造用剥离膜

[0026] 11.....基材

[0027] 111.....基材的第 1 面

[0028] 112.....基材的第 2 面

[0029] 12.....剥离剂层

[0030] 121.....剥离剂层的外表面。

具体实施方式

[0031] 以下基于优选的实施方案详细说明本发明。

[0032] 〈〈印刷电路板制造用剥离膜〉〉

[0033] 本发明的印刷电路板制造用剥离膜为用于制造印刷电路板的物质。并且, 所

制造的印刷电路板例如可用于制造陶瓷电容器等。

[0034] 图 1 为本发明的印刷电路板制造用剥离膜的横截面图。另外,在以下的说明中,图 1 中的上侧称为“上”,下侧称为“下”。

[0035] 如图 1 所示,印刷电路板制造用剥离膜 1 具备:具有第 1 面 111 和第 2 面 112 的基材 11、和在基材 11 的第 1 面 111 上设置的剥离剂层 12。即,印刷电路板制造用剥离膜 1 为,如图 1 所示,成为基材 11 和剥离剂层 12 以按此顺序相互接合的形式层压得到的二层构造的物质。

[0036] 此外,在本说明书中,当使用印刷电路板制造用剥离膜 1 制造印刷电路板时,印刷电路板例如通过在剥离剂层 12 的外表面 121 上涂布溶解的陶瓷浆体而形成。

[0037] 本发明中,印刷电路板制造用剥离膜 1 具有基材 11 和剥离剂层 12。并且,印刷电路板制造用剥离膜 1 具有以下几点特征:通过在基材 11 的第 1 面 111 一侧涂布剥离剂层形成用材料,向其照射活化能射线而形成剥离剂层 12,其中所述剥离剂层形成用材料含有具有规定的反应性官能团的活化能射线固化性化合物 (A)、聚有机硅氧烷 (B)、和碳纳米材料 (C);剥离剂层 12 的外表面 121 的算术平均粗糙度 Ra_1 为 8nm 以下,并且其外表面 121 的最大突起高度 Rp_1 为 50nm 以下。

[0038] 通过具有这样的特征,能够得到剥离剂层 12 的外表面 121 的平滑性优异,同时具备抗静电性和剥离性的印刷电路板制造用剥离膜 1。并且,如果使用该印刷电路板制造用剥离膜 1 制造印刷电路板,则能够防止在印刷电路板的表面产生针孔或局部厚度不均等。

[0039] 特别地,通过碳纳米材料 (C) 的作用,剥离剂层 12 具有适当的导电性。因此,能够降低印刷电路板制造用剥离膜 1 表面的电阻值。由此,当将卷上的印刷电路板制造用剥离膜 1 卷开时,能够抑制静电的产生。其结果是,能够防止印刷电路板制造用剥离膜 1 的表面附着灰尘等异物,能够防止由于所附着的异物导致的针孔的产生。

[0040] 并且,由于聚有机硅氧烷 (B) 的作用,剥离剂层 12 发挥了优异的剥离性。因此,剥离剂层 12 通过由于聚有机硅氧烷 (B) 的作用而产生的剥离性和由于碳纳米材料 (C) 的作用而产生的抗静电性的协同效果,当从印刷电路板制造用剥离膜 1 剥离印刷电路板时,能够防止印刷电路板上破损或皱纹等的产生。

[0041] 此外,含有具有规定的反应性官能团的活化能射线固化性化合物 (A) 的剥离剂层形成用材料具有适当的流动性和形状保持性。因此,如果使用由所述剥离剂层形成用材料构成的剥离剂层 12,则可以容易地填埋(抵消)基材 11 的表面凹凸。并且,能够确实地保持填埋的状态。其结果是,剥离剂层 12 的外表面 121 的平滑性变得优异。因此,能够防止在形成的印刷电路板上产生由于剥离剂层 12 的外表面 121 的凹凸形状转印而产生的针孔等。

[0042] 此外,由于所述剥离剂层 12 的外表面 121 的算术平均粗糙度 Ra_1 和最大突起高度 Rp_1 为上述范围,因此,例如即使当制造不足 $1\ \mu\text{m}$ 的薄膜的印刷电路板时,也能够防止剥离剂层 12 的外表面 121 的凹凸转印至印刷电路板上。由此,能够防止印刷电路板的表面上针孔等的产生,得到可靠性高的印刷电路板。

[0043] 以下,依次说明构成本实施方案所述的印刷电路板制造用剥离膜 1 的各层。

[0044] <基材 11 >

[0045] 基材 11 具有赋予印刷电路板制造用剥离膜 1 (以下也可简单地称为“剥离膜 1”) 刚性、柔软性等物理强度的功能。

[0046] 基材 11 如图 1 所示具有第 1 面 111 和第 2 面 112。

[0047] 作为构成基材 11 的材料,没有特别地限定,例如可以举出由聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂等的聚酯树脂,聚丙烯树脂或聚甲基戊烯树脂等的聚烯烃树脂,聚碳酸酯等塑料形成的膜。基材 11 可以为单层膜,也可以为同种或异种的 2 层以上的多层膜。其中特别优选聚酯膜,更优选双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。特别地,聚酯膜在其加工或使用等时难以产生灰尘等。因此,例如使用采用聚酯膜制造的剥离膜 1 制造印刷电路板时,能够有效防止由灰尘等导致的陶瓷浆体涂布不良等。其结果是,能够制造针孔等较少的印刷电路板。

[0048] 此外,在基材 11 中,除了如上所述的材料,还可以含有填料等。作为填料可以举出二氧化硅、氧化钛、碳酸钙、高岭土、氧化铝等,可以使用其中 1 种或将 2 种以上组合使用。通过含有这样的填料能够在赋予基材 11 机械强度的同时提高基材 11 的表里面的顺滑性,能够抑制粘连。

[0049] 此外,基材 11 的第 1 面 111 的算术平均粗糙度 Ra_0 优选为 2 ~ 80nm,第 1 面 111 的算术平均粗糙度 Ra_0 更优选为 5 ~ 50nm。由此,如后所述,在基材 11 的第 1 面 111 上形成埋入第 1 面 111 的凹凸而平滑化的剥离剂层 12。因此,如果算术平均粗糙度 Ra_0 在上述范围内,则平滑化作用特别显著。

[0050] 此外,如果第 1 面 111 的算术平均粗糙度 Ra_0 超出所述上限值,则存在为了由剥离剂层形成用材料的构成材料等充分埋入第 1 面 111 的凹凸,需要将剥离剂层 12 的膜厚设置得比较厚的情况。

[0051] 另外,第 1 面 111 的最大突起高度 Rp_0 优选 10 ~ 700nm,第 1 面 111 的最大突起高度 Rp_0 更优选 20 ~ 500nm。由此,如下所述,由于在基材 11 的第 1 面 111 上形成埋入第 1 面 111 的凹凸而平滑化的剥离剂层 12,如果最大突起高度 Rp_0 在上述范围内,则平滑化作用特别显著。

