

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-189007

(P2014-189007A)

(43) 公開日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 8 B 1/30 (2006.01)	B 2 8 B 1/30 1 O 1	4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/04 (2006.01)	C 0 8 J 7/04 L	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 L	4 G 0 5 2
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2013-69507 (P2013-69507)
 (22) 出願日 平成25年3月28日 (2013.3.28)

(71) 出願人 000102980
 リンテック株式会社
 東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号
 (74) 代理人 100091292
 弁理士 増田 達哉
 (74) 代理人 100091627
 弁理士 朝比 一夫
 (72) 発明者 深谷 知巳
 東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内
 (72) 発明者 市川 慎也
 東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内
 Fターム(参考) 4F006 AA35 AB39 AB43 AB72 BA01
 CA00 DA04 EA03
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリーンシート製造用剥離フィルム

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、グリーンシートの表面にピンホールや部分的な厚みのばらつき等が発生するのを防止し、信頼性の高いグリーンシートを製造することが可能なグリーンシート製造用剥離フィルムを提供すること、また、その製造方法を提供すること。

【解決手段】本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、基材と、剥離剤層とを有し、剥離剤層は、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基よりなる群から選択される少なくとも1種の反応性官能基を有する活性エネルギー線硬化性化合物(A)と、ポリオルガノシロキサン(B)と、カーボンナノ材料(C)とを含有する剥離剤層形成用材料を、第1の面側に塗布して形成された塗布層に、活性エネルギー線を照射することにより形成されており、剥離剤層の外表面の算術平均粗さ $R a_1$ が 8 nm 以下であり、かつ、剥離剤層の外表面の最大突起高さ $R p_1$ が 50 nm 以下であることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

グリーンシートの製造に用いられるグリーンシート製造用剥離フィルムであって、
第 1 の面と第 2 の面とを有する基材と、
前記基材の前記第 1 の面に設けられた剥離剤層とを有し、
前記剥離剤層は、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の反応性官能基を有する活性エネルギー線硬化性化合物 (A) と、ポリオルガノシロキサン (B) と、カーボンナノ材料 (C) とを含有する剥離剤層形成用材料を、前記第 1 の面側に塗布して形成された塗布層に、活性エネルギー線を照射することにより形成されており、

前記剥離剤層の外表面の算術平均粗さ $R a_1$ が 8 nm 以下であり、かつ、前記剥離剤層の外表面の最大突起高さ $R p_1$ が 50 nm 以下であることを特徴とするグリーンシート製造用剥離フィルム。

【請求項 2】

前記剥離剤層の平均膜厚が、0.2 ~ 2 μ m である請求項 1 に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

【請求項 3】

前記剥離剤層形成用材料における前記ポリオルガノシロキサン (B) の固形分換算の含有量が、0.5 ~ 5 質量% である請求項 1 または 2 に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

【請求項 4】

前記ポリオルガノシロキサン (B) は、直鎖状または分岐状の分子鎖を有するポリオルガノシロキサンであり、該分子鎖の末端および/または側鎖に、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基よりなる群から選択される少なくとも 1 種を有する反応性官能基が、直接または 2 価の連結基を介して、前記分子鎖中のケイ素原子と結合したものである請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

【請求項 5】

前記剥離剤層形成用材料における前記カーボンナノ材料 (C) の固形分換算の含有量が、0.05 ~ 10 質量% である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、グリーンシート製造用剥離フィルムに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

セラミックコンデンサの製造において、グリーンシートを形成するためにグリーンシート製造用の剥離フィルムが用いられている。

【0003】

剥離フィルムは、一般に基材と剥離剤層とから構成される。グリーンシートは、このような剥離フィルム上に、セラミック粒子とバインダー樹脂とを有機溶剤に分散、溶解させたセラミックスラリーを塗工して乾燥することで製造される。また、製造されたグリーンシートは、剥離フィルムから剥離して、セラミックコンデンサの製造に用いられる。

【0004】

従来の剥離フィルムを用いたグリーンシートの製造においては、剥離フィルムの表面の凹凸がグリーンシートに転写されることで、グリーンシートの表面にピンホールが生じる等の問題があった。

【0005】

そこで、剥離フィルム表面の凹凸を可能な限り抑えることで、グリーンシートに対する

10

20

30

40

50

凹凸の影響を低減させる試みが行われてきた（例えば、特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、近年のセラミックコンデンサの小型化、高密度化に伴って、グリーンシートのさらなる薄膜化が求められており、従来の剥離フィルムでは、その薄膜化に対応しきれなかった。すなわち、薄いグリーンシートを形成しようとする、従来の剥離フィルムでは、剥離フィルムの表面の凹凸がグリーンシートに転写されることで生じるピンホール等の発生を防ぐことが困難であった。

【 0 0 0 7 】

また、剥離フィルムは、一般に、ロール状に巻かれた状態で保管、輸送され、グリーンシートを形成する際には、ロール状の状態から繰り出して使用される。従来、この巻き取った剥離フィルムを繰り出す際には、剥離フィルムの表面に静電気が発生し、発生した静電気によって埃等の異物が付着してしまうという問題があった。このため、剥離フィルムを用いてグリーンシートを製造しようとする、この付着した異物等によって、グリーンシートにピンホールが発生してしまうという問題があった。特に、剥離フィルム表面の凹凸を小さくするほど、前記のような静電気の発生が顕著であった。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 3 - 2 0 3 8 2 2 号 公 報

【 発明の概要 】

20

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、グリーンシートの表面にピンホールや部分的な厚みのばらつき等が発生するのを防止し、信頼性の高いグリーンシートを製造することが可能なグリーンシート製造用剥離フィルムを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

このような目的は、下記 (1) ~ (5) の本発明により達成される。

(1) グリーンシートの製造に用いられるグリーンシート製造用剥離フィルムであって、

30

第 1 の面と第 2 の面とを有する基材と、

前記基材の前記第 1 の面に設けられた剥離剤層とを有し、

前記剥離剤層は、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の反応性官能基を有する活性エネルギー線硬化性化合物 (A) と、ポリオルガノシロキサン (B) と、カーボンナノ材料 (C) とを含有する剥離剤層形成用材料を、前記第 1 の面側に塗布して形成された塗布層に、活性エネルギー線を照射することにより形成されており、

前記剥離剤層の外表面の算術平均粗さ $R a_1$ が 8 nm 以下であり、かつ、前記剥離剤層の外表面の最大突起高さ $R p_1$ が 5 0 nm 以下であることを特徴とするグリーンシート製造用剥離フィルム。

40

【 0 0 1 1 】

(2) 前記剥離剤層の平均膜厚が、0.2 ~ 2 μ m である (1) に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

【 0 0 1 2 】

(3) 前記剥離剤層形成用材料における前記ポリオルガノシロキサン (B) の固形分換算の含有量が、0.5 ~ 5 質量 % である (1) または (2) に記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

【 0 0 1 3 】

(4) 前記ポリオルガノシロキサン (B) は、直鎖状または分岐状の分子鎖を有するポリオルガノシロキサンであり、該分子鎖の末端および / または側鎖に、(メタ)アクリ

