

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7102267号

(P7102267)

(45)発行日 令和4年7月19日(2022.7.19)

(24)登録日 令和4年7月8日(2022.7.8)

(51)国際特許分類

F I

B 2 8 B 1/30 (2006.01)

B 2 8 B 1/30 1 0 1

C 0 8 F 2/46 (2006.01)

C 0 8 F 2/46

C 0 9 J 7/30 (2018.01)

C 0 9 J 7/30

C 0 9 J 4/02 (2006.01)

C 0 9 J 4/02

C 0 9 J 183/04 (2006.01)

C 0 9 J 183/04

請求項の数 11 (全28頁)

(21)出願番号 特願2018-130857(P2018-130857)

(22)出願日 平成30年7月10日(2018.7.10)

(65)公開番号 特開2020-6617(P2020-6617A)

(43)公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

審査請求日 令和3年4月12日(2021.4.12)

(73)特許権者 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 100108833

弁理士 早川 裕司

(74)代理人 100162156

弁理士 村雨 圭介

(74)代理人 100176407

弁理士 飯田 理啓

(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

(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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、前記基材の片面側に設けられた剥離剤層とを備えたセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムであって、

前記剥離剤層が、活性エネルギー線硬化性成分(A)と、シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)と、光重合開始剤(C)と、ポリオルガノシロキサン鎖およびシルセスキオキサン骨格を有しない活性エネルギー線硬化性化合物(D)とを含有する剥離剤組成物から形成されたものであり、

前記活性エネルギー線硬化性成分(A)が、1分子中に平均して少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有する水酸基含有(メタ)アクリレート(a1)と、多価イソシアネート化合物(a2)と、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する直鎖状のジメチルオルガノポリシロキサン(a3)とを反応させてなるものであり、

前記活性エネルギー線硬化性成分(A)が、シルセスキオキサン骨格を有しないものであり、

前記剥離剤組成物中における、前記活性エネルギー線硬化性成分(A)、前記シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)および前記活性エネルギー線硬化性化合物(D)の含有量の合計に対する、前記活性エネルギー線硬化性化合物(D)の含有量の比は、0.05以上、0.75以下である

ことを特徴とするセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

【請求項2】

前記活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）は、前記水酸基含有（メタ）アクリレート（ $a1$ ）と、前記多価イソシアネート化合物（ $a2$ ）と、前記ジメチルオルガノポリシロキサン（ $a3$ ）とを、前記（メタ）アクリレート（ $a1$ ）、前記多価イソシアネート化合物（ $a2$ ）および前記ジメチルオルガノポリシロキサン（ $a3$ ）の合計量に対する前記ジメチルオルガノポリシロキサン（ $a3$ ）の量が質量比で 0.01 以上、 0.20 以下となるように反応させてなるものであることを特徴とする請求項 1 に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

【請求項 3】

前記ジメチルオルガノポリシロキサン（ $a3$ ）は、数平均分子量が 500 以上、 100000 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

10

【請求項 4】

前記シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）は、活性エネルギー線硬化性基を有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

【請求項 5】

前記シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）は、ポリオルガノシロキサン鎖を有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

【請求項 6】

20

前記剥離剤組成物中における、前記活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）および前記シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）の含有量の合計に対する、前記シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）の含有量の比は、 0.03 以上、 0.90 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

【請求項 7】

前記剥離剤層における前記基材とは反対側の面の表面自由エネルギーは、 15 mJ/m^2 以上、 35 mJ/m^2 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載セラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

【請求項 8】

30

前記剥離剤層の厚さは、 50 nm 以上、 2000 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

【請求項 9】

前記剥離剤層の前記基材とは反対側の面における最大突起高さ（ $Rp1$ ）は、 5 nm 以上、 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

【請求項 10】

前記基材の前記剥離剤層とは反対側の面における最大突起高さ（ $Rp2$ ）は、 30 nm 以上、 500 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

40

【請求項 11】

前記基材と前記剥離剤層との間に帯電防止層を備えることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載のセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

50

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

【0003】

セラミックグリーンシートは、チタン酸バリウムや酸化チタンなどのセラミック材料を含有するセラミックスラリーを剥離フィルム上に塗工することにより均一な厚みに成形される。剥離フィルムとしては、通常、フィルム基材にポリシロキサン等のシリコン系化合物で剥離処理し、剥離剤層を形成したものが使用されている。

【0004】

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

【0005】

そのため、この剥離フィルムには、当該剥離フィルム上に成形した薄膜のセラミックグリーンシートを当該剥離フィルムから破断等することなく剥離できる剥離性が要求される。

【0006】

このような剥離性を達成する観点から、特許文献1には、所定の(メタ)アクリレートと、所定の多価イソシアネート化合物と、所定のジメチルオルガノポリシロキサンとを所定の比率で反応させてなる活性エネルギー線硬化性成分を含有する剥離剤組成物から形成された剥離剤層を基材の一方の面に備えた剥離フィルムが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2010-265403号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、電子機器の小型化および高性能化の進行に伴い、剥離フィルム上に、1 μm未満の厚さを有するセラミックグリーンシートを成形することも増えてきている。このような極めて薄いセラミックグリーンシートは、強度も非常に小さいものとなるため、従来の剥離フィルムを使用した場合、破断等の不具合を抑制しながら剥離フィルムから剥離することが困難である。

【0009】

本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、セラミックグリーンシートの剥離性に優れるセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するために、第1に本発明は、基材と、前記基材の片面側に設けられた剥離剤層とを備えたセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムであって、前記剥離剤層が、活性エネルギー線硬化性成分(A)と、シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)と、光重合開始剤(C)とを含有する剥離剤組成物から形成されたものであり、前記活性エネルギー線硬化性成分(A)が、1分子中に平均して少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有する水酸基含有(メタ)アクリレート(a1)と、多価イソシアネート化合物(a2)と、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する直鎖状のジメチルオルガノポリシロキサン(a3)とを反応させてなるものであり、前記活性エネルギー線硬化

10

20

30

40

50

性成分（Ａ）が、シルセスキオキサン骨格を有しないことを特徴とするセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムを提供する（発明１）。

【００１１】

上記発明（発明１）に係るセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムでは、剥離剤層が活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）およびシルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）を含有する剥離剤組成物から形成されたものであることにより、剥離剤層が比較的高い貯蔵弾性率を有するものとなるとともに、活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）に取り込まれたジメチルオルガノポリシロキサン（ａ３）の作用により、セラミックグリーンシートに対して優れた剥離性を発揮することができる。