[0052] 此外,基材 11 的第 2 面 112 的算术平均粗糙度 Ra_2 优选 5 ~ 40nm,第 2 面 112 的算术平均粗糙度 Ra_2 更优选 10 ~ 30nm。此外,基材 11 的第 2 面 112 的最大突起高度 Rp_2 优选 60 ~ 500nm。由此,当将剥离剂层 12 的外表面 121 高平滑的剥离膜 1 在纸制、塑料制或金属制等的卷芯材料上卷成卷状时,排气良好,能够有效抑制卷绕偏差(卷きずれ)。因此,不需提高卷曲张力,能够抑制由卷曲张力引起的卷芯部变形。此外,当将卷状剥离膜 1 卷开时,能够防止卷上的剥离膜 1 的表里发生粘连。进一步地,当卷上形成印刷电路板的剥离膜 1 而保存时,能够防止接合于印刷电路板的基材 11 的第 2 面 112 的表面形状转印至印刷电路板,能够防止印刷电路板上针孔或局部厚度不均的产生。其结果是,能够形成可靠性高的印刷电路板。

[0053] 与此相反,如果最大突起高度 Rp_2 未达到所述下限值,则在印刷电路板(薄膜)形成前的剥离膜 1 的保管时,卷上印刷电路板形成前的剥离膜 1 时,易于卷入空气,容易发生卷绕偏差。因此,剥离膜 1 的处理变得困难。此外,基材 11 与剥离剂层 12 密合,充分防止粘连变得困难。另一方面,如果最大突起高度 Rp_2 超过所述上限值,则当卷上印刷电路板形成后的剥离膜 1 时,接合印刷电路板的基材 11 的第 2 面 112 的突起形状转印至印

刷电路基板上。因此,存在印刷电路基板上产生针孔或局部厚度不均的可能,充分保持印刷电路基板的平滑性变得困难。

[0054] 这样,基材 11 的第 2 面 112 的最大突起高度 R_{p_2} 优选 60 ~ 500nm,更优选 80 ~ 400nm,进一步优选 100 ~ 300nm。由此,上述效果变得更加显著。

[0055] 另外,本说明书中,基材 11 的第 1 面 111 的算术平均粗糙度 R_{a_0} 和最大突起高度 R_{p_0} ,基材 11 的第 2 面 112 的算术平均粗糙度 R_{a_2} 和最大突起高度 R_{p_2} 为按照 JIS B0601-1994,利用ミットヨ社制表面粗糙度测定仪 SV3000S4(触针式)进行测定所求得值。因此,本说明书中,除非另有说明,“算术平均粗糙度和最大突起高度”指按照如上所述测定得到的值。

[0056] 此外,基材 11 的平均膜厚没有特别地限定,但优选 10 ~ 300 μm ,更优选 15 ~ 200 μm 。由此,能够使得剥离膜 1 的柔软性适度,并且能够得到对于撕裂或断裂等的耐性特别优异的物质。

[0057] <剥离剂层 12 >

[0058] 剥离剂层 12 设置在基材 11 的第 1 面 111 上。

[0059] 剥离剂层 12 具有赋予剥离膜 1 剥离性和抗静电性的功能。

[0060] 剥离剂层 12 为通过向剥离剂层形成用材料照射活性能射线而固化形成的层。

[0061] 此外,剥离剂层 12 由剥离剂层形成用材料构成。剥离剂层形成用材料含有活性能射线固化性化合物 (A)、聚有机硅氧烷 (B)、和碳纳米材料 (C),所述活性能射线固化性化合物 (A) 具有从(甲基)丙烯酰基、链烯基和马来酰亚胺基组成的组选择的至少 1 种反应性官能团。

[0062] 所述构成的剥离剂层 12 具有适当的导电性。因此,能够降低剥离剂层 12 的外表面 121 的电阻值。由此,当将卷上的印刷电路板制造用剥离膜卷开时,能够抑制静电的产生。其结果是,由于能够防止剥离剂层 12 的外表面 121 上附着异物,因此能够防止印刷电路基板上产生针孔等。此外,能够防止由于剥离剂层 12 表面的静电引起的陶瓷浆体的波动或排斥等的发生,因此能够形成更加均匀膜厚的印刷电路板。此外,所述构成的剥离剂层 12 不仅具有适当的导电性而且具有剥离性。因此,当剥离印刷电路板时,能够防止由于静电产生的剥离不良等。其结果是,能够防止印刷电路基板上破损或皱纹等产生。

[0063] 以下,详细说明剥离剂层形成用材料的各成分。

[0064] 另外,照射活性能射线前的剥离剂层形成用材料在室温下以未固化的状态或半固化的状态存在。

[0065] 此外,所述剥离剂层形成用材料当涂布于基材 11 的第 1 面 111 上时具有适当的流动性。因此,如果使用所述剥离剂层形成用材料,则能够容易地填埋基材 11 的第 1 面 111 的凹凸,能够确实地保持该填埋状态。其结果是,能够防止基材 11 的凹凸对剥离剂层 12 的与基材 11 相反的外表面 121 一侧的影响,能够使得剥离剂层 12 的外表面 121 平滑。

[0066] [活性能射线固化性化合物 (A)]

[0067] 活性能射线固化性化合物 (A) 为通过固化赋予剥离剂层 12 形成的成分。由此,能够使得剥离剂层 12 的机械强度更加适当。

[0068] 活性能射线固化性化合物 (A) 具有从(甲基)丙烯酰基、链烯基和马来酰亚胺基组成的组选择的至少 1 种反应性官能团。另外,作为上述链烯基,可以举例乙烯基、烯丙基、

丙烯基、己烯基等碳原子数为 2 ~ 10 的链烯基。特别地,优选 1 分子中具有 2 个以上所述反应性官能团,更优选 1 分子中具有 3 个以上所述反应性官能团。由此,剥离剂层 12 能够得到优异的固化性、耐溶解性和剥离性。此外,所述活化能射线固化性化合物 (A) 具有适当的流动性和形状保持性。因此,当在基材 11 的第 1 面 111 上涂布含有所述活化能射线固化性化合物 (A) 的剥离剂层形成用材料时,能够通过剥离剂层形成用材料确实地填埋基材 11 的第 1 面 111 的凹凸,能够确实地保持该填埋状态。其结果是,能够使得剥离剂层 12 的外表面 121 平滑。

[0069] 此外,活化能射线固化性化合物 (A) 中的所述反应性官能团的含量为,优选每 1kg 活化能射线固化性化合物 (A) 10 当量以上。由此,即使以薄膜在基材 11 的第 1 面 111 上涂布时,也能够制得活化能射线固化性化合物 (A) 的固化性特别优异的物质。

[0070] 作为活化能射线固化性化合物 (A) 具体可以举出,二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等多官能团(甲基)丙烯酸酯。其中,优选使用从二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯组成的组中选择的至少 1 种多官能团丙烯酸酯。由此,即使以薄膜在基材 11 的第 1 面 111 上涂布时,也能够制得活化能射线固化性化合物 (A) 的固化性特别优异的物质。