50

ロイル基、アルケニル基およびマレイミド基よりなる群から選択される少なくとも1種を有する反応性官能基が、直接または2価の連結基を介して、前記分子鎖中のケイ素原子と結合したものである(1)ないし(3)のいずれかに記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

【0014】

(5) 前記剥離剤層形成用材料における前記カーボンナノ材料(C)の固形分換算の含有量が、0.05~10質量%である(1)ないし(4)のいずれかに記載のグリーンシート製造用剥離フィルム。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、剥離剤層の外表面の平滑性に優れるとともに、優れた帯電防止性および剥離性を備えるグリーンシート製造用剥離フィルムを提供することができる。これにより、グリーンシート製造用剥離フィルム表面の凹凸がグリーンシートに転写するのを防止することができる。その結果、グリーンシートの表面にピンホールや部分的な厚みのばらつき等が発生するのを防止することができる。

【0016】

また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、適度な導電性を有する。このため、グリーンシート製造用剥離フィルムの表面の抵抗値を下げることができる。これにより、巻き取ったグリーンシート製造用剥離フィルムを繰り出す際に、静電気が発生するのを抑制することができる。その結果、グリーンシート製造用剥離フィルムの表面に、埃等の異物が付着するのを防ぐことができるため、セラミックスラリー塗工時にスラリーがはじいてしまうことや、製造されたグリーンシート表面にピンホールが発生することを防ぐことができる。また、グリーンシートを剥離する際に、帯電による剥離不良等が発生することを防止することができ、グリーンシートに破損やしわ等が生じるのを防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムの横断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

グリーンシート製造用剥離フィルム

本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、グリーンシートの製造に用いられるものである。そして、製造されたグリーンシートは、例えば、セラミックコンデンサ等の製造に用いられる。

【0019】

図1は、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムの横断面図である。なお、以下の説明では、図1中の上側を「上」、下側を「下」と言う。

【0020】

図1に示すように、グリーンシート製造用剥離フィルム1は、第1の面111と第2の面112とを有する基材11と、基材11の第1の面111上に設けられた剥離剤層12とを有している。すなわち、グリーンシート製造用剥離フィルム1は、図1に示すように、基材11と、剥離剤層12とがこの順に互いに接合するように積層された二層構造をなすものである。

【0021】

なお、本明細書において、グリーンシート製造用剥離フィルムを用いてグリーンシートを製造する場合には、グリーンシートは、例えば、剥離剤層12の外表面121上に溶解したセラミックスラリーを塗工することで形成される。

【0022】

本発明において、グリーンシート製造用剥離フィルムは、基材と剥離剤層を有するもの

10

20

30

40

50

である。そして、グリーンシート製造用剥離フィルムは、剥離剤層が、所定の反応性官能基を有する活性エネルギー線硬化性化合物(A)と、ポリオルガノシロキサン(B)と、カーボンナノ材料(C)とを含有する剥離剤層形成用材料を、基材の第1の面側に塗布して活性エネルギー線を照射することにより形成されており、剥離剤層の外表面の算術平均粗さ Ra_1 が8nm以下であり、かつ、その外表面の最大突起高さ Rp_1 が50nm以下であることを特徴とする。

【0023】

このような特徴を有することにより、剥離剤層の外表面の平滑性に優れるとともに、帯電防止性および剥離性を備えるグリーンシート製造用剥離フィルムを得ることができる。そして、このグリーンシート製造用剥離フィルムを用いてグリーンシートを製造すれば、グリーンシートの表面にピンホールや部分的な厚みのばらつき等が発生するのを防止することができる。

10

【0024】

特に、剥離剤層は、カーボンナノ材料(C)の作用により、適度な導電性を有している。このため、グリーンシート製造用剥離フィルムの表面の抵抗値を下げるができる。これにより、巻き取ったグリーンシート製造用剥離フィルムを繰り出す際に、静電気が発生するのを抑制することができる。その結果、グリーンシート製造用剥離フィルムの表面に、埃等の異物が付着するのを防ぐことができ、付着した異物によるピンホールの発生を防止することができる。

20

【0025】

また、剥離剤層は、ポリオルガノシロキサン(B)の作用により、優れた剥離性を発揮するものである。このため、剥離剤層は、ポリオルガノシロキサン(B)の作用による剥離性とカーボンナノ材料(C)の作用による帯電防止性との相乗効果により、グリーンシートをグリーンシート製造用剥離フィルムから剥離する際に、グリーンシートに破損やしわ等が生じるのを防ぐことができる。

【0026】

また、所定の反応性官能基を有する活性エネルギー線硬化性化合物(A)を含む剥離剤層形成用材料は、適度な流動性と形状保持性とを有するものである。このため、かかる剥離剤層形成用材料で構成された剥離剤層を用いれば、基材の凹凸を容易に埋め込むことができる。また、埋め込んだ状態を確実に保持することができる。その結果、剥離剤層の外表面は、平滑性に優れたものとなる。このため、形成されたグリーンシートに、剥離剤層の外表面の凹凸形状が転写させることで生じる、ピンホール等の発生を防止することができる。

30

【0027】

また、かかる剥離剤層の外表面の算術平均粗さ Ra_1 および最大突起高さ Rp_1 が前述したものであるため、例えば1 μ m未満の薄膜なグリーンシートを製造する場合であっても、剥離剤層の外表面の凹凸がグリーンシートに転写するのを防ぐことができる。これにより、グリーンシートの表面にピンホール等の発生が防止された、信頼性の高いグリーンシートを得ることができる。

【0028】

以下、本実施形態に係るグリーンシート製造用剥離フィルム1を構成する各層について順次説明する。

40

【0029】

<基材11>

基材11は、グリーンシート製造用剥離フィルム1(以下、単に「剥離フィルム1」ということもある。)に、剛性、柔軟性等の物理的強度を付与する機能を有している。

【0030】

基材11は、図1に示すように、第1の面111と第2の面112とを有する。

基材11を構成する材料としては、特に限定されず、例えば、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂などのポリ

50

エステル樹脂、ポリプロピレン樹脂やポリメチルペンテン樹脂などのポリオレフィン樹脂、ポリカーボネートなどのプラスチックからなるフィルム等が挙げられ、単層フィルムであってもよいし、同種または異種の2層以上の多層フィルムであってもよい。これらの中でも特に、ポリエステルフィルムであるのが好ましく、更には二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。特に、ポリエステルフィルムは、その加工時や使用時等において、埃等が発生しにくいものである。そのため、例えば、ポリエステルフィルムを用いて製造した剥離フィルム1を使用して、グリーンシートを製造する場合に、埃等によるセラミックスラリー塗工不良等を効果的に防止することができる。その結果、ピンホール等がより少ないグリーンシートを製造することができる。