【００１２】

上記発明（発明１）において、前記活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）は、前記水酸基含有（メタ）アクリレート（ａ１）と、前記多価イソシアネート化合物（ａ２）と、前記ジメチルオルガノポリシロキサン（ａ３）とを、前記（メタ）アクリレート（ａ１）、前記多価イソシアネート化合物（ａ２）および前記ジメチルオルガノポリシロキサン（ａ３）の合計量に対する前記ジメチルオルガノポリシロキサン（ａ３）の量が質量比で０．０１以上、０．２０以下となるように反応させてなるものであることが好ましい（発明２）。

【００１３】

上記発明（発明１，２）において、前記ジメチルオルガノポリシロキサン（ａ３）は、数平均分子量が５００以上、１００００以下であることが好ましい（発明３）。

【００１４】

上記発明（発明１～３）において、前記シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）は、活性エネルギー線硬化性基を有することが好ましい（発明４）。

【００１５】

上記発明（発明１～４）において、前記シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）は、ポリオルガノシロキサン鎖を有することが好ましい（発明５）。

【００１６】

上記発明（発明１～５）において、前記剥離剤組成物中における、前記活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）および前記シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）の含有量の合計に対する、前記シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）の含有量の比は、０．０３以上、０．９０以下であることが好ましい（発明６）。

【００１７】

上記発明（発明１～６）において、前記剥離剤組成物は、ポリオルガノシロキサン鎖およびシルセスキオキサン骨格を有しない活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）を含有することが好ましい（発明７）。

【００１８】

上記発明（発明７）において、前記剥離剤組成物中における、前記活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）、前記シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）および前記活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）の含有量の合計に対する、前記活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）の含有量の比は、０．０５以上、０．７５以下であることが好ましい（発明８）。

【００１９】

上記発明（発明１～８）において、前記剥離剤層における前記基材とは反対側の面の表面自由エネルギーは、１５ｍＪ／ｍ^２以上、３５ｍＪ／ｍ^２以下であることが好ましい（発明９）。

【００２０】

上記発明（発明１～９）において、前記剥離剤層の厚さは、５０ｎｍ以上、２０００ｎｍ以下であることが好ましい（発明１０）。

【００２１】

上記発明（発明１～１０）において、前記剥離剤層の前記基材とは反対側の面における最大突起高さ（Ｒ_p１）は、５ｎｍ以上、１００ｎｍ以下であることが好ましい（発明１１）。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

上記発明（発明 1 ～ 1 1 ）において、前記基材の前記剥離剤層とは反対側の面における最大突起高さ（ R_p2 ）は、30 nm 以上、500 nm 以下であることが好ましい（発明 1 2 ）。

【 0 0 2 3 】

上記発明（発明 1 ～ 1 2 ）においては、前記基材と前記剥離剤層との間に帯電防止層を備えることが好ましい（発明 1 3 ）。

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

本発明に係るセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムは、セラミックグリーンシートの剥離性に優れる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 5 】

【図 1】本発明の第 1 の実施形態に係るセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムの断面図である。

【図 2】本発明の第 2 の実施形態に係るセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

以下、本発明の実施形態について説明する。

20

〔セラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム〕

図 1 に示すように、第 1 の実施形態に係るセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム 1（以下、単に「剥離フィルム 1」という場合がある。）は、基材 1 1 と、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1（図 1 では上面）に積層された剥離剤層 1 2 とを備えて構成される。基材 1 1 は、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 と反対側の面（図 1 では下面）に第 2 の面 1 1 2 を備え、剥離剤層 1 2 は、基材 1 1 とは反対側の面に剥離面 1 2 1 を備えている。

【 0 0 2 7 】

また、図 2 に示すように、第 2 の実施形態に係るセラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム 2（以下、単に「剥離フィルム 2」という場合がある。）は、基材 1 1 と、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1（図 2 では上面）に積層された帯電防止層 1 3 と、帯電防止層 1 3 における基材 1 1 とは反対側の面に積層された剥離剤層 1 2 とを備えて構成される。剥離フィルム 2 においても、剥離フィルム 1 と同様に、基材 1 1 は、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 と反対側の面（図 1 では下面）に第 2 の面 1 1 2 を備え、剥離剤層 1 2 は、帯電防止層 1 3 とは反対側の面に剥離面 1 2 1 を備えている。

30

【 0 0 2 8 】

1. 基材

本実施形態に係る剥離フィルム 1, 2 の基材 1 1 は、剥離剤層 1 2 や帯電防止層 1 3 を積層することができれば特に限定されるものではない。かかる基材 1 1 としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリプロピレンやポリメチルペンテン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニルなどのプラスチックからなるフィルムが挙げられ、単層であってもよいし、同種または異種の 2 層以上の多層であってもよい。これらの中でもポリエステルフィルムが好ましく、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく、さらには二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。ポリエチレンテレフタレートフィルムは、加工時、使用時等において、埃等が発生しにくいいため、例えば、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。さらに、ポリエチレンテレフタレートフィルムに帯電防止処理を行うことで、塗工不良等を防止する効果を高めることができる。

40

【 0 0 2 9 】

また、この基材 1 1 においては、剥離剤層 1 2 や帯電防止層 1 3 との密着性を向上させる目的で、所望により第 1 の面 1 1 1 または第 1 の面 1 1 1 および第 2 の面 1 1 2 の両面に

50

、酸化法や凹凸化法などによる表面処理、あるいはプライマー処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、プラズマ放電処理、クロム酸化処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン、紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶射処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は、基材フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にコロナ放電処理法が効果および操作性の面から好ましく用いられる。

【0030】

基材11の厚さは、通常10 μm 以上であり、好ましくは15 μm 以上であり、特に好ましくは20 μm 以上である。また、当該厚さは、通常300 μm 以下であり、好ましくは200 μm 以下であり、特に好ましくは125 μm 以下である。

10

【0031】

基材11の第1の面111における算術平均粗さ（ R_a0 ）は、50nm以下であることが好ましく、特に30nm以下であることが好ましい。また、当該算術平均粗さ（ R_a0 ）は、2nm以上であることが好ましく、特に5nm以上であることが好ましい。基材11の第1の面111における最大突起高さ（ R_p0 ）は、700nm以下であることが好ましく、特に500nm以下であることが好ましい。また、当該最大突起高さ（ R_p0 ）は、10nm以上であることが好ましく、特に30nm以上であることが好ましい。基材11の第1の面111における算術平均粗さ（ R_a0 ）または最大突起高さ（ R_p0 ）を上記の範囲に設定することで、特に最大突起高さ（ R_p0 ）を上記の範囲に設定することで、剥離面121における算術平均粗さ（ R_a1 ）および最大突起高さ（ R_p1 ）を後述する範囲内におさめることが容易となる。