[0071] 剥离剂层形成用材料中的活化能射线固化性化合物 (A) 的固体成分换算含量(在除去溶剂后的全部固体成分中的含有比例)优选 65 ~ 98.5 质量%,更优选 71 ~ 96.3 质量%。

[0072] [聚有机硅氧烷 (B)]

[0073] 聚有机硅氧烷 (B) 为使剥离剂层 12 表现出剥离性的成分。

[0074] 作为聚有机硅氧烷 (B) 可以举出例如具有直链状或支链状分子链的聚有机硅氧烷。特别地,在该分子链的末端和 / 或侧链上含有硅原子,优选具有从(甲基)丙烯酰基、链烯基和马来酰亚胺基组成的组选择的至少 1 种的反应性官能团直接或经由 2 价连接基团与所述分子链中的所述硅原子结合。1 分子中可以至少具有 1 个上述反应性官能团。

[0075] 此外,作为所述 2 价连接基团例如可以举出亚烷基、亚烷氧基、氧基、亚氨基、羰基及其组合的 2 价连接基团等。

[0076] 2 价连接基团的碳原子数优选 1 ~ 30,更优选 1 ~ 10。

[0077] 此外,聚有机硅氧烷 (B) 根据需要可以 2 种以上组合使用。

[0078] 当通过照射活化能固化活化能射线固化性化合物 (A) 时,用这种反应性官能团取代的改性聚有机硅氧烷嵌入活化能射线固化性化合物 (A) 的固化物的交联结构。由此,能够抑制作为剥离剂层 12 的成分的聚有机硅氧烷向剥离剂层 12 的外表面 121 一侧上形成的印刷电路板基板迁移、转印。

[0079] 此外,作为构成聚有机硅氧烷 (B) 的反应性官能团以外的有机基团,可以举出不具有脂肪族不饱和键的 1 价烃基等。该有机基团可以为数个 1 价烃基,其彼此可以相同或不同。

[0080] 作为所述烃基,优选碳原子数为 1 ~ 12,更优选碳原子数为 1 ~ 10。

[0081] 作为所述烃基,具体可以举出甲基、乙基、丙基等烷基,苯基、甲苯基等的芳基等。

[0082] 作为所述构成的反应性官能团以外的有机基团,优选有机基团的 80 摩尔%以上为甲基。由此,能够使得剥离剂层 12 的剥离性特别优异。

[0083] 剥离剂层形成用材料中的聚有机硅氧烷 (B) 的固体成分换算含量优选 0.5 ~ 5 质量%,更优选 0.7 ~ 4 质量%。由此,陶瓷浆体不排斥,更能够涂布于基材 11 上,能够制得印刷电路板制造用剥离膜 1 的剥离性特别优异的物质。

[0084] 与此相对,如果剥离剂层形成用材料中的聚有机硅氧烷 (B) 的固体成分换算含量未达到所述下限值,则根据基材的种类等,有所形成的剥离剂层 12 不能够充分发挥剥离性的可能。另一方面,如果剥离剂层形成用材料中的聚有机硅氧烷的固体成分换算含量超过所述上限值,则当在所形成的剥离剂层 12 的表面上涂布陶瓷浆体时,根据陶瓷浆体的构成材料等,有变得容易排斥陶瓷浆体的可能。

[0085] 进一步地,将活化能射线固化性化合物 (A) 的含量规定为 A 质量份,将聚有机硅氧烷 (B) 的配混量规定为 B 质量份时,质量比 B/A 更优选在 0.7/99.3 ~ 5/95 的范围内,特别优选 1/99 ~ 4.5/95.5 的范围内。由此,所述效果更加显著。

[0086] [碳纳米材料 (C)]

[0087] 碳纳米材料 (C) 具有赋予剥离剂层 12 抗静电性的功能。

[0088] 作为碳纳米材料 (C) 可以举出例如富勒烯、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米角等,可以使用其中 1 种或 2 种以上组合使用。其中,特别优选碳纳米管。由此,能够赋予剥离剂层 12 更加适当的导电性,能够降低剥离剂层 12 的外表面 121 的表面电阻值。由此,能够防止剥离剂层 12 的外表面 121 上附着异物。其结果是,能够防止剥离剂层 12 上形成的印刷电路基板上针孔的产生。

[0089] 特别地,即使在如上所述的碳纳米材料 (C) 中,碳纳米管成为具有高纵横比(长/短)的纤维状。因此,容易以其纤维长沿着剥离剂层 12 的面的方向的方式定向配置碳纳米管。因此,如果使用碳纳米管,则能够得到具有适当的静电性且具有较平滑的外表面 121 的剥离剂层 12。

[0090] 此外,碳纳米材料 (C) 的平均直径(纤维径)优选 1 ~ 1000nm,更优选 3 ~ 500nm,进一步优选 5 ~ 100nm。

[0091] 碳纳米材料 (C) 的平均长度(纤维长)为 10nm ~ 200 μ m,没有特别地限定,例如,优选 50nm ~ 100 μ m,更优选 100nm ~ 50 μ m。

[0092] 此外,碳纳米材料 (C) 的纵横比例如优选 10 ~ 10000,更优选 200 ~ 5000,进一步优选 400 ~ 2000。另外,碳纳米材料 (C) 的纵横比为使用扫描电子显微镜(日立ハイテクノロジーズ社制,制品名“S-4700”),观察碳纳米管测定的值。

[0093] 剥离剂层形成用材料中的碳纳米材料 (C) 的含量例如优选 0.05 ~ 10 质量%,更优选 0.1 ~ 5 质量%,进一步优选 0.2 ~ 1 质量%。碳纳米材料 (C) 的含量未达到所述下限值时,具有不能够充分降低剥离剂层 12 的表面电阻率的情况。碳纳米材料 (C) 的含量超过所述上限值时,有剥离剂层 12 的强度下降、耐溶剂性恶化的可能。

[0094] [光聚合引发剂 (D)]

[0095] 为了固化剥离剂层形成用材料,剥离剂层形成用材料可以含有光聚合引发剂 (D)。特别地,当使用紫外线作为活化能射线时,通过使用光聚合引发剂 (D) 能够更容易且确实地固化剥离剂层形成用材料。

[0096] 作为光聚合引发剂 (D), 没有特别地限定, 例如, 更优选使用 α -氨基烷基苯某酮类光聚合引发剂。这样的 α -氨基烷基苯某酮类光聚合引发剂为当剥离剂层形成用材料固化时难以受到氧阻碍的化合物。因此, 即使在大气氛下制造剥离膜 1, 也能够得到特别优异的固化性。

[0097] 作为 α -氨基烷基苯某酮类光聚合引发剂, 例如可以举出 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮等。由此, 能够得到特别优异的固化性、耐溶剂性和剥离性。