【0031】

また、基材11には、前記のような材料に加え、フィラー等を含有させてもよい。フィラーとしては、シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、酸化アルミニウム等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。このようなフィラーを含むことにより、基材11の機械的強度を付与すると共に、表裏面の滑り性が向上し、ブロッキングを抑制することができる。

【0032】

また、基材11は、第1の面111の算術平均粗さ Ra_0 が2~80nmであるのが好ましく、第1の面111の算術平均粗さ Ra_0 が、5~50nmであるのがより好ましい。これにより、後述するように、基材11の第1の面111上には、第1の面111の凹凸を埋めて平滑化された剥離剤層12が形成されるため、算術平均粗さ Ra_0 が前記の範囲内であれば、平滑化作用が特に顕著となる。

【0033】

また、第1の面111の算術平均粗さ Ra_0 が前記上限値を超えると、剥離剤層形成用材料の構成材料等によっては、第1の面111の凹凸を十分に埋めるために、剥離剤層12の膜厚を比較的厚くする必要が生じる場合がある。

【0034】

また、第1の面111の最大突起高さ Rp_0 が10~700nmであるのが好ましく、第1の面111の最大突起高さ Rp_0 が20~500nmであるのがよりに好ましい。これにより、後述するように、基材11の第1の面111上には、第1の面111の凹凸を埋めて平滑化された剥離剤層12が形成されるため、最大突起高さ Rp_0 が前記の範囲内であれば、平滑化作用が特に顕著となる。

【0035】

また、基材11は、第2の面112の算術平均粗さ Ra_2 が5~40nmであるのが好ましく、第2の面112の算術平均粗さ Ra_2 が10~30nmであるのがより好ましい。また、基材11の第2の面112の最大突起高さ Rp_2 は、60~500nmであることが好ましい。これにより、剥離剤層12の外表面121が高平滑である剥離フィルム1を、紙製、プラスチック製または金属製等のコア材にロール状に巻き取る際に、空気抜けが良好になり、巻きずれを効果的に抑制することができるため、巻き取り張力を高める必要が無く、巻き取り張力に起因する巻き芯部の変形も抑制することが可能となる。また、ロール状の剥離フィルム1を繰り出す際に、巻かれた剥離フィルム1の表裏でブロッキングが発生することを防止できる。さらに、グリーンシートが形成された剥離フィルム1を巻き取って保管する際に、グリーンシートに接する基材11の第2の面112の表面形状が、グリーンシートに転写することを防止でき、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生するのを防止できる。その結果、信頼性の高いグリーンシートを形成できる。

【0036】

これに対して、最大突起高さ Rp_2 が前記下限値未満であると、グリーンシート(薄膜)形成前の剥離フィルム1の保管時において、グリーンシート形成前の剥離フィルム1を巻き取る際に、空気を巻き込みやすく、巻きずれが生じやすいため、取り扱いが困難となる。また、基材11と剥離剤層12とが密着してしまい、ブロッキングを十分に防止する

10

20

30

40

50

のが困難となる。一方、最大突起高さ $R p_2$ が前記上限値を超えると、グリーンシート形成後の剥離フィルム 1 を巻き取る際に、グリーンシートに接する基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 の突起形状がグリーンシートに転写されてしまい、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきが発生するおそれがあり、グリーンシートの平滑性を十分に保持することが困難となる。

【0037】

このように、基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 の最大突起高さ $R p_2$ は $60 \sim 500 \text{ nm}$ であることが好ましいが、 $80 \sim 400 \text{ nm}$ であるのがより好ましく、 $100 \sim 300 \text{ nm}$ であるのがさらに好ましい。これにより、上述の効果がより顕著なものとなる。

【0038】

なお、本明細書では、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 の算術平均粗さ $R a_0$ および最大突起高さ $R p_0$ 、基材 1 1 の第 2 の面 1 1 2 の算術平均粗さ $R a_2$ および最大突起高さ $R p_2$ は、JIS B 0601 - 1994 に準拠してミットヨ社製表面粗さ測定機 SV3000 S4 (触針式) により測定して求められる値である。そして、本明細書では、特に断りのない限り、「算術平均粗さおよび最大突起高さ」とは、前記のようにして測定して得られる値のことを指す。

【0039】

また、基材 1 1 の平均膜厚は、特に限定されないが、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $15 \sim 200 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。これにより、剥離フィルム 1 の、柔軟性を適度なものとしつつ、引裂きや破断等に対する耐性を特に優れたものとする事ができる。

【0040】

< 剥離剤層 1 2 >

剥離剤層 1 2 は、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 上に設けられている。

【0041】

剥離剤層 1 2 は、剥離フィルム 1 に剥離性および帯電防止性を付与する機能を有する。

剥離剤層 1 2 は、剥離剤層形成用材料に活性エネルギー線を照射して硬化することにより形成された層である。

【0042】

また、剥離剤層 1 2 は、剥離剤層形成用材料で構成されたものである。剥離剤層形成用材料は、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の反応性官能基を有する活性エネルギー線硬化性化合物 (A) と、ポリオルガノシロキサン (B) と、カーボンナノ材料 (C) とを含むものである。

【0043】

かかる構成の剥離剤層 1 2 は、適度な導電性を有する。このため、剥離剤層 1 2 の外表面 1 2 1 の、表面の抵抗値を下げる事ができる。これにより、巻き取ったグリーンシート製造用剥離フィルムを繰り出す際に、静電気が発生するのを抑制することができる。その結果、剥離剤層 1 2 の外表面 1 2 1 に異物が付着するのを防ぐことができるため、グリーンシートにピンホール等が発生するのを防ぐことができる。また、剥離剤層 1 2 表面の帯電による、セラミックスラリーの揺らぎやハジキ等の発生を防止することができるため、より均一な膜厚のグリーンシートを形成することができる。また、かかる構成の剥離剤層 1 2 は、適度な導電性に加え、剥離性を有するものである。このため、グリーンシートを剥離する際に、帯電による剥離不良等の発生を防止しすることができる。その結果、グリーンシートに破損やしわ等が生じるのを防ぐことができる。

【0044】

以下、剥離剤層形成用材料の各成分について詳細に説明する。

なお、活性エネルギー線を照射する前の剥離剤層形成用材料は、室温で未硬化の状態、または、半硬化の状態で存在している。

【0045】

また、かかる剥離剤層形成用材料は、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 上に塗布するに際し、

10

20

30

40

50

適度な流動性を有している。したがって、かかる剥離剤層形成用材料を用いれば、基材 11 の第 1 の面 111 の凹凸を容易に埋め込むことができ、その埋め込んだ状態を確実に保持することができる。その結果、剥離剤層 12 の基材 11 と反対の外表面 121 側に、基材 11 の凹凸が影響するのを防ぐことができ、剥離剤層 12 の外表面 121 を平滑にすることができる。

【0046】

[活性エネルギー線硬化性化合物 (A)]

活性エネルギー線硬化性化合物 (A) は、硬化することにより剥離剤層 12 の形成に寄与する成分である。これにより、剥離剤層 12 の機械的強度をより適度なものとすることができる。