20

【0032】

基材11の第2の面112における算術平均粗さ（ R_a2 ）は、50nm以下であることが好ましく、特に40nm以下であることが好ましく、さらには30nm以下であることが好ましい。また、当該算術平均粗さ（ R_a2 ）は、5nm以上であることが好ましく、特に10nm以上であることが好ましく、さらには15nm以上であることが好ましい。基材11の第2の面112における最大突起高さ（ R_p2 ）は、500nm以下であることが好ましく、特に400nm以下であることが好ましい。また、当該最大突起高さ（ R_p2 ）は、30nm以上であることが好ましく、特に60nm以上であることが好ましい。基材11の第2の面112における算術平均粗さ（ R_a2 ）または最大突起高さ（ R_p2 ）を上記の範囲に設定することで、特に最大突起高さ（ R_p2 ）を上記の範囲に設定することで、セラミックグリーンシートが成形された剥離フィルム1, 2を巻き取って保管する際に、基材11の第2の面112の表面形状がセラミックグリーンシートに転写し、それによってセラミックグリーンシートが部分的に薄くなるといった欠陥が発生することを防止・抑制することができる。また、基材11の第2の面112における算術平均粗さ（ R_a2 ）および最大突起高さ（ R_p2 ）を上記の範囲に設定することで、巻きズレやブロッキングの発生を抑制することもできる。

30

【0033】

2. 剥離剤層

本実施形態に係る剥離フィルム1, 2における剥離剤層12は、活性エネルギー線硬化性成分（A）と、シルセスキオキサン骨格を有する化合物（B）と、光重合開始剤（C）とを含有する剥離剤組成物（以下「剥離剤組成物R」という場合がある。）から形成される。剥離剤層12は、当該剥離剤組成物Rを硬化させて形成される。

40

【0034】

（1）活性エネルギー線硬化性成分（A）

本実施形態における剥離剤層12は、活性エネルギー線硬化性成分（A）を含有する剥離剤組成物Rから形成されるものであることにより、後述する通り、優れた剥離性を発揮することができる。活性エネルギー線硬化性成分（A）は、1分子中に平均して少なくとも3個の（メタ）アクリロイル基を有する水酸基含有（メタ）アクリレート（a1）と、多価イソシアネート化合物（a2）と、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する直鎖状

50

のジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) とを反応させてなるものである。なお、活性エネルギー線硬化性成分 (A) は、シルセスキオキサン骨格を有しないものとする。また、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートおよびメタクリレートの両方を意味する。他の類似用語も同様である。

【0035】

上記(メタ)アクリレート(a 1)、多価イソシアネート化合物(a 2)およびジメチルオルガノポリシロキサン(a 3)を反応させると、(メタ)アクリレート(a 1)の水酸基およびジメチルオルガノポリシロキサン(a 3)の水酸基が多価イソシアネート化合物(a 2)のイソシアネート基と反応し、(メタ)アクリレート(a 1)同士、または(メタ)アクリレート(a 1)とジメチルオルガノポリシロキサン(a 3)とが多価イソシアネート化合物(a 2)によって化学的に結合されることとなる。

10

【0036】

このような反応によって得られる活性エネルギー線硬化性成分(A)は、上記(メタ)アクリレート(a 1)に由来する(メタ)アクリロイル基を有するものとなるため、活性エネルギー線の照射によって硬化反応することができる。当該硬化反応は、活性エネルギー線硬化性成分(A)同士において生じ、また、後述するようにシルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)が活性エネルギー線硬化性基を有する場合には、当該化合物(B)と活性エネルギー線硬化性成分(A)との間でも生じる。これらの硬化反応が生じることにより、剥離剤層12内に三次元網目構造が良好に形成され、剥離剤層12が比較的高い貯蔵弾性率を有するものとなる。その結果、剥離フィルム1, 2は、成形されたセラミックグリーンシートに対して優れた剥離性を発揮することができる。また、活性エネルギー線硬化性成分(A)には、剥離付与成分であるジメチルオルガノポリシロキサン(a 3)が取り込まれているため、当該ジメチルオルガノポリシロキサン(a 3)の作用によっても、剥離フィルム1, 2が優れた剥離性を発揮するものとなるとともに、当該ジメチルオルガノポリシロキサン(a 3)が、剥離剤層12からセラミックグリーンシートに移行することも抑制される。

20

【0037】

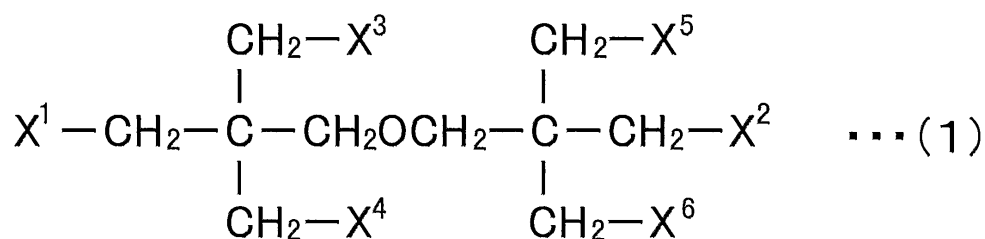
(1-1)(メタ)アクリレート(a 1)

(メタ)アクリレート(a 1)は、1分子中に平均して少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有するとともに、水酸基を含有する。(メタ)アクリレート(a 1)の具体例としては、下記一般式(1)または(2)に示す構造を有する単一または2種以上の化合物が挙げられる。

30

【0038】

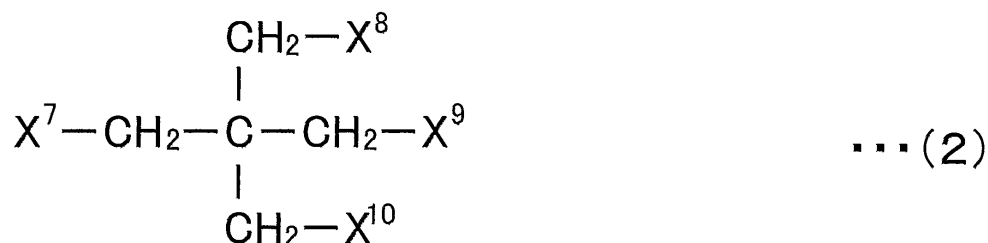
【化1】



40

【0039】

【化 2】



【0040】

10

上記一般式(1)および(2)中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^{10}$ は、それぞれ独立して(メタ)アクリロイル基、水酸基、アルコキシ基またはアルキルポリアルキレングリコール基等を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^6$ のうち少なくとも3個以上は(メタ)アクリロイル基を示し、 $\text{X}^7 \sim \text{X}^{10}$ のうち少なくとも3個以上は(メタ)アクリロイル基を示す。