[0098] 剥离剂层形成用材料中的光聚合引发剂 (D) 的固体成分换算含量优选 1 ~ 20 质量%, 更优选 3 ~ 15 质量%。由此, 即使剥离剂层 12 的厚度是由于氧阻碍而难以得到固化性的范围的厚度, 也能够得到特别优异的固化性、耐溶剂性、和剥离性。

[0099] 此外, 在这种剥离膜 1 中, 成为来自聚有机硅氧烷 (B) 的成分在剥离剂层 12 的外表面 121 附近偏析的状态。产生这种偏析的原因如下: 通过使用与活化能射线固化性化合物 (A) 的分子结构、极性、分子量等不同的聚有机硅氧烷 (B), 在剥离剂层形成用材料的涂布层固化期间, 聚有机硅氧烷 (B) 被挤压至涂布层的表面附近。

[0100] 此外, 在剥离剂层形成用材料中, 除了如上所述用途的成分外, 还可以含有其它成分。例如, 还可以含有敏化剂、抗静电剂、固化剂等其它成分。

[0101] 作为敏化剂, 可以举出例如 2, 4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮等。由此, 能够更加提高反应性。

[0102] 此外, 在剥离剂层形成用材料中的所述其它成分的固体成分换算含量优选 0 ~ 10 质量%。

[0103] 此外, 如上所述, 剥离剂层 12 的外表面 121 的算术平均粗糙度 Ra_1 为 8nm 以下, 此外, 其最大突起高度 Rp_1 为 50nm 以下。由此, 当在剥离剂层 12 的外表面 121 一侧成型印刷电路板时, 能够更加确实地防止印刷电路板上产生针孔或局部厚度不均, 能够制得印刷电路板的表面更加高平滑的物质。

[0104] 剥离剂层 12 的平均厚度优选 0.2 ~ 2 μm , 更优选 0.3 ~ 1.5 μm 。如果剥离剂层 12 的厚度未达到所述下限值, 则剥离剂层 12 的外表面 121 的平滑性不充分。其结果是, 当在剥离剂层 12 的外表面 121 一侧形成印刷电路板时, 恐怕印刷电路板上产生针孔或局部厚度不均。另一方面, 如果剥离剂层 12 的厚度超过所述上限值, 则由于剥离剂层 12 的固化收缩, 剥离膜 1 容易发生卷曲。此外, 由于卷起剥离膜 1, 接触的基材 11 的第 2 面 112 与剥离剂层 12 的外表面 121 容易发生粘连。因此, 恐怕产生剥离膜 1 的卷起不良, 或卷开剥离膜 1 时的静电量增加。

[0105] 此外, 剥离剂层 12 的外表面 121 的表面电阻率优选 $1.0 \times 10^{12} \Omega / \square$ 以下, 更优选 $1.0 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下。如果表面电阻率在上述范围内, 则能够更加确切地降低剥离剂层 12 的外表面 121 上由于产生静电而引起的异物等的附着。

[0106] 另外, 本说明书中, 表面电阻率表示每单位表面积的电阻。此外, 本说明书中, 表面电阻率的单位使用 Ω / \square 。

[0107] 此外, 表面电阻率的测定可以按照 JIS K6911(1995) 进行。

[0108] <<印刷电路板制造用剥离膜的制造方法>>

[0109] 下面,说明如上所述的印刷电路板基板制造用剥离膜 1 的制造方法的优选实施方案。

[0110] 本实施方案的剥离膜 1 的制造方法具有准备基材 11 的基材准备工序,和通过将含有规定成分的剥离剂层形成用材料涂布于基材 11 的第 1 面 111 并使其干燥形成涂布层的涂布层形成工序,和通过向涂布层照射活化能射线使其固化形成剥离剂层 12 的剥离剂层形成工序。

[0111] 下面,详细说明各工序。

[0112] <基材准备工序>

[0113] 首先准备基材 11。

[0114] 在基材 11 的第 1 面 111 上可以施加利用氧化法等表面处理。由此,能够制得基材 11 与在基材 11 的第 1 面 111 一侧设置的剥离剂层 12 的密合性特别优异的物质。

[0115] 此外,作为氧化法,例如可以举出,电晕放电处理、等离子体放电处理、铬氧化处理(湿式)、火焰处理、热空气处理、臭氧处理、紫外线照射处理等。根据基材 11 的种类适当地选择这些表面处理法。一般地,从效果和操作性方面考虑,优选使用电晕放电处理。

[0116] <涂布层形成工序>

[0117] 本工序中,首先准备剥离剂层形成用材料。

[0118] 准备含有如上所述的活化能射线固化性化合物(A)、聚有机硅氧烷(B)、和碳纳米材料(C)等成分的剥离剂层形成用材料。通过将其溶解并分散于溶剂中,得到剥离剂层形成用材料。

[0119] 另外,作为溶剂,可以使用例如甲醇、乙醇、甲苯、乙酸乙酯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基丁基酮、异丙醇等。

[0120] 然后,在基材 11 的第 1 面 111 上涂布呈液状的剥离剂层形成用材料,使其干燥。由此得到涂布层。

[0121] 如果使用含有如上所述成分的剥离剂层形成用材料,则能够填埋基材 11 的第 1 面 111 的凹凸。其结果是,能够使得剥离剂层 12 的外表面 121 平滑。

[0122] 作为涂布剥离剂层形成用材料的方法,可以举出例如,凹版涂布法、棒涂法、喷涂法、旋涂法、气刀涂布法、辊涂法、刮刀涂布法、门辊涂布法、模具涂布法等。

[0123] 此外,作为干燥剥离剂层形成用材料的方法,没有特别地限定,可以举出例如通过热风干燥炉等干燥的方法。

[0124] 此外,作为干燥条件,没有特别地限定。干燥温度优选 50 ~ 100℃,干燥时间优选 5 秒 ~ 1 分钟。由此,能够防止涂布层的非自愿变质,并且能够特别有效地形成涂布层。其结果是,能够提高最终得到的剥离膜 1 的生产性。此外,如果干燥温度在所述范围内,则当剥离剂层形成用材料含有溶剂等时,能够特别防止伴随着干燥时溶剂等的蒸发,涂布层的弯曲或破裂等的发生。

[0125] <剥离剂层形成工序>

[0126] 然后,通过向涂布层形成工序中得到的涂布层照射活化能射线使其固化形成剥离剂层 12。

[0127] 在本工序中,将利用所述涂布层形成工序确实填埋基材 11 的第 1 面 111 的凹凸的涂布层以保持其外表面 121 的平滑性的原样进行固化。其结果是,能够得到其外表面 121

十分平滑的剥离剂层 12。此外,剥离剂层形成用材料通过含有如上所述的构成成分,能够得到具有适当的导电性的剥离剂层 12。

[0128] 作为活化合能射线,例如,可以举出红外线、可见光、紫外线、如 X 射线的电磁波、电子射线、离子束、如中性粒子射线和 α 射线的粒子射线等。其中,优选紫外线或可见光,更优选紫外线。由此,能够更加容易且确实地形成剥离剂层 12。