10

【0047】

活性エネルギー線硬化性化合物 (A) は、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基およびマレイミド基よりなる群から選択される少なくとも 1 種の反応性官能基を有するものである。なお、上記アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ヘキセニル基など炭素数 2 ~ 10 のものが例示される。特に、かかる反応性官能基を、1 分子中に 2 つ以上有しているのが好ましく、1 分子中に 3 つ以上有しているのがより好ましい。これにより、剥離剤層 12 は、優れた硬化性や、耐溶剤性、および剥離性を得ることができる。また、かかる活性エネルギー線硬化性化合物 (A) は、適度な流動性と形状保持性を有するものである。このため、基材 11 の第 1 の面 111 上に、かかる活性エネルギー線硬化性化合物 (A) を含む剥離剤層形成用材料を塗布すると、剥離剤層形成用材料により基材 11 の第 1 の面 111 の凹凸を的確に埋め込むことができ、その埋め込んだ状態を確実に保持することができる。その結果、剥離剤層 12 の外表面 121 を平滑にすることができる。

20

【0048】

また、活性エネルギー線硬化性化合物 (A) における前記反応性官能基の含有量は、活性エネルギー線硬化性化合物 (A) 1 kg 当たり 10 当量以上であることが好ましい。これにより、薄膜で塗布された場合においても硬化性を特に優れたものとすることができる。

【0049】

活性エネルギー線硬化性化合物 (A) としては、具体的には、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、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、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テトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。これらの中でも、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートよりなる群から選択される少なくとも 1 種の多官能アクリレートを用いることが好ましい。これにより、薄膜で塗布された場合においても硬化性を特に優れたものとするることができる。

30

40

【0050】

剥離剤層形成用材料における活性エネルギー線硬化性化合物 (A) の固形分換算の含有量(溶剤を除いた全固形分中における含有割合)は、65 ~ 98.5 質量%が好ましく、71 ~ 96.3 質量%であることがより好ましい。

【0051】

[ポリオルガノシロキサン (B)]

ポリオルガノシロキサン (B) は、剥離剤層 12 に剥離性を発現させる成分である。

【0052】

ポリオルガノシロキサン (B) としては、例えば、直鎖状または分岐状の分子鎖を有するポリオルガノシロキサンであり、該分子鎖の末端および/または側鎖に、(メタ)アク

50

リロイル基、ビニル基およびマレイミド基よりなる群から選択される少なくとも1種を有する反応性官能基が、直接または2価の連結基を介して、前記分子鎖中のケイ素原子と結合したものであるのが好ましい。上記反応性官能基は、1分子中に少なくとも1個有していればよい。

【0053】

また、前記2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、アルキレンオキシ基、オキシ基、イミノ基、カルボニル基およびそれらを組み合わせた2価の連結基等が挙げられる。

【0054】

2価の連結基の炭素数は、1~30であることが好ましく、1~10であることがより好ましい。

【0055】

また、ポリオルガノシロキサン(B)は、必要に応じて2種以上を組み合わせることができる。

【0056】

このような反応性官能基で置換された変性ポリオルガノシロキサンは、活性エネルギー線硬化性化合物(A)が活性エネルギー照射により硬化する際に架橋構造に組み込まれて固定されるこれにより、剥離剤層12の外表面121側に形成されるグリーンシートへ、剥離剤層12の成分であるポリオルガノシロキサンの移行転着を抑制することができる。

【0057】

また、ポリオルガノシロキサン(B)を構成する反応性官能基以外の有機基としては、脂肪族不飽和結合を有しない同一または異種の1価炭化水素基等が挙げられる。

【0058】

前記炭化水素基としては、炭素数が1~12のものが好ましく、炭素数が1~10のものがより好ましい。

【0059】

前記炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基などが挙げられる。

【0060】

かかる構成の反応性官能基以外の有機基としては、有機基の80モル%以上がメチル基であることが好ましい。これにより、剥離剤層12の剥離性を特に優れたとすることができる。

【0061】

剥離剤層形成用材料におけるポリオルガノシロキサン(B)の固形分換算の含有量は、0.5~5質量%が好ましく、0.7~4質量%であることがより好ましい。これにより、セラミックスラリーをはじくことなく塗布することがより可能となり、グリーンシート製造用剥離フィルム1の剥離性を特に優れたものとすることができる。

【0062】

これに対して、剥離剤層形成用材料におけるポリオルガノシロキサン(B)の固形分換算の含有量が前記下限値未満であると、基材の種類等によっては、形成される剥離剤層12が十分な剥離性を発揮できないおそれがある。一方、剥離剤層形成用材料におけるポリオルガノシロキサンの固形分換算の含有量が前記上限値を超えると、形成される剥離剤層12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の構成材料等によっては、セラミックスラリーをはじき易くなるおそれがある。

【0063】

さらに、活性エネルギー線硬化性化合物(A)の含有量をA質量部とし、ポリオルガノシロキサン(B)の配合量をB質量部としたとき、質量比B/Aが、0.7/99.3~5/95の範囲であることがより好ましく、1/99~4.5/95.5の範囲であることが特に好ましい。これにより、前記効果がさらに顕著となる。

【0064】

10

20

30

40

50

[カーボンナノ材料(C)]

カーボンナノ材料(C)は、剥離剤層12に、帯電防止性を付与する機能を有するものである。

【0065】

カーボンナノ材料(C)としては、例えば、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも特に、カーボンナノチューブであるのが好ましい。これにより、剥離剤層12に、より適度な導電性を付与ことができ、剥離剤層12の外表面121の表面抵抗値を下げることができる。このため、剥離剤層12の外表面121に異物が付着するのを防ぐことができる。その結果、剥離剤層12上に形成されたグリーンシートにピンホールが発生するのを防ぐことが可能となる。

10

【0066】

特に、前述したようなカーボンナノ材料(C)の中でも、カーボンナノチューブは、高アスペクト比(長短度)を有する繊維状をなすものである。このため、カーボンナノチューブを、その繊維長が、剥離剤層12の面方向に沿うように容易に配向させることができる。そのため、カーボンナノチューブを用いれば、適度な帯電性を有するとともに、より平滑な外表面121を有する剥離剤層12を得ることができる。

【0067】

また、カーボンナノ材料(C)の平均直径(繊維径)は、1~1000nmであるのが好ましく、3~500nmであるのがより好ましく、5~100nmであるのがさらに好ましい。

20

【0068】

カーボンナノ材料(C)の平均長さ(繊維長)は10nm~200μmであり、特に限定されないが、例えば、50nm~100μmであるのが好ましく、100nm~50μmであるのがより好ましい。

【0069】

また、カーボンナノ材料(C)のアスペクト比は、例えば、10~10000であるのが好ましく、200~5000であるのがより好ましく、400~2000であるのがさらに好ましい。なお、カーボンナノ材料(C)のアスペクト比は走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製、製品名「S-4700」)を用いて、カーボンナノチューブを観察して測定した値である。