【0041】

(メタ)アクリレート(a1)は、1分子中に平均して少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有することにより、十分な硬化性を発揮し、活性エネルギー線を照射したときに、硬化不良を起こすことが防止される。かかる観点から、(メタ)アクリレート(a1)1分子中における(メタ)アクリロイル基の個数は、5個以上であることが好ましい。

【0042】

20

(メタ)アクリレート(a1)としては、上記の一般式(1)または(2)に示す構造を有する、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)アクリレートおよびペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートから選択される1種または2種以上の混合物であることが好ましく、これらの中でもジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが好ましい。また、(メタ)アクリレート(a1)としては、メタアクリロイル基を含まず、官能基がアクリロイル基および水酸基のみで構成される水酸基含有アクリレートを用いることが好ましい。かかる水酸基含有アクリレートを使用することで、より良好な硬化性を得易くなる。上記水酸基含有アクリレートは、含有するアクリロイル基が、平均して1分子中3個以上、かつその濃度が1kg当たり8当量以上に調整されたものが特に好ましい。

30

【0043】

(1-2)多価イソシアネート化合物(a2)

多価イソシアネート化合物(a2)は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物であり、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族多価イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族多価イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式多価イソシアネートなど、およびそれらのビウレット体、イソシアヌレート体、さらにはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油等の低分子活性水素含有化合物との反応物であるアダクト体などが挙げられる。これらの中でも、特に剥離力を低くして剥離性を向上させることのできるヘキサメチレンジイソシアネートおよびそのイソシアヌレート体が好ましい。上記多価イソシアネート化合物(a2)は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

40

【0044】

(1-3)ジメチルオルガノポリシロキサン(a3)

ジメチルオルガノポリシロキサン(a3)は、多価イソシアネート化合物(a2)を介して、(メタ)アクリレート(a1)と反応させるため、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有している必要がある。また、良好な剥離性を発現させるために、ジメチルオルガノポリシロキサン(a3)は、直鎖状である。また、ジメチルオルガノポリシロキサン(a

50

３）の数平均分子量は、５００以上であることが好ましく、特に１０００以上であることが好ましい。また、当該数平均分子量は、１００００以下であることが好ましく、特に３００００以下であることが好ましく、さらには２００００以下であることが好ましい。数平均分子量がこの範囲内にあることにより、安定した剥離性が発揮され、また塗工性も良好となる。なお、本明細書における数平均分子量は、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。

【００４５】

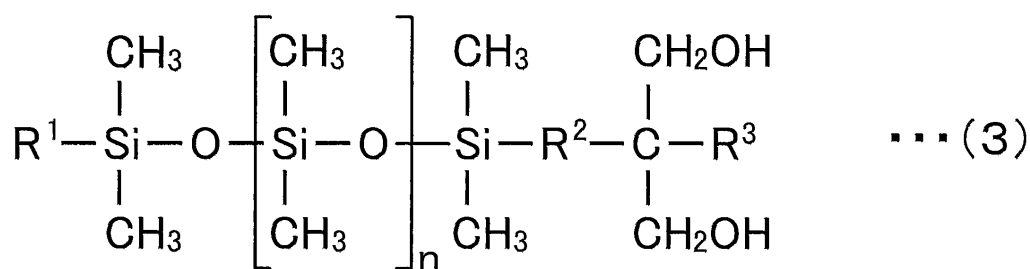
ジメチルオルガノポリシロキサン（a３）としては、下記一般式（３）、（４）または（５）に示す構造を有するものが挙げられる。中でも、一般式（３）に示す構造を有するものが好ましく、これによれば、特に剥離力を低くして剥離性を向上させることができる。

10

また、一般式（５）に示す構造を有するものと、多価イソシアネート化合物（a２）としてヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体とを組み合わせした場合も、剥離性を向上させることができるため好ましい。

【００４６】

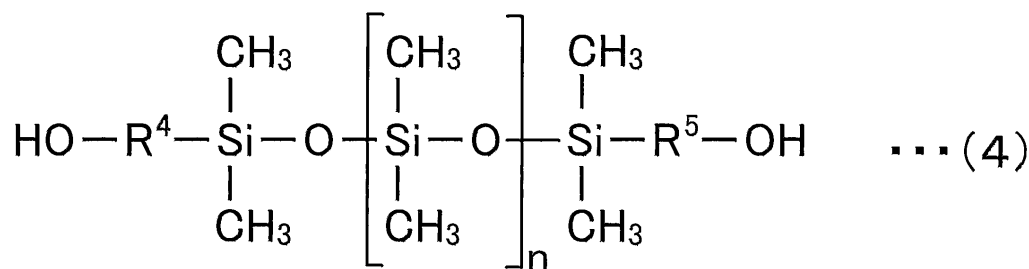
【化３】



20

【００４７】

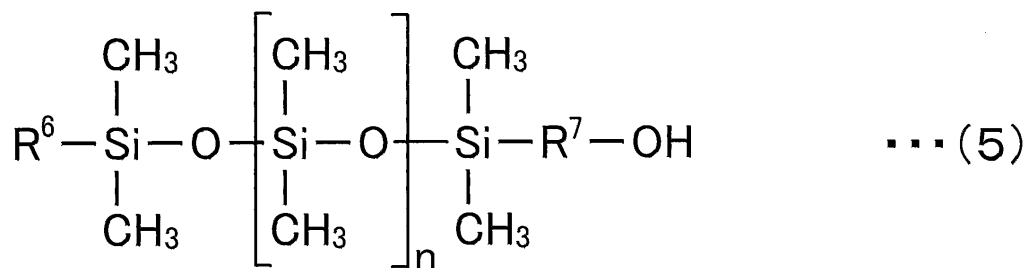
【化４】



30

【００４８】

【化５】



40

【００４９】

上記一般式（３）、（４）および（５）中、R^１、R^３およびR^６は、それぞれ独立してアルキル基またはアルキレンエーテル基を示し、R^２、R^４、R^５およびR^７は、それぞれ独立してアルキレン基またはアルキレンエーテル基を示す。nは、正の整数を示す。

50

【 0 0 5 0 】

ジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) としては、市販品を使用することもできる。市販品としては、例えば、チッソ社製のサイラプレーン F M - 4 4 1 1、F M - 4 4 2 1、F M - 4 4 2 5、F M D A 1 1、F M D A 2 1、F M D A 2 6、F M 0 4 1 1、F M 0 4 2 1、F M 0 4 2 5 や、信越化学工業社製の X 2 2 - 1 6 0 A S、K F - 6 0 0 1、K F - 6 0 0 2、K F - 6 0 0 3、X - 2 2 - 1 7 0 B X、X - 2 2 - 1 7 0 D X、X 2 2 - 1 7 6 D X、X - 2 2 - 1 7 6 F などが挙げられ、中でもサイラプレーン F M D A 1 1、F M D A 2 1、F M D A 2 6、および F M 0 4 1 1 が好ましい。