[0129] 作为活化合能射线(紫外线或可见光)的波长,没有特别地限定,例如,优选 200 ~ 600nm,更优选 250 ~ 450nm。如果活化合能射线的波长在上述范围内,则能够充分缩短固化涂布层的固化时间,并且能够使涂布层均匀固化。此外,作为照射活化合能射线的方法,没有特别地限定,可以利用各种常规方法。例如,作为光源可以使用压汞灯、金属卤化物灯、准分子灯等的光源灯。

[0130] 此外,当照射活化合能射线(紫外线或可见光)时,活化合能射线的照射量优选累积光量为 50 ~ 400mJ/cm²,更优选 100 ~ 300mJ/cm²。如果紫外线的照射量为上述范围内的值,则能够更加均匀且确实地固化涂布层。

[0131] 此外,作为照射活化合能射线的时间,没有特别地限定,优选 5 秒 ~ 1 分钟。由此,能够特别有效地形成剥离剂层 12。其结果是,能够使最终得到的剥离膜 1 的生产性提高。

[0132] 如果根据如上所述的工序,能够容易且确实地制造平滑性优异、抗静电性优异的,可靠性高的剥离膜 1。

[0133] 此外,如果使用这样的剥离膜 1 制造印刷电路板,则能够防止印刷电路板的表面上产生针孔等。

[0134] 另外,作为使用剥离膜 1 制造陶瓷电容器的方法,例如可以举出以下方法:在剥离膜的剥离剂层表面上涂布陶瓷粉末分散浆体并干燥形成印刷电路板后,层压从剥离膜剥离得到的印刷电路板得到层压体,在烧制该层压体得到的陶瓷板上形成电极。这样,如果利用使用剥离膜 1 形成的印刷电路板形成陶瓷电容器,则能够得到防止由于短路发生故障的可靠性高的陶瓷电容器。

[0135] 以上,基于优选的实施方案详细说明了本发明,但本发明并不限于此。

[0136] 例如,在上述实施方案中,对于在基材 11 的第 1 面 111 上设置剥离剂层 12 的印刷电路板制造用剥离膜 1 进行了说明。但是,印刷电路板制造用剥离膜 1 并不限于此,也可以在基材 11 和剥离剂层 12 之间设置中间层。这样的中间层能够提高基材 11 与剥离剂层 12 的密合性。

[0137] 本发明的印刷电路板制造用剥离膜的构成可以与能够发挥同样功能的任何构成互换,或者可以添加任意构成。

[0138] 例如,在上述本实施方案中,以基材具有单层结构进行了说明,但并不限于此,基材也可以具有同种或异种的 2 层以上的多层结构。此外,对于剥离剂层同样地,以具有单层结构进行了说明,但并不限于此,对于剥离剂层,也可以具有同种或异种的 2 层以上的多层结构。

[0139] 此外,例如,在上述实施方案中,对于在基材的第 1 面设置剥离剂层的印刷电路板制造用剥离膜进行了说明。但是,印刷电路板制造用剥离膜并不限于此,也可以在基材第 2 面一侧设置剥离剂层。

[0140] 此外,本发明的印刷电路板制造用剥离膜的制造方法并不限于所述方法,可以

根据需要追加任何工序。

[0141] 实施例

[0142] 接下来,说明本发明的印刷电路板制造用剥离膜的具体实施例,但本发明并不仅限于这些实施例。

[0143] [1] 印刷电路板制造用剥离膜的制备

[0144] (实施例 1)

[0145] 首先,准备作为基材的双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度:31 μm ,第1面的算术平均粗糙度 Ra_0 :29nm,第1面的最大突起高度 Rp_0 :257nm,第2面的算术平均粗糙度 Ra_2 :29nm,第2面的最大突起高度 Rp_2 :257nm)。

[0146] 然后,用异丙醇/甲基乙基酮混合溶剂(质量比 3/1)稀释作为活性能射线固化性化合物(A)的二月戊四醇六丙烯酸酯(固体成分 100 质量%)94.05 质量%,作为聚有机硅氧烷(B)的含有聚醚改性丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷(ピグケミー社制,制品名“BYK-3500”,固体成分 100 质量%)0.95 质量%,作为碳纳米材料(C)的多层碳纳米管(フィルジェン株式会社制,制品名“F-M-ML-1/25”,纤维径约 10nm,纵横比 500~1500)0.24 质量份,和作为光聚合引发剂(D)的 α -氨基烷基苯某酮类光聚合引发剂(BASF 社制,商品名“IRGACURE907”,2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮,固体成分 100 质量%)4.76 质量%,得到固体成分 20 质量%的剥离剂层形成用材料。

[0147] 用棒涂布器在基材的第1面上涂布得到的剥离剂层形成用材料。于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥剥离剂层形成用材料 1 分钟后,照射紫外线(累积光量:250mJ/cm²)形成剥离剂层(厚度 0.97 μm),得到印刷电路板制造用剥离膜。

[0148] (实施例 2、3)

[0149] 除了将剥离剂层的厚度变换为表 1 所示的那样以外,与实施例 1 同样地制得印刷电路板制造用剥离膜。

[0150] (实施例 4)

[0151] 除了将剥离剂层形成用材料中的活性能射线固化性化合物(A)和聚有机硅氧烷(B)的质量比例变换为表 1 所示的那样以外,与实施例 1 同样地制得剥离膜。

[0152] (实施例 5、6)

[0153] 除了将活性能射线固化性化合物(A)和碳纳米材料(C)的质量比例变换为表 1 所示的那样以外,与实施例 1 同样地制得剥离膜。

[0154] (实施例 7)

[0155] 除了将基材变换为双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度:38 μm ,第1面的算术平均粗糙度 Ra_0 :15nm,第1面的最大突起高度 Rp_0 :98nm,第2面的算术平均粗糙度 Ra_2 :15nm,第2面的最大突起高度 Rp_2 :98nm)以外,与上述实施例 1 同样地制得剥离膜。

[0156] (实施例 8)

[0157] 除了将剥离剂层的厚度变换为表 1 所示的那样以外,与实施例 1 同样地制得剥离膜。

[0158] (实施例 9)

[0159] 除了将基材变换为双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度:31 μm ,第1面的算术平均粗糙度 Ra_0 :7nm,第1面的最大突起高度 Rp_0 :43nm,第2面的算术平均粗糙度 Ra_2 :

34nm, 第 2 面的最大突起高度 Rp_2 :250nm) 以外, 与上述实施例 1 同样地制得剥离膜。

[0160] (比较例 1)

[0161] 除了将剥离剂层形成用材料中的活化合能射线固化性化合物 (A) 和聚有机硅氧烷 (B) 的质量比例变换为表 1 所示的那样以外, 与实施例 1 同样地制得剥离膜。

[0162] (比较例 2、3)