30

【0070】

剥離剤層形成用材料におけるカーボンナノ材料(C)の含有量は、例えば、0.05~10質量%であるのが好ましく、0.1~5質量%であるのがより好ましく、0.2~1質量%であるのがさらに好ましい。カーボンナノ材料(C)の含有量が前記下限値未満の場合には、剥離剤層12の表面抵抗率を十分に低下させることができない場合がある。カーボンナノ材料(C)の含有量が前記上限値を超えた場合には、剥離剤層12の強度が低下し、耐溶剤性が悪化するおそれがある。

【0071】

[光重合開始剤(D)]

剥離剤層形成用材料を硬化させるために、剥離剤層形成用材料には、光重合開始剤(D)を含んでいてもよい。特に、活性エネルギー線として紫外線を用いる場合に、光重合開始剤(D)を用いることで、剥離剤層形成用材料をより容易かつ確実に硬化させることができる。

40

【0072】

光重合開始剤(D)としては、特に限定されないが、例えば、-アミノアルキルフェノン系のものを用いることがより好ましい。このような-アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤は、硬化の際に酸素阻害を受けにくくする化合物である。そのため、大気雰囲気下での剥離フィルム1の製造においても、特に優れた硬化性を得ることができる。

【0073】

50

- アミノアルキルフェノン系の光重合開始剤としては、例えば、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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン等が挙げられる。これにより、特に優れた硬化性や、耐溶剤性、および剥離性を得ることができる。

【0074】

剥離剤層形成用材料における光重合開始剤(D)の固形分換算の含有量は、1~20質量%であることが好ましく、3~15質量%であることがより好ましい。これにより、剥離剤層12の厚さが、酸素阻害により硬化性が得られ難い範囲の厚さであっても、特に優れた硬化性や、耐溶剤性、および剥離性を得ることができる。

10

【0075】

また、このような剥離フィルム1では、剥離剤層12の外表面121付近に、ポリオルガノシロキサン(B)に由来する成分が偏析した状態となっている。このような偏析は、活性エネルギー線硬化性化合物(A)と分子構造、極性、分子量等の異なるポリオルガノシロキサン(B)を用いることにより、剥離剤層形成用材料の塗布層が硬化される間にポリオルガノシロキサン(B)が表面付近に押し上げられて生じるものと考えられる。

【0076】

また、剥離剤層形成用材料には、前述したような成分に加え、その他の成分を含んでもよい。例えば、増感剤、帯電防止剤、硬化剤等のその他の成分を含むものであってもよい。

20

【0077】

増感剤としては、例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等が挙げられる。これにより、反応性をより高めることができる。

【0078】

また、剥離剤層形成用材料における、前記その他の成分の固形分換算の含有量は、0~10質量%であることが好ましい。

【0079】

また、前述したように、剥離剤層12の外表面121は、算術平均粗さ Ra_1 が8nm以下であり、かつ、その最大突起高さ Rp_1 が50nm以下である。これにより、グリーンシートを剥離剤層12の外表面121側に成型したときに、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつきを発生させることをより確実に防止でき、グリーンシートの表面をより高平滑なものにすることができる。

30

【0080】

剥離剤層12の平均厚さは、0.2~2 μ mであることが好ましく、0.3~1.5 μ mであることがより好ましい。剥離剤層12の厚さが前記下限値未満であると、剥離剤層12の外表面121の平滑性が不十分となり、グリーンシートを剥離剤層12の外表面121側に成形したときに、グリーンシートにピンホールや部分的な厚みのばらつき等が発生するおそれがある。一方、剥離剤層12の厚さが前記上限値を超えると、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ったり、剥離フィルム1を巻き取ることで接した基材11の第2の面112と剥離剤層12の外表面121とでブロッキングが発生しやすくなるため、巻き取り不良が生じたり、巻き出し時の帯電量が増大するおそれがある。

40

【0081】

また、剥離剤層12の外表面121の表面抵抗率は、 $1.0 \times 10^{12} / \Omega$ 以下であるのが好ましく、 $1.0 \times 10^{11} / \Omega$ 以下であるのがより好ましい。表面抵抗率が前記範囲内のものであると、剥離剤層12の外表面121に、静電気の発生に起因する異物の付着することを、より確実に低減させることができる。

【0082】

なお、表面抵抗率とは、本明細書においては単位表面積あたりの抵抗を示す。また、表

50

面抵抗率の単位は、本明細書においては / を使用する。

【0083】

また、表面抵抗率の測定は、JIS K 6911 (1995) に準拠して行うことができる。

【0084】

グリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法

次に、前述したようなグリーンシート製造用剥離フィルム1の製造方法の好適な実施形態について説明する。

【0085】

本実施形態の剥離フィルム1の製造方法は、基材11を準備する基材準備工程と、所定の成分を含む剥離剤層形成用材料を塗布して乾燥させることで塗布層を形成する塗布層形成工程と、塗布層に、活性化エネルギー線を照射して硬化させることにより剥離剤層12を形成する剥離剤層形成工程とを有している。

10

【0086】

以下、各工程について詳細に説明する。

< 基材準備工程 >

まず、基材11を準備する。

基材11の第1の面111に、酸化法などによる表面処理を施すことができる。これにより、基材11と、基材11の第1の面111側に設けられる剥離剤層12との密着性を特に優れたものとすることができる。

20

【0087】

また、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11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。

【0088】

< 塗布層形成工程 >

本工程では、まず、剥離剤層形成用材料を準備する。

【0089】

前述したような活性エネルギー線硬化性化合物(A)と、ポリオルガノシロキサン(B)と、カーボンナノ材料(C)等の成分を含む剥離剤層形成用材料を用意し、これを溶剤に、溶解または分散させることにより、剥離剤層形成用材料を得る。

30

【0090】

なお、溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、トルエン、酢酸エチル、キシレン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、イソプロピルアルコール等を用いることができる。

【0091】

次いで、基材11の第1の面111上に、液状をなす剥離剤層形成用材料を塗布し、乾燥させる。これにより、塗布層を得る。

【0092】

前述したような成分を含む剥離剤層形成用材料を用いれば、基材11の第1の面111の凹凸を埋めることができる。その結果、剥離剤層12の外表面121を平滑にすることができる。

40

【0093】

剥離剤層形成用材料を塗布する方法としては、例えば、グラビアコート法、バーコート法、スプレーコート法、スピンコート法、エアナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ゲートロールコート法、ダイコート法等が挙げられる。

【0094】

また、剥離剤層形成用材料を乾燥する方法としては、特に限定されないが、例えば、熱風乾燥炉などで乾燥する方法等が挙げられる。

50

【 0 0 9 5 】

また、乾燥条件としては、特に限定されないが、乾燥温度は、50～100 であるのが好ましく、乾燥時間は5秒間～1分間であるのが好ましい。これにより、塗布層の不本意な変質を防ぐことができるとともに、塗布層を特に効率よく形成することができる。その結果、最終的に得られる剥離フィルム1の生産性を向上させることができる。また、乾燥温度が前記範囲内の温度であると、剥離剤層形成用材料が溶剤等を含むものである場合に、乾燥時の溶剤等の蒸発を伴う、塗布層の反りやひび等の発生を特に防ぐことができる。