【 0 0 5 1 】

(1 - 4) 各成分の配合比

活性エネルギー線硬化性成分 (A) を構成する (メタ) アクリレート (a 1)、多価イソシアネート化合物 (a 2) およびジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) の配合比には特に制限はないものの、安定した剥離力が得やすくなることから、好ましくは、(メタ) アクリレート (a 1)、多価イソシアネート化合物 (a 2) およびジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) の合計量に対するジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) の量が質量比で 0 . 0 1 以上、0 . 2 0 以下であることが好ましい。当該質量比が 0 . 0 1 以上であることで、安定した剥離性を得易くなる。一方、質量比が 0 . 2 0 以下であることで、ロール状に巻き取った剥離フィルムを繰り出す際に剥離フィルムの帯電量が生じ難くなる。このため、剥離フィルムの表面に異物等が付着し難くなり、スラリーを塗工する際に塗工面にピンホールなどが発生し難くなる。また、塗工性がより良好となり、塗工面における塗工スジ等の発生を抑制し易くなる。以上より、質量比が上記の範囲内であることで、優れた剥離性を安定して発現し、塗工性が良好な剥離剤組成物 R を得易くなる。かかる観点から、上記質量比は、特に 0 . 0 1 5 以上であることが好ましく、さらには 0 . 0 3 0 以上であることが好ましい。また、上記質量比は、特に 0 . 1 5 以下であることが好ましく、さらには 0 . 1 0 以下であることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

また、多価イソシアネート化合物 (a 2) が有する総イソシアネート基量から、ジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) が有する総水酸基量を差し引いた値が、(メタ) アクリレート (a 1) が有する総水酸基量よりも小さくなるよう調整することが好ましい。さらに、活性エネルギー線硬化性成分 (A) を製造するときに、先に多価イソシアネート化合物 (a 2) とジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) とを反応させ、それに (メタ) アクリレート (a 1) を反応させることが好ましい。上記のようにすることにより、ジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) のうち、(メタ) アクリレート (a 1) と反応せずに残存するものの量を減らすことができ、したがって、剥離付与成分であるジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) がセラミックグリーンシートに移行する量を減らすことができる。

【 0 0 5 3 】

(2) シルセスキオキサン骨格を有する化合物 (B)

シルセスキオキサン骨格を有する化合物 (B) としては、シルセスキオキサン骨格を有する限り、特に限定されない。シルセスキオキサン骨格とは、 $R Si O_{1.5}$ (R は、有機基である。) という基本構成単位からなるシロキサン系の骨格である。このシルセスキオキサン骨格を有する化合物 (B) は、 $Si O_2$ という基本構成単位からなる無機シリカと、 $R_2 Si O$ という基本構成単位からなるポリオルガノシロキサンとの中間的な性質を示すものであるため、硬さや耐熱性といった無機的な特徴と、柔軟性や可溶性といった有機的な特徴とを併せ持つ。特に、シルセスキオキサン骨格を有する化合物 (B) は剥離剤組成物 R 中において比較的硬い成分となるため、当該剥離剤組成物 R を用いて形成される剥離剤層 1 2 の貯蔵弾性率は比較的高いものとなり、その結果、剥離フィルム 1 , 2 がセラミックグリーンシートに対して優れた剥離性を発揮するものとなる。

【 0 0 5 4 】

上記シルセスキオキサン骨格は、一般的に、種々の構造をとることができ、その例として

は、完全カゴ型構造、不完全カゴ型構造、ハシゴ型構造、ランダム構造等が挙げられる。本実施形態におけるシルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）のシルセスキオキサン骨格の構造は特に制限されず、例えば上述した構造であってよい。

【００５５】

上記シルセスキオキサン骨格の基本構成単位（ $RSiO_{1.5}$ ）中のＲとしては、剥離フィルム１，２がセラミックグリーンシートに対して優れた剥離性を発揮する限り、特に限定されず、例えば、活性エネルギー線硬化性基、アルキル基（特にメチル基が好ましい）等が挙げられ、特に、上記Ｒのうちの少なくとも１つは、活性エネルギー線硬化性基であることが好ましい。シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）が、上記Ｒとして活性エネルギー線硬化性基を有することで、前述したように、活性エネルギー線の照射によって、シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）が活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）との間で硬化反応を行うことができ、また、シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）同士においても硬化反応を行うことができる。これにより、形成される剥離剤層１２がより高い貯蔵弾性率を有するものとなり、優れた剥離性を有する剥離フィルム１，２を得易くなる。

10

【００５６】

シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）が、上記Ｒとして有する活性エネルギー線硬化性基の例としては、ラジカル硬化型の活性エネルギー線硬化性基や、カチオン硬化型の活性エネルギー線硬化性基が挙げられる。ラジカル硬化型の活性エネルギー線硬化性基の例としては、（メタ）アクリロイル基、アルケニル基、マレイミド基等が挙げられ、当該アルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。また、カチオン硬化型の活性エネルギー線硬化性基の例としては、オキセタニル基、エポキシ基等が挙げられる。これらの中でも、シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）は、活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）との反応性の観点から、上記Ｒとして、ラジカル硬化型の活性エネルギー線硬化性基を有することが好ましく、特に、アクリロイル基およびメタクリロイル基の少なくとも１種を有することが好ましい。

20

【００５７】

本実施形態におけるシルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）は、ポリオルガノシロキサン鎖を有することも好ましい。この場合、上記化合物（Ｂ）は、 $RSiO_{1.5}$ という基本構成単位からなるシルセスキオキサン骨格とともに、 R_2SiO という基本構成単位の繰り返し構造を備えることで、ポリオルガノシロキサン鎖を有するものとなっていることが好ましい。シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）がポリオルガノシロキサン鎖を有する場合、当該化合物（Ｂ）は剥離剤層１２中において剥離成分として機能することができるため、得られる剥離フィルム１，２がより優れた剥離性を発揮するものとなる。

30

【００５８】

シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）の重量平均分子量は、１０００以上であることが好ましく、特に２０００以上であることが好ましく、さらには３０００以上であることが好ましい。また、シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）の重量平均分子量は、３０００以下であることが好ましく、特に２０００以下であることが好ましく、さらには１５００以下であることが好ましい。シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）の重量平均分子量が１０００以上であることで、より高い貯蔵弾性率を有する剥離剤層１２を形成し易いものとなる。また、シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）の重量平均分子量が３０００以下であることで、活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）とシルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）との相溶性がより良好なものとなる。