[0163] 除了将剥离剂层的厚度变换为表 1 所示的那样以外, 与实施例 1 同样地制得剥离膜。

[0164] (比较例 4)

[0165] 除了将活化合能射线固化性化合物 (A) 和碳纳米材料 (C) 的质量比例变换为表 1 所示的那样以外, 与实施例 1 同样地制得剥离膜。

[0166] (比较例 5)

[0167] 用甲苯稀释以固体成分计 99.72 质量%的作为剥离剂的热固化性硅酮 (信越化学工业社制, KS-847H, 固体成分 30 质量%), 和 0.24 质量%的作为碳纳米材料 (C) 的多层碳纳米管 (フィルジェン社制, 制品名“F-M-ML-1/25”, 纤维径约 10nm, 纵横比 500 ~ 1500), 得到稀释液。在该稀释液中混合以固体成分计 0.04 质量%的铂催化剂 (信越化学工业社制, CAT-PL-50T, 固体成分 2 质量%), 制得固体成分 5.0 质量%的剥离剂溶液。

[0168] 以形成的剥离剂层的干燥后的厚度为 0.3 μm 的方式, 在与实施例 1 相同的基材的一面 (第 1 面) 上均匀涂布所得到的剥离剂溶液。于 140°C, 使剥离剂溶液干燥 1 分钟, 形成剥离剂层, 将其作为剥离膜。

[0169] (比较例 6、7)

[0170] 除了将剥离剂层的厚度变换为表 1 所示的那样以外, 与比较例 5 同样地制得剥离膜。

[0171] (比较例 8)

[0172] 除了使用以下材料作为剥离剂层形成用材料以外, 与实施例 1 同样地制得印刷电路板基板制造用剥离膜。

[0173] 用异丙醇 / 甲基乙基酮混合溶剂 (质量比 3/1) 稀释作为活化合能射线固化性化合物 (A) 的 2-甲氧基-1,2-二丙醇六丙烯酸酯 (固体成分 100 质量%) 94.05 质量%, 作为聚有机硅氧烷 (B) 的含有聚醚改性丙烯酸酯基的聚二甲基硅氧烷 (ビッグケミー社制, 制品名“BYK-3500”, 固体成分 100 质量%) 0.95 质量%, 针状铈掺杂的氧化锡 (石原产业株式会社制, 制品名“FS-10P”, 纤维径 10 ~ 20nm, 纵横比: 20 ~ 30) 0.24 质量份, 和作为光聚合引发剂 (D) 的 α -氨基烷基苯基酮类光聚合引发剂 (BASF 社制, 商品名“IRGACURE907”, 2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮, 固体成分 100 质量%) 4.76 质量%, 得到固体成分 20 质量%的剥离剂层形成用材料。

[0174] (比较例 9)

[0175] 除了使用以下材料作为剥离剂层形成用材料以外, 与实施例 1 同样地制得印刷电路板基板制造用剥离膜。

[0176] 用异丙醇 / 甲基乙基酮混合溶剂 (质量比 3/1) 稀释作为活化合能射线固化性化合物 (A) 的 2-甲氧基-1,2-二丙醇六丙烯酸酯 (固体成分 100 质量%) 94.05 质量%, 作为聚有机硅氧烷 (B) 的含有聚醚改性丙烯酸酯基的聚二甲基硅氧烷 (ビッグケミー社制, 制品名“BYK-3500”,

固体成分 100 质量%)0.95 质量%，用铈掺杂的氧化锡包被金红石型针状氧化钛得到的针状导电材料（石原产业株式会社制，制品名“FT-1000”，纤维径约 130nm，纵横比：10～20）0.24 质量份，和作为光聚合引发剂 (D) 的 α -氨基烷基苯某酮类光聚合引发剂 (BASF 社制，商品名“IRGACURE907”，2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮，固体成分 100 质量%)4.76 质量%，得到固体成分 20 质量%的剥离剂层形成用材料。

[0177] 表 1 中概括示出各实施例和各比较例的印刷电路板制造用剥离膜的构成等。

[0178] 另外，表中，作为活化能射线固化性化合物 (A) 的二月戊四醇六丙烯酸酯（固体成分 100 质量%）以“A”表示，作为聚有机硅氧烷 (B) 的含有聚醚改性的丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷（ピグケミー社制，制品名“BYK-3500”，固体成分 100 质量%）以“B”表示，作为碳纳米材料 (C) 的多层碳纳米管（フィルジェン株式会社制，制品名“F-M-ML-1/25”，纤维径约 10nm，纵横比 500～1.500）以“C”表示，作为光聚合引发剂 (D) 的 α -氨基烷基苯某酮类光聚合引发剂 (BASF 社制，商品名“IRGACURE907”，2-甲基-1[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮，固体成分 100 质量%)以“D”表示，热固化性硅氧烷（信越化学工业社制，KS-847H，固体成分 30 质量%）以“X1”表示，铂催化剂（信越化学工业社制，CAT-PL-50T，固体成分 2 质量%）以“Y1”表示，针状铈掺杂的氧化锡（石原产业株式会社制，制品名“FS-10P”，纤维径 10～20nm，纵横比：20～30）以“Z1”表示，用铈掺杂的氧化锡包被金红石型针状氧化钛得到的针状导电材料（石原产业株式会社制，制品名“FT-1000”，纤维径约 130nm，纵横比：10～20）以“Z2”表示。

[0179] 此外，使用反射式膜厚计“F20”[フィルメトリックス株式会社制]分别测定各实施例和各比较例的基材和剥离剂层的膜厚。具体而言，将各实施例和各比较例中得到的印刷电路板制造用剥离膜裁剪成 100x 100mm 的大小。然后，以测定膜厚一侧面的相反面为吸引台一侧的方式，在膜厚计上设置印刷电路板制造用剥离膜。对于剥离剂层表面的 10 个位置测定膜厚，计算出其平均值。将平均值作为剥离剂层的厚度。

[0180] 此外，如下分别测定基材的第 1 面的算术平均粗糙度 Ra_0 和最大突起高度 Rp_0 、基材的第 2 面的算术平均粗糙度 Ra_2 和最大突起高度 Rp_2 、剥离剂层外表面的算术平均粗糙度 Ra_1 和最大突起高度 Rp_1 。首先，在玻璃板上贴付两面胶带。然后，以使得测定算术平均粗糙度和最大突起的面朝上的方式，将各实施例和各比较例中得到的印刷电路板制造用剥离膜固定于两面胶带上。由此，按照 JIS B0601-1994，利用ミットヨ社制表面粗糙度测定仪 SV3000S4（触针式）测定所述算术平均粗糙度 Ra_0 、 Ra_2 、 Ra_1 ，所述最大突起高度 Rp_0 、 Rp_2 、 Rp_1 。

[0181] [表 1]

[0182]