【 0 0 9 6 】

< 剥離剤層形成工程 >

次に、塗布層形成工程に得られた塗布層に、活性化エネルギー線を照射して硬化させることにより剥離剤層12を形成する。

【 0 0 9 7 】

本工程において、前記塗布層形成工程にて、基材11の第1の面111の凹凸を的確に埋め込んだ塗布層を、その外表面121の平滑性を保持したまま硬化する。その結果、外表面121が十分に平滑な剥離剤層12を得ることができる。また、剥離剤層形成用材料が、前述したような構成成分を含むことにより、適度の導電性を有する剥離剤層12を得ることができる。

【 0 0 9 8 】

活性エネルギー線としては、例えば、赤外線、可視光線、紫外線、X線のような電磁波、電子線、イオンビーム、中性子線および線のような粒子線等が挙げられ、これらの中でも、紫外線または可視光線を用いるのが好ましく、紫外線であるのがより好ましい。これにより、剥離剤層12を、より容易かつ確実に形成することができる。

【 0 0 9 9 】

活性化エネルギー線（紫外線または可視光線）の波長としては、特に限定されないが、例えば、200～600nmであるのが好ましく、250～450nmであるのがより好ましい。活性化エネルギー線の波長が前記範囲内のものであれば、塗布層を硬化する硬化時間を十分に短くしつつ、塗布層を均一に硬化させることができる。また、活性化エネルギー線を照射する手段としては、特に限定されず、種々の一般的手段を利用することができる。例えば光源としては、圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプなどの光源ランプを用いることができる。

【 0 1 0 0 】

また、活性化エネルギー線（紫外線または可視光線）を照射する場合には、活性化エネルギー線の照射量は、積算光量が50～400mJ/cm²であるのが好ましく、100～300mJ/cm²であるのがより好ましい。紫外線の照射量が前記範囲内の値であると、塗布層をより均一にかつ確実に硬化させることができる。

【 0 1 0 1 】

また、活性化エネルギー線を照射する時間としては、特に限定されないが、5秒間～1分間であるのが好ましい。これにより、剥離剤層12を特に効率よく形成することができる。その結果、最終的に得られる剥離フィルム1の生産性を向上させることができる。

【 0 1 0 2 】

以上のような工程によれば、平滑性に優れ、帯電防止性に優れた信頼性の高い剥離フィルム1を、容易かつ確実に製造することができる。

【 0 1 0 3 】

また、このような剥離フィルム1を用いてグリーンシートを製造すれば、グリーンシートの表面にピンホール等が生じるのを防止することができる。

【 0 1 0 4 】

なお、剥離フィルム1を用いてセラミックコンデンサを製造する方法としては、例えば、剥離フィルムの剥離剤層の表面に、セラミック粉末分散スラリーを塗布、乾燥してグリーンシートを形成した後、剥離フィルムから剥離したグリーンシートを積層し、焼成して

10

20

30

40

50

得られたセラミックシートに電極を形成する方法が挙げられる。このように、剥離フィルム1を用いて形成されたグリーンシートによりセラミックコンデンサを形成すれば、短絡による不具合の発生が防止された信頼性の高いセラミックコンデンサを得ることができる。

【0105】

以上、本発明を好適実施形態に基づいて詳細に説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0106】

例えば、上述した実施形態では、基材11の第1の面111に剥離剤層12を設けたグリーンシート製造用剥離フィルム1について説明したが、これに限定されず、基材11と剥離剤層12との間には、中間層を設けてもよい。このような中間層は、基材11と剥離剤層12との密着性を向上させるものであってもよい。

10

【0107】

本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムの構成は、同様の機能を発揮し得る任意のものと置換することができ、あるいは、任意の構成のものを付加することもできる。

【0108】

例えば、前述した本実施形態では、基材は単層構造のものとして説明したが、これに限定されず、基材は、同種又は異種の2層以上の多層構造のものであってもよい。また、剥離剤層についても同様に、単層構造のものとして説明したが、これに限定されず、剥離剤層についても、同種又は異種の2層以上の多層構造をなすものであってもよい。

20

【0109】

また、例えば、前述した実施形態では、基材の第1の面に剥離剤層を設けたグリーンシート製造用剥離フィルムについて説明したが、これに限定されず、基材の第2の面側に剥離剤層を設けてもよい。

【0110】

また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムの製造方法は、前述した方法に限定されるものではなく、必要に応じて任意の工程が追加されてもよい。

【実施例】

【0111】

次に、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムの具体的実施例について説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

30

【0112】

[1]グリーンシート製造用剥離フィルムの作製

(実施例1)

まず、基材としての二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み:31 μ m、第1の面の算術平均粗さ Ra_0 :29nm、第1の面の最大突起高さ Rp_0 :257nm、第2の面の算術平均粗さ Ra_2 :29nm、第2の面の最大突起高さ Rp_2 :257nm)を用意した。

【0113】

次に、活性エネルギー線硬化性化合物(A)としての、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(固形分100質量%)94.05質量%と、ポリオルガノシロキサン(B)としての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、製品名「BYK-3500」、固形分100質量%)0.95質量%と、カーボンナノ材料(C)として、多層カーボンナノチューブ(フィルジェン株式会社製、製品名「F-M-ML-1/25」、繊維径約10nm、アスペクト比500~1500)0.24質量部と、光重合開始剤(D)としての、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤(BASF社製、商品名「IRGACURE907」、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、固形分100質量%)4.76質量%とを、イソプロピルアルコール/メチルエチルケトン混合溶剤(質量比3/1)で希釈して、固形分20質量%の剥離剤層形成用材料を得た。

40

50

【0114】

得られた剥離剤層形成用材料をパーコーターで基材の第1の面上に塗布して、80 で1分間乾燥させた後、紫外線を照射（積算光量：250 mJ/cm²）して剥離剤層（厚み0.97 μm）を形成し、グリーンシート製造用剥離フィルムを得た。

【0115】

（実施例2、3）

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と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

【0116】

（実施例4）

剥離剤層形成用材料における活性エネルギー線硬化性化合物（A）およびポリオルガノシロキサン（B）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。

10

【0117】

（実施例5、6）

活性エネルギー線硬化性化合物（A）およびカーボンナノ材料（C）の質量割合を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0118】

（実施例7）

基材を、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み：38 μm、第1の面の算術平均粗さRa₀：15 nm、第1の面の最大突起高さRp₀：98 nm、第2の面の算術平均粗さRa₂：15 nm、第2の面の最大突起高さRp₂：98 nm）に変更した以外は、前記実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

20

【0119】

（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1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0120】

（実施例9）

基材を、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み：31 μm、第1の面の算術平均粗さRa₀：7 nm、第1の面の最大突起高さRp₀：43 nm、第2の面の算術平均粗さRa₂：34 nm、第2の面の最大突起高さRp₂：250 nm）に変更した以外は、前記実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