40

【００５９】

また、剥離剤組成物Ｒ中における、活性エネルギー線硬化性成分（Ａ）およびシルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）の含有量の合計に対する、シルセスキオキサン骨格を有する化合物（Ｂ）の含有量の比は、０．０３以上であることが好ましく、特に０．０５以上であることが好ましく、さらには０．１０以上であることが好ましい。また、当該比

50

は、0.90以下であることが好ましく、特に0.80以下であることが好ましく、さらには0.70以下であることが好ましい。

【0060】

シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)の含有量に関する上記比が0.03以上であることで、剥離剤層12の貯蔵弾性率を効果的に向上させることができ、それにより、優れた剥離性を発揮する剥離フィルム1,2を得易くなる。また、シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)の含有量に関する上記比が0.90以下であることで、剥離剤組成物R中におけるその他の成分の含有量を十分に確保することが可能となる。特に、活性エネルギー線硬化性成分(A)の含有量が十分に確保され、剥離剤層12を十分に硬化させ易くなる。

10

【0061】

(3) 光重合開始剤(C)

剥離剤組成物Rが含有する光重合開始剤(C)としては、活性エネルギー線硬化性成分(A)およびシルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)が有する活性エネルギー線硬化性基に適したものを使用することが好ましい。特に、シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)が前述したラジカル硬化型の活性エネルギー線硬化性基を有する場合には、光重合開始剤(C)として光ラジカル開始剤を使用することが好ましい。光ラジカル開始剤の例としては、 α -アミノアルキルフェノン系化合物、 α -ヒドロキシケトン系化合物、チオキサントン等を含む芳香族ケトン類、アシルフォスフィンオキサイド類等が挙げられる。これらの中でも、重合反応を促進し、硬化性を向上する点から、 α -アミノアルキルフェノン系化合物が好ましい。

20

【0062】

α -アミノアルキルフェノン系化合物としては、例えば、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、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、これらの中でも、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-オンが好ましい。

【0063】

α -ヒドロキシケトン系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシエトキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、オリゴ{2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン}等が挙げられる。

30

【0064】

シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)が前述したカチオン硬化型の活性エネルギー線硬化性基を有する場合には、光重合開始剤(C)として光カチオン開始剤を使用することが好ましい。光カチオン開始剤の例としては、スルホニウム塩系化合物、ヨードニウム塩系化合物、ホスホニウム塩系化合物、ジアゾニウム塩系化合物、アンモニウム塩系化合物、フェロセン類系化合物等が挙げられる。

40

【0065】

以上説明した光重合開始剤(C)は、1種を単独で、または2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0066】

剥離剤組成物R中における光重合開始剤(C)の含有量は、活性エネルギー線硬化性成分(A)100質量部に対して、2質量部以上であることが好ましく、特に4質量部以上であることが好ましい。また、剥離剤組成物R中における光重合開始剤(C)の含有量は、15質量部以下であることが好ましく、特に12質量部以下であることが好ましい。光重合開始剤(C)の含有量が上述した範囲であることで、剥離フィルム1,2が優れた剥離性を発揮し易いものとなる。

50

【 0 0 6 7 】

(4) 活性エネルギー線硬化性化合物 (D)

本実施形態における剥離剤組成物 R は、ポリオルガノシロキサン鎖およびシルセスキオキサン骨格を有しない活性エネルギー線硬化性化合物 (D) を含有していてもよい。特に、当該活性エネルギー線硬化性化合物 (D) は、前述した (メタ) アクリレート (a 1) の一部が、活性エネルギー線硬化性成分 (A) の製造において未反応のまま、活性エネルギー線硬化性成分 (A) とともに剥離剤組成物 R に含有されたものであってもよい。また、上記活性エネルギー線硬化性化合物 (D) は、シルセスキオキサン骨格を有する化合物 (B) のうち活性エネルギー線硬化性基を有する化合物の製造における未反応物であってもよい。さらには、上記活性エネルギー線硬化性化合物 (D) は、(メタ) アクリレート (a 1) の製造において、水酸基またはその前駆体官能基の全てを (メタ) アクリロイル基化させた多価 (メタ) アクリロイル化合物であってもよい。

10

【 0 0 6 8 】

上記活性エネルギー線硬化性化合物 (D) の例としては、活性エネルギー線硬化性成分 (A) の材料として例示した (メタ) アクリレート (a 1) の他、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、イソシアヌル酸 E O 変性ジアクリレート、イソシアヌル酸 E O 変性トリアクリレート等が挙げられる。

20

【 0 0 6 9 】

剥離剤組成物 R が活性エネルギー線硬化性化合物 (D) を含有する場合、剥離剤組成物 R 中における、活性エネルギー線硬化性成分 (A) 、シルセスキオキサン骨格を有する化合物 (B) および活性エネルギー線硬化性化合物 (D) の含有量の合計に対する、活性エネルギー線硬化性化合物 (D) の含有量の比は、0 . 0 5 以上であることが好ましく、特に 0 . 1 5 以上であることが好ましく、さらには 0 . 2 5 以上であることが好ましい。また、当該比は、0 . 7 5 以下であることが好ましく、特に 0 . 6 5 以下であることが好ましく、さらには 0 . 5 0 以下であることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

(5) その他の成分

本実施形態に係る剥離剤組成物 R は、上記成分のほか、必要に応じて、シリカ、帯電防止剤、開始助剤、染料、顔料その他の添加剤を含有してもよい。

30

【 0 0 7 1 】

(6) セラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムの物性等

本実施形態に係る剥離フィルム 1 , 2 における剥離剤層 1 2 の厚さは、0 . 0 5 μ m 以上であることが好ましく、特に 0 . 1 μ m 以上であることが好ましく、さらには 0 . 1 5 μ m 以上であることが好ましい。また、当該厚さは、2 . 0 μ m 以下であることが好ましく、特に 1 . 5 μ m 以下であることが好ましく、さらには 1 . 2 μ m 以下であることが好ましい。剥離剤層 1 2 の厚さが 0 . 0 5 μ m 以上であることで、基材 1 1 の第 1 の面 1 1 1 に突起が存在する場合であっても、当該の突起相互間の凹部分を剥離剤層 1 2 によって埋め易くなり、それにより剥離面 1 2 1 がより良好な平滑性を有するものとなる結果、成形されるセラミックグリーンシートにおけるピンホールや厚みむらの発生が効果的に抑制される。また、剥離剤層 1 2 の厚さが 2 . 0 μ m 以下であることで、剥離剤層 1 2 の硬化収縮に起因した剥離フィルム 1 , 2 のカールの発生が効果的に抑制される。また、剥離フィルム 1 をロール状に巻き取った際におけるブロッキングの発生も効果的に抑制される。