表 1

	基材										剥离剂层									
	第一面的表面粗糙度					第二面的表面粗糙度					剥离剂层形成用材料					外表面				
	算术平均粗糙度 Ra1		最大突起高度 Sp1		厚度 [μm]	算术平均粗糙度 Ra2		最大突起高度 Sp2		厚度 [μm]	a 的含量 [质量 %]	b 的含量 [质量 %]	c 的含量 [质量 %]	d 的含量 [质量 %]	其它成分种类	其它成分含量 [质量 %]	算术平均粗糙度 Ra3	最大突起高度 Sp3	厚度 [μm]	
	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]		[μm]	[μm]	[μm]	[μm]											
实施例 1	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	3	17	0.97		
实施例 2	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	5	49	0.95		
实施例 3	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	3	16	1.45		
实施例 4	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	94.52	0.88	0.24	4.76	-	3	17	0.97		
实施例 5	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	93.91	0.95	0.45	4.76	-	4	19	0.97		
实施例 6	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	93.24	0.95	0.95	4.76	-	5	24	0.97		
实施例 7	15	98	15	98	38	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	3	11	0.97		
实施例 8	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	3	45	0.49		
实施例 9	7	43	34	250	31	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	3	9	0.97		
比较例 1	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	95.00	-	0.24	4.76	-	4	21	0.97		
比较例 2	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	15	156	0.19		
比较例 3	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	10	89	0.25		
比较例 4	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	94.29	0.95	-	4.76	-	3	16	0.97		
比较例 5	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	-	-	0.24	-	X1-Y1	99.72±0.04	29	241	0.99	
比较例 6	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	-	-	0.24	-	X1-Y1	99.72±0.04	26	219	0.95	
比较例 7	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	-	-	0.24	-	X1-Y1	99.72±0.04	24	202	1.00	
比较例 8	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	94.05	0.95	-	4.76	Z1	0.24	6	83	0.97	
比较例 9	29	257	29	257	31	29	257	29	257	31	94.05	0.95	-	4.76	Z2	0.24	6	83	0.97	

[0183] [2] 评价

[0184] 关于如上所述制得的印刷电路基材制造用剥离膜, 进行如下的评价。

[0185] [2.1] 表面电阻率

[0186] 将各实施例和各比较例中得到的印刷电路板制造用剥离膜裁剪成 100mm×100mm, 以此为样品。于 23℃, 湿度 50% 的条件下, 将该样品调湿 24 小时。然后, 使用アドバンテスト社制“R12704 电阻率箱”和アドバンテスト社制“数字静电剂 R8252”, 按照 JIS K6911(1995), 测定剥离剂层一侧的表面电阻率。

[0187] [2.2] 剥离剂层的固化性评价

[0188] 对于各实施例和各比较例中得到的印刷电路板制造用剥离膜, 利用含有 3ml 甲基乙基酮的废布(小津产业社制, BEMCOT AP-2), 以负重 1kg/cm² 来回研磨剥离剂层的表面 10 次。然后, 目视观察剥离剂层的表面, 用以下判断标准评价剥离剂层的固化性。

[0189] A…剥离剂层无溶解、脱落。

[0190] B…发现一部分剥离剂层溶解。

[0191] C…剥离剂层完全溶解, 从基材脱落。

[0192] [2.3] 卷曲评价

[0193] 将各实施例和各比较例中得到的印刷电路板制造用剥离膜裁剪成 200×200mm。然后, 以基材为玻璃板一侧的方式, 将印刷电路板制造用剥离膜承载于平坦的玻璃板上。然后, 将 100×100mm 玻璃板承载于印刷电路板制造用剥离膜的剥离剂层上的中央。然后, 测定从下侧玻璃板的上面至剥离膜各角部顶点的高度, 用以下判断标准评价卷曲。

[0194] A…各角部的高度总和不足 50mm。

[0195] B…各角部的高度总和为 50mm 以上, 不足 100mm。

[0196] C…各角部的高度总和为 100mm 以上。

[0197] [2.4] 粘连性评价

[0198] 将宽 400mm、长 5000m 的各实施例和各比较例中得到的印刷电路板制造用剥离膜卷成卷状, 得到剥离膜卷。在 40℃、湿度 50% 以下的环境下将该剥离膜卷保存 30 天。然后, 在保持该状态的情况下目视观察剥离膜卷的外观, 用以下的判断标准评价粘连性。

[0199] A…与将印刷电路板制造用剥离膜卷成卷状得到的保存前的剥离膜卷的外观相比较, 保存后的剥离膜卷的外观没有外观变化(无粘连)。

[0200] B…在印刷电路板制造用剥离膜卷的横向一半以下的区域, 观察到由膜之间的密合引起的色调的变化(有一些粘连)。

[0201] C…在印刷电路板制造用剥离膜卷的横向过半的区域, 观察到由膜之间的密合引起的色调的变化(有粘连)。

[0202] [2.5] 卷开静电量

[0203] 将各实施例和各比较例中得到的印刷电路板制造用剥离膜卷成宽 400mm、长 5000m 的卷状, 得到剥离膜卷。将该剥离膜卷在 40℃、湿度 50% 以下的环境下保存 30 日。然后, 使用春日电机社制“KSD-0103”, 测定以 50m/min 卷开剥离膜时的静电量。对于剥离膜刚卷开后 100mm 的地方, 测定每卷开长度 500M 的静电量。

[0204] A: 静电量 ±5kV 以下。

[0205] B: 静电量 ±5 ~ 10kV。

[0206] C: 静电量超过 ±10kV。

[0207] [2.6] 浆体涂布性评价

[0208] 向钛酸钡 (BaTiO₃;堺化学工业社制, BT-03) 100 质量份、作为粘结剂的聚乙烯醇缩丁醛 (积水化学工业社制, エスレック B・K BM-2) 8 质量份、和作为增塑剂的邻苯二甲酸二辛酯 (关东化学社制, 邻苯二甲酸二辛酯鹿 1 级) 4 质量份加入甲苯和乙醇的混合液 (质量比 6:4) 135 质量份。用球磨机混合分散这些物质, 制得陶瓷浆体。

[0209] 使用模涂布机, 以干燥后的膜厚为 1 μm、宽 250mm、长 10m 的方式, 在各实施例和各比较例中得到的印刷电路板制造用剥离膜的剥离剂层表面上涂布上述陶瓷浆体, 得到涂布层。然后, 用干燥机于 80℃使涂布层干燥 1 分钟。得到成形陶瓷印刷电路板的印刷电路板制造用剥离膜。从印刷电路板制造用剥离膜一侧向成形陶瓷印刷电路板的印刷电路板制造用剥离膜照射荧光灯。由此, 目视观察经涂布的整个陶瓷印刷电路板面。利用以下判断标准评价浆体的涂布性。结果示于表 1。