30

【0121】

（比較例1）

剥離剤層形成用材料において活性エネルギー線硬化性化合物（A）およびポリオルガノシロキサン（B）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。

【0122】

（比較例2、3）

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。

40

【0123】

（比較例4）

活性エネルギー線硬化性化合物（A）およびカーボンナノ材料（C）の質量割合を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0124】

（比較例5）

剥離剤として熱硬化性シリコーン（信越化学工業社製、KS-847H、固形分30質量%）を固形分として99.72質量%と、カーボンナノ材料（C）として多層カーボン

50

ナノチューブ（フィルジェン社製、製品名「F-M-ML-1/25」、繊維径約10nm、アスペクト比500～1500）0.24質量%と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、固形分2質量%）を固形分として0.04質量%を混合し、固形分が5.0質量%の剥離剤溶液を調製した。

【0125】

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0.3μm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℃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。

【0126】

（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。

【0127】

（比較例8）

剥離剤層形成用材料として、以下のものを用いた以外は、実施例1と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

【0128】

活性エネルギー線硬化性化合物（A）としての、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（固形分100質量%）94.05質量%と、ポリオルガノシロキサン（B）としての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、製品名「BYK-3500」、固形分100質量%）0.95質量%と、針状アンチモンドープ酸化錫（石原産業株式会社製、製品名「FS-10P」、繊維径10～20nm、アスペクト比：20～30）0.24質量部と、光重合開始剤（D）としての、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤（BASFS社製、商品名「IRGACURE907」、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、固形分100質量%）4.76質量%とを、イソプロピルアルコール/メチルエチルケトン混合溶剤（質量比3/1）で希釈して、固形分20質量%の剥離剤層形成用材料を得た。

【0129】

（比較例9）

剥離剤層形成用材料として、以下のものを用いた以外は、実施例1と同様にしてグリーンシート製造用剥離フィルムを作製した。

【0130】

活性エネルギー線硬化性化合物（A）としての、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（固形分100質量%）94.05質量%と、ポリオルガノシロキサン（B）としての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、製品名「BYK-3500」、固形分100質量%）0.95質量%と、ルチル型針状酸化チタンをアンチモンドープ酸化錫で被覆した針状導電材（石原産業株式会社製、製品名「FT-1000」、繊維径約130nm、アスペクト比：10～20）0.24質量部と、光重合開始剤（D）としての、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤（BASFS社製、商品名「IRGACURE907」、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、固形分100質量%）4.76質量%とを、イソプロピルアルコール/メチルエチルケトン混合溶剤（質量比3/1）で希釈して、固形分20質量%の剥離剤層形成用材料を得た。

【0131】

各実施例および各比較例のグリーンシート製造用剥離フィルムの構成等を表1にまとめて示した。

【0132】

なお、表中、活性エネルギー線硬化性化合物（A）としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（固形分100質量%）を「A」、ポリオルガノシロキサン（B）としての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、

10

20

30

40

50

製品名「BYK-3500」、固形分100質量%)を「B」、カーボンナノ材料(C)としての多層カーボンナノチューブ(フィルジェン株式会社製、製品名「F-M-ML-1/25」、繊維径約10nm、アスペクト比500~1,500)を「C」、光重合開始剤(D)としての α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤(BASF社製、商品名「IRGACURE907」、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、固形分100質量%)を「D」、熱硬化性シリコン(信越化学工業社製、KS-847H、固形分30質量%)を「X1」、白金触媒(信越化学工業社製、CAT-PL-50T、固形分2質量%)を「Y1」、針状アンチモンドープ酸化錫(石原産業株式会社製、製品名「FS-10P」、繊維径10~20nm、アスペクト比:20~30)を「Z1」、ルチル型針状酸化チタンをアンチモンドープ酸化錫で被覆した針状導電材(石原産業株式会社製、製品名「FT-1000」、繊維径約130nm、アスペクト比:10~20)を「Z2」と示した。

10

【0133】

また、各実施例および各比較例の基材および剥離剤層の膜厚を、それぞれ、反射式膜厚計「F20」[フィルメトリックス株式会社製]を用いて測定した。具体的には、各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを100×100mm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グリーンシート製造用剥離フィルムを膜厚計に設置し、剥離剤層表面の10ヵ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。

【0134】

また、基材の第1の面の算術平均粗さ Ra_0 および最大突起高さ Rp_0 、基材の第2の面の算術平均粗さ Ra_2 および最大突起高さ Rp_2 、剥離剤層の外表面の算術平均粗さ Ra_1 および最大突起高さ Rp_1 を、それぞれ、ガラス板に両面テープを貼付し、両面テープ上に測定面が上になるようにして固定し、JIS B0601-1994に準拠してミットヨ社製表面粗さ測定機SV3000S4(触針式)にて測定した。

20

【0135】

【表 1】

	基材						剥離利層												
	第1の面の表面粗さ			第2の面の表面粗さ			膜厚			剥離利層形成用材料					その他成分		外表面の表面粗さ		膜厚
	算術平均粗さRa0	最大突起高さRp0	[nm]	算術平均粗さRa2	最大突起高さRp2	[nm]	膜厚	[μm]	Aの含有量	Bの含有量	Cの含有量	Dの含有量	種類	含有量	算術平均粗さRa1	最大突起高さRp1			
	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[nm]	[μm]	[質量%]	[質量%]	[質量%]	[質量%]	[質量%]		[質量%]	[nm]	[nm]	[nm]		
実施例1	29	257	29	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-	-	3	17	0.97			
実施例2	29	257	29	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-	-	5	49	0.55			
実施例3	29	257	29	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-	-	3	16	1.45			
実施例4	29	257	29	29	257	31	94.52	0.48	0.24	4.76	-	-	-	3	17	0.97			
実施例5	29	257	29	29	257	31	93.81	0.95	0.48	4.76	-	-	-	4	19	0.97			
実施例6	29	257	29	29	257	31	93.34	0.95	0.95	4.76	-	-	-	5	24	0.97			
実施例7	15	98	15	15	98	38	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-	-	3	11	0.97			
実施例8	29	257	29	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-	-	3	48	0.40			
実施例9	7	43	34	34	250	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-	-	3	9	0.97			
比較例1	29	257	29	29	257	31	95.00	-	0.24	4.76	-	-	-	4	21	0.97			
比較例2	29	257	29	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-	-	15	156	0.10			
比較例3	29	257	29	29	257	31	94.05	0.95	0.24	4.76	-	-	-	10	69	0.25			
比較例4	29	257	29	29	257	31	94.29	0.95	-	4.76	-	-	-	3	16	0.97			
比較例5	29	257	29	29	257	31	-	-	0.24	-	-	-	X1+Y1	99.72+0.04	29	241	0.30		
比較例6	29	257	29	29	257	31	-	-	0.24	-	-	-	X1+Y1	99.72+0.04	26	219	0.60		
比較例7	29	257	29	29	257	31	-	-	0.24	-	-	-	X1+Y1	99.72+0.04	24	202	1.00		
比較例8	29	257	29	29	257	31	94.05	0.95	-	4.76	-	-	Z1	0.24	6	83	0.97		
比較例9	29	257	29	29	257	31	94.05	0.95	-	4.76	-	-	Z2	0.24	6	83	0.97		

[2] 評価

以上のようにして得られたグリーンシート製造用剥離フィルムに関して、以下のような評価を行った。

【 0 1 3 7 】

[2 . 1] 表面抵抗率

各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを 1 0 0 m m × 1 0 0 m m に裁断し、これをサンプルとした。サンプルを 2 3 、湿度 5 0 % の条件下で 2 4 時間調湿した後、アドバンテスト社製「R 1 2 7 0 4 レジスティビティチャンバ」およびアドバンテスト社製「デジタルエレクトロメータ R 8 2 5 2」を使用し、J I S K 6 9 1 1 (1 9 9 5) に準拠して、剥離剤層側の表面の抵抗率を測定した。

10

【 0 1 3 8 】

[2 . 2] 剥離剤層の硬化性評価

各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムについて、メチルエチルケトンに 3 m l 含ませたウエス（小津産業社製，B E M C O T A P - 2）によって剥離剤層の表面を荷重 1 k g / c m ² で往復 1 0 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。

【 0 1 3 9 】

- 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

20

【 0 1 4 0 】

[2 . 3] カール評価

各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを 2 0 0 × 2 0 0 m m に裁断した後、基材がガラス板側となるように、グリーンシート製造用剥離フィルムを平坦なガラス板の上に載置した。次いで、1 0 0 × 1 0 0 m m のガラス板をグリーンシート製造用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。

【 0 1 4 1 】

- A ... 各角部の高さの総和が 5 0 m m 未満
- B ... 各角部の高さの総和が 5 0 m m 以上、1 0 0 m m 未満
- C ... 各角部の高さの総和が 1 0 0 m m 以上

30

【 0 1 4 2 】

[2 . 4] ブロッキング性評価

各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを、幅 4 0 0 m m、長さ 5 0 0 0 m のロール状に巻き上げ、剥離フィルムロールを得た。この剥離フィルムロールを 4 0 、湿度 5 0 % 以下の環境下に 3 0 日間保管し、剥離フィルムロールそのまゝ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。

【 0 1 4 3 】

- 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）

40

【 0 1 4 4 】

[2 . 5] 巻出し帯電量

各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムを、幅 4 0 0 m m、長さ 5 0 0 0 m のロール状に巻き上げ、剥離フィルムロールを得た。この剥離フィルムロールを 4 0 、湿度 5 0 % 以下の環境下に 3 0 日間保管した後、5 0 m / m i n で巻き返す際の帯電量を春日電機社製「K S D - 0 1 0 3」を用いて測定した。帯電量は、巻出し直後 1 0 0 m m の箇所について、巻出し長さ 5 0 0 M 毎に測定した。

50

【0145】

- A : ± 5 k V 以下
- B : ± 5 ~ 1 0 k V
- C : ± 1 0 k V 超

【0146】

[2.6]スラリー塗工性評価

チタン酸バリウム粉末 (BaTiO₃; 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) 1
 35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。

10

【0147】

各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィルムの剥離剤層表面
 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 μm 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グリーンシート製造用剥離フィルムについて
 、グリーンシート製造用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。

【0148】

- 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

20

【0149】

[2.7]剥離性評価

前記[2.6]と同じ手順によりグリーンシート製造用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、グリーンシート製造用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、打ち抜かれたセラミックグリーンシートを、真空吸引ステージに
 吸着させ、グリーンシート製造用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。

30

【0150】

- 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

【0151】

[2.8]剥離剤層表面の欠陥評価

ポリビニルブチラー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、各実施例および各比較例で得られたグリーンシート製造用剥離フィル
 ムの剥離剤層の上に、乾燥後の厚さが 1 μm となるように塗布し、80℃で1分間乾燥さ
 せてポリビニルブチラール樹脂層を成形した。そして、そのポリビニルブチラール樹脂層
 の表面にポリエステルテープを貼付した。

40

【0152】

次いで、ポリエステルテープを使用して、グリーンシート製造用剥離フィルムをポリビ
 ニルブチラール樹脂層から剥離し、グリーンシート製造用剥離フィルムの剥離剤層に接触
 していたポリビニルブチラー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 (Veeco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91.2×119.8 μmの範囲における表面形状画像に

50

基づいて、深さ150nm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、本試験を行うのに満足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。

【0153】

- 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

【0154】

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。

10

これらの結果を表2に示す。

【0155】

【表 2】

	表面抵抗率 [Ω/\square]	剥離剤層の 硬化性	カール性	ブロッキング 性	巻き出し時 帯電量	スラリー 塗工性	グリーンシート 剥離性	剥離剤層の 欠陥評価
実施例1	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	1.0×10^{11}	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	1.0×10^8	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	1.0×10^{11}	A	A	A	A	A	A	A
実施例9	1.0×10^9	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	1.0×10^9	A	A	A	A	A	C	A
比較例2	1.0×10^{12}	A	A	A	A	A	B	C
比較例3	1.0×10^9	A	A	A	A	A	B	C
比較例4	1.0×10^{15}	A	A	A	C	A	B	A
比較例5	1.0×10^9	A	A	B	A	B	B	C
比較例6	1.0×10^9	A	A	C	B	C	C	-
比較例7	1.0×10^9	A	A	C	B	C	C	-
比較例8	1.0×10^{15}	A	A	A	C	A	B	C
比較例9	1.0×10^{15}	A	A	A	C	A	B	C

表 2

10

20

30

40

【0156】

表 2 から明らかなように、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、その外表面の平滑性に優れたものであった。また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、帯電量が比較的低いものであり、ブロッキング性にも優れるものであった。また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムは、グリーンシートに対する剥離性に優れていた。また、本発明のグリーンシート製造用剥離フィルムを用いて形成したグリーンシートには、ピンホールが確認されなかった。これに対して、比較例では満足な結果が得られなかった。

【符号の説明】

50

【 0 1 5 7 】

1 . . . グリーンシート製造用剥離フィルム

1 1 . . . 基材

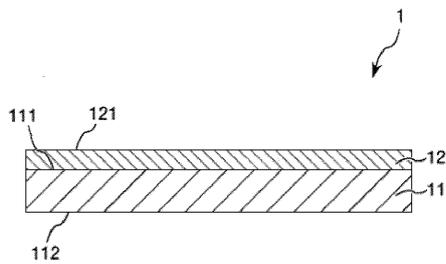
1 1 1 . . . 基材の第 1 の面

1 1 2 . . . 基材の第 2 の面

1 2 . . . 剥離剤層

1 2 1 . . . 剥離剤層の外表面

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AD11B AK25 AK42 AK52B AT00A BA02 DD07B EH46B EJ38 EJ52B
EJ54 GB41 JB14B JL14B YY00B
4G052 DA05 DB02 DB10