40

【 0 0 7 2 】

本実施形態に係る剥離フィルム 1 , 2 では、剥離剤層 1 2 の剥離面 1 2 1 の算術平均粗さ (R a 1) が、1 0 n m 以下であることが好ましく、特に 7 n m 以下であることが好ましく、さらには 5 n m 以下であることが好ましい。また、剥離面 1 2 1 の最大突起高さ (R p 1) は、1 0 0 n m 以下であることが好ましく、特に 5 0 n m 以下であることが好ましい。

50

【 0 0 7 3 】

剥離面 1 2 1 の算術平均粗さ (R a 1) または最大突起高さ (R p 1) を上記のような範囲とすることで、特に最大突起高さ (R p 1) を上記のような範囲とすることで、剥離面 1 2 1 を十分に高平滑なものにすることができ、例えば厚さ 1 μ m 未満の薄膜セラミックグリーンシートを剥離面 1 2 1 に成形したときにも、薄膜セラミックグリーンシートにはピンホールや厚みむら等の欠陥が発生しにくく、良好なスラリー塗工性を達成し易いものとなる。また、剥離面 1 2 1 の算術平均粗さ (R a 1) および最大突起高さ (R p 1) を上記のような範囲とすることで、セラミックグリーンシートの剥離性もより優れたものとなり、例えば厚さ 1 μ m 未満の薄膜セラミックグリーンシートを剥離剤層 1 2 から剥離するときにも、セラミックグリーンシートの破断が効果的に抑制される。

10

【 0 0 7 4 】

なお、剥離面 1 2 1 の算術平均粗さ (R a 1) の下限値については、特に限定されないものの、1 nm 以上であることが好ましい。また、剥離面 1 2 1 の最大突起高さ (R p 1) の下限値についても、特に限定されないものの、5 nm 以上であることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

本実施形態に係る剥離フィルム 1 , 2 では、剥離剤層 1 2 の剥離面 1 2 1 の表面自由エネルギーが、15 mJ / m² 以上であることが好ましく、特に18 mJ / m² 以上であることが好ましく、さらには20 mJ / m² 以上であることが好ましい。また、当該表面自由エネルギーは、35 mJ / m² 以下であることが好ましく、特に32 mJ / m² 以下であることが好ましく、さらには30 mJ / m² 以下であることが好ましい。表面自由エネルギーが上記範囲であることにより、剥離フィルム 1 , 2 の剥離面 1 2 1 上にセラミックスラリーを塗工する際に、はじきの発生が効果的に抑制される。特に、剥離フィルム 1 , 2 の周縁部におけるはじきの発生が効果的に抑制され、成形されるセラミックグリーンシートの端部の厚さがその他の部分と比べて厚くなるといった問題も効果的に抑制される。なお、表面自由エネルギーの測定方法は、後述する試験例に示す通りである。

20

【 0 0 7 6 】

3 . 帯電防止層

帯電防止層 1 3 は、第 2 の実施形態に係る剥離フィルム 2 による優れた剥離性を確保しながら、剥離フィルム 2 に所望の帯電防止性を付与することができるものであれば、特に限定されない。このような帯電防止層 1 3 としては、例えば、導電性高分子、カチオン系帯電防止剤、アニオン系帯電防止剤、金属微粒子及びナノカーボン材料等の導電性物質とバインダー樹脂とを含有する帯電防止層用組成物からなる層が挙げられる。これらの中でも、導電性高分子とバインダー樹脂とを含有する帯電防止層用組成物が、帯電防止性に優れるため好ましい。

30

【 0 0 7 7 】

導電性高分子としては、従来公知の導電性高分子の中から、任意のものを適宜選択して用いることができるが、中でも、ポリチオフェン系、ポリアニリン系またはポリピロール系の導電性高分子が好ましい。導電性高分子は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 7 8 】

ポリチオフェン系の導電性高分子としては、例えば、ポリチオフェン、ポリ (3 - アルキルチオフェン) 、ポリ (3 - チオフェン - β - エタンスルホン酸) 、ポリアルキレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホネート (P S S) との混合物 (ドープされたものを含む) 等が挙げられる。これらの中でも、ポリアルキレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホネートとの混合物が好ましい。上記ポリアルキレンジオキシチオフェンとしては、ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) (P E D O T) 、ポリプロピレンジオキシチオフェン、ポリ (エチレン / プロピレン) ジオキシチオフェン等が挙げられ、中でもポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) が好ましい。すなわち、上記の中でも、ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) とポリスチレンスルホネートとの混合物 (P S S をドープした P E D O T) が特に好ましい。

40

50

【 0 0 7 9 】

ポリアニリン系の導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリメチルアニリン、ポリメトキシアニリン等が挙げられる。ポリピロール系の導電性高分子としては、例えば、ポリピロール、ポリ 3 - メチルピロール、ポリ 3 - オクチルピロール等が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

帯電防止層用組成物中における導電性高分子の含有量は、0 . 1 質量 % 以上であることが好ましく、特に 0 . 2 質量 % 以上であることが好ましく、さらには 0 . 3 質量 % 以上であることが好ましい。また、当該含有量は、3 0 質量 % 以下であることが好ましく、特に 2 0 質量 % 以下であることが好ましく、さらには 1 0 質量 % 以下であることが好ましい。導電性高分子の含有量が上記範囲内であれば、良好な帯電防止性能が得られ、また、当該帯電防止層用組成物から形成される帯電防止層の強度が十分なものとなる。

10

【 0 0 8 1 】

上記帯電防止層用組成物に用いられるバインダー樹脂としては、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂およびアクリル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を主成分として含有することが好ましい。これらの樹脂は、熱硬化性化合物であってもよく、紫外硬化性化合物であってもよいが、上記の中でも、基材 1 1 や剥離剤層 1 2 への密着性の高さから、熱硬化性のポリエステル樹脂が特に好ましい。

【 0 0 8 2 】

帯電防止層用組成物は、上記成分以外にも、架橋剤、レベリング剤、防汚剤等を含有してもよい。

20

【 0 0 8 3 】

架橋剤としては、上記の樹脂を架橋することのできるものであればよい。例えば、上記樹脂が反応性基として水酸基を有するものであれば、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、アミン系架橋剤、メラミン系架橋剤等を使用することが好ましい。

【 0 0 8 4 】

架橋剤の含有量は、バインダー樹脂 1 0 0 質量部に対して、1 質量部以上であることが好ましく、特に 5 質量部以上であることが好ましく、さらには 1 0 質量部以上であることが好ましい。また、架橋剤の含有量は、バインダー樹脂 1 0 0 質量部に対して、5 0 質量部以下であることが好ましく、特に 4 0 質量部以下であることが好ましく、さらには 3 0 質量部以下であることが好ましい。

30

【 0 0 8 5 】

レベリング剤としては、例えば、ジメチルシロキサン系化合物、フッ素系化合物、界面活性剤等を使用することができる。帯電防止層用組成物がレベリング剤を含有することにより、帯電防止層 1 3 の平滑性を向上させることができ、これにより、剥離面 1 2 1 における算術平均粗さ (R a 1) および最大突起高さ (R p 1) を前述した範囲内におさめることが容易となる。

【 0 0 8 6 】

帯電防止層用組成物中におけるレベリング剤の含有量は、0 . 0 5 質量 % 以上であることが好ましく、特に 0 . 1 質量 % 以上であることが好ましく、さらには 0 . 3 質量 % 以上であることが好ましい。また、帯電防止層用組成物中におけるレベリング剤の含有量は、1 0 質量 % 以下であることが好ましく、特に 5 質量 % 以下であることが好ましく、さらには 3 質量 % 以下であることが好ましい。

40

【 0 0 8 7 】

帯電防止層 1 3 の厚さは、帯電防止性能の観点から、1 0 n m 以上であることが好ましく、特に 2 0 n m 以上であることが好ましく、さらには 3 0 n m 以上であることが好ましい。また、当該厚さは、強度の観点から、2 . 0 μ m 以下であることが好ましく、1 . 5 μ m 以下であることがより好ましく、特に 1 . 2 μ m 以下であることが好ましく、さらには 1 . 0 μ m 以下であることが好ましい。

【 0 0 8 8 】

なお、第 2 の実施形態に係る剥離フィルム 2 では、帯電防止層 1 3 が基材 1 1 と剥離剤層

50

12の間に設けられているものの、帯電防止層13はこの位置に限られず、他の位置に設けられてもよい。例えば、基材11の第2の面112の側に帯電防止層13が設けられる構成であってもよい。具体的には、剥離剤層12、基材11および帯電防止層13の順番から構成されてもよい。

【0089】

4.セラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムの製造方法

第1の実施形態に係る剥離フィルム1は、基材11の第1の面111に、剥離剤組成物Rおよび所望により有機溶剤を含有する塗布液を塗布した後、必要に応じて乾燥し、活性エネルギー線の照射により硬化させて剥離剤層12を形成することにより、製造することができる。上記塗布液の塗布方法としては、例えば、グラビアコート法、バーコート法、スプレーコート法、スピンコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ダイコート法等が使用できる。

10

【0090】

上記有機溶剤としては、塗布液の各成分の溶解性が良好であって、反応性を有しないものであれば、従来公知のものを用いることができる。例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール（イソプロピルアルコール）、ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤、それらの混合溶媒などが用いられる。有機溶剤の使用量は、通常、固形分濃度が1～60質量%の範囲になるように調整することが好ましい。

20

【0091】

活性エネルギー線としては、通常、紫外線、電子線等が用いられ、紫外線が特に好ましい。活性エネルギー線の照射量は、エネルギー線の種類によって異なるが、例えば紫外線の場合には、光量で50～1000mJ/cm²が好ましく、特に100～500mJ/cm²が好ましい。また、電子線の場合には、0.1～50kGy程度が好ましい。

【0092】

上記活性エネルギー線の照射により、剥離剤組成物R中の活性エネルギー線硬化性成分(A)が重合して硬化し、剥離剤層12が形成される。

30

【0093】

また、第2の実施形態に係る剥離フィルム2は、基材11上に、帯電防止層13および剥離剤層12を順に形成することで製造することができる。帯電防止層13については、基材11の第1の面111に、帯電防止層用組成物および所望により有機溶媒や水を含有する塗布液を塗布した後、乾燥し、硬化させることにより形成することができる。このとき使用される有機溶媒および塗布方法は、剥離剤層12の形成に用いられる上述した有機溶媒および塗布方法と同様のものを使用することができる。剥離剤層12については、形成された帯電防止層13における基材11とは反対側の面に、上述した方法と同様に形成することができる。

【0094】

40

5.セラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルムの使用方法

本実施形態に係る剥離フィルム1,2は、セラミックグリーンシートの製造のために使用される。そのような使用の例としては、スロットダイ塗工方式やドクターブレード方式等を用いて、剥離面121にセラミックスラリーを塗工して乾燥させることにより、セラミックグリーンシートを成形する方法が挙げられる。

【0095】

成形されたセラミックグリーンシートは、複数枚が積層された後、焼成され、積層セラミック製品とされる。この積層の際、剥離フィルム1,2がセラミックグリーンシートから剥離されるが、本実施形態に係る剥離フィルム1,2は、剥離剤層12がシルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)を含有する剥離剤組成物から形成されたものであることに

50

より、当該剥離の際の剥離力が非常に小さいものとなっている。そのため、セラミックグリーンシートから剥離フィルム 1, 2 を剥離する際に、セラミックグリーンシートの破断等の不具合の発生を抑制することができる。特に、本実施形態に係る剥離フィルム 1, 2 は、成形されるセラミックグリーンシートの厚さが 1 μ m 未満といった非常に薄い場合であっても、破断等の不具合の発生を良好に抑制することができる。

【0096】

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

【0097】

例えば、剥離フィルム 1, 2 における基材 11 の第 2 の面 112、剥離フィルム 1 における基材 11 と剥離剤層 12 との間、剥離フィルム 2 における基材 11 と帯電防止層 13 との間や帯電防止層 13 と剥離剤層 12 との間には、他の層が設けられてもよい。

【実施例】

【0098】

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

【0099】

〔製造例 1〕

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた反応器に、多価イソシアネート (a2) としてのヘキサメチレンジイソシアネート 100 質量部 (固形分換算; 以下同じ) と、ジメチルオルガノポリシロキサン (a3) (チッソ社製, 製品名「サイラプレーン FMDA21」, 数平均分子量 5000; 一般式 (3) に示される構造を有し、一般式 (3) における R¹ は -OH、R² は -(CH₂)₃OCH₂CH₂-、R³ は -CH₂CH₃ である。同製品の構造は以下同じ。) 1488 質量部と、メチルエチルケトン 1588 質量部とを仕込み、85 まで昇温して 7 時間保温して反応させ、反応物 1' を得た。

【0100】

上記と同様の装備を有する別の反応器に、(メタ)アクリレート (a1) としてのジペンタエリスリトールペンタアクリレートと、活性エネルギー線硬化性化合物 (D) としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物 (東亜合成社製, 製品名「M-400」, ジペンタエリスリトールペンタアクリレートの含有量: 40 ~ 50 質量%; ジペンタエリスリトールペンタアクリレートの構造: 前述した一般式 (1) において X¹ ~ X⁶ のうち 5 つがアクリロイル基であり、残り 1 つが水酸基である構造; 同製品の組成は以下同じ。) 289 質量部と、上記で得られた反応物 1' の固形分 5 質量部と、メチルエチルケトン 