[0210] A…陶瓷印刷电路板上没有针孔。

[0211] B…陶瓷印刷电路板上产生 1 ~ 5 个针孔。

[0212] C…陶瓷印刷电路板上产生 6 个以上针孔。

[0213] [2.7] 剥离性评价

[0214] 根据与上述 [2.6] 相同的顺序, 以不冲压 (打ち抜かない) 印刷电路板制造用剥离膜的方式, 将印刷电路板制造用剥离膜的剥离剂层表面形成的陶瓷印刷电路板冲压成 200mm×200mm 的大小。然后, 利用印刷电路板层压机的板剥离机构, 将经冲压的陶瓷印刷电路板吸附于真空吸引台上, 从印刷电路板制造用剥离膜剥离。用以下的判断标准评价此时的陶瓷印刷电路板的剥离性。

[0215] A…陶瓷印刷电路板无破坏, 能够从剥离剂层顺滑地剥离, 剥离剂层上没有陶瓷印刷电路板的残留。

[0216] B…陶瓷印刷电路板无破坏, 能够从剥离剂层稍欠顺滑地剥离, 剥离剂层上没有陶瓷印刷电路板的残留。

[0217] C…陶瓷印刷电路板破坏, 不能够从剥离剂层剥离。

[0218] [2.8] 剥离剂层表面的瑕疵评价 (凹部数评价)

[0219] 用甲苯和乙醇混合溶剂 (质量比 6:4) 溶解聚乙烯醇缩丁醛树脂制得涂布液, 以使得干燥后的厚度为 1 μm 的方式, 将该涂布液涂布于各实施例和各比较例中得到的印刷电路板制造用剥离膜的剥离剂层上, 得到涂布层。于 80℃将涂布层干燥 1 分钟, 成形聚乙烯醇缩丁醛树脂层。然后, 在该聚乙烯醇缩丁醛树脂层的表面贴附聚酯胶带。

[0220] 然后, 使用聚酯胶带, 从聚乙烯醇缩丁醛树脂层剥离印刷电路板制造用剥离膜, 计数与印刷电路板制造用剥离膜的剥离剂层接触的聚乙烯醇缩丁醛树脂层面上的凹部数。具体而言, 使用光学干涉式表面形状观察装置 (Veeco 社制, WYKO-1100), 用 PSI 模式, 以 50 倍率观察聚乙烯醇缩丁醛树脂层的面。基于聚乙烯醇缩丁醛树脂层面的 91.2×119.8 μm 范围内的表面形状图像, 计算凹部数。该凹部具有 150nm 以上的深度。用以下判断标准评价凹部数, 进行剥离剂层表面的瑕疵评价。另外, 由于在所述剥离性评价中, 评价为下述标准“C”的印刷电路板制造用剥离膜不是满足进行本评价的印刷电路板制造用剥离膜, 因此, 不进行本评价。

[0221] A:凹部数为 0 个。

[0222] B:凹部数为 1 ~ 5 个。

[0223] C:凹部数为 6 个以上。

[0224] 另外,使用如上所述的存在凹部的聚乙烯醇缩丁醛树脂层(陶瓷印刷电路基板)制造电容器时,所得到的电容器由于耐压下降而容易发生短路。

[0225] 这些结果示于表 2。

[0226] [表 2]

[0227]

表2

	表面电阻率 [Ω/□]	剥离剂层的 固化性	卷曲性	粘连性	卷开时 静电量	浆体 涂布性	印刷电路板 剥离性	剥离剂层的 瑕疵评价
实施例1	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
实施例2	1.0×10^{11}	A	A	A	A	A	A	A
实施例3	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
实施例4	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
实施例5	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
实施例6	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
实施例7	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
实施例8	1.0×10^{11}	A	A	A	A	A	A	A
实施例9	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
比较例1	1.0×10^9	A	A	A	A	A	C	A
比较例2	1.0×10^{12}	A	A	A	A	A	B	C
比较例3	1.0×10^9	A	A	A	A	A	B	C
比较例4	1.0×10^{13}	A	A	A	C	A	B	A
比较例5	1.0×10^9	A	A	B	A	B	B	C
比较例6	1.0×10^9	A	A	C	B	C	C	-
比较例7	1.0×10^9	A	A	C	B	C	C	-
比较例8	1.0×10^{13}	A	A	A	C	A	B	C
比较例9	1.0×10^{15}	A	A	A	C	A	B	C

[0228] 如表 2 所示,本发明的印刷电路板制造用剥离膜,其外表面的平滑性优异。此外,本发明的印刷电路板制造用剥离膜中,静电量较低,粘连性也优异。此外,本发明的印刷电路板制造用剥离膜对于印刷电路板的剥离性优异。此外,在使用本发明的印刷电路板制造用剥离膜形成的印刷电路板中,没有确认针孔。与此相反,比较例中没有得到

满意的结果。

[0229] [产业上利用的可能性]

[0230] 本发明的印刷电路板制造用剥离膜的特征在于,具有基材和剥离剂层,剥离剂层通过向将剥离剂层形成用材料涂布于第1面形成的涂布层照射活化能射线而形成,所述剥离剂层形成用材料含有活化能射线固化性化合物(A)、聚有机硅氧烷(B)、和碳纳米材料(C),所述活化能射线固化性化合物(A)具有从(甲基)丙烯酰基、链烯基和马来酰亚胺基组成的组选择的至少1种反应性官能团,剥离剂层的外表面的算术平均粗糙度 Ra_1 为8nm以下,并且所述剥离剂层的所述外表面的最大突起高度 Rp_1 为50nm以下。通过本发明能够提供:能够防止印刷电路板表面上产生针孔或局部厚度不均等、制造可靠性高的印刷电路板的印刷电路板制造用剥离膜。因此,本发明具有产业上利用的可能性。

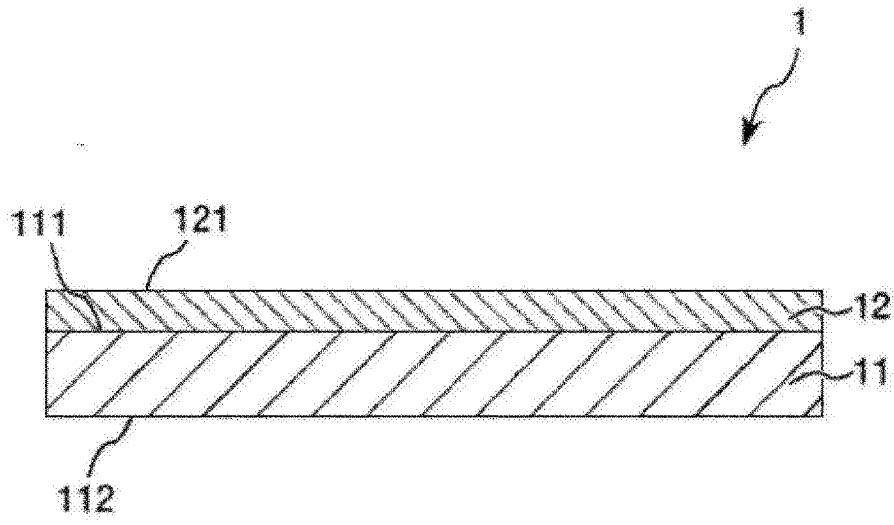


图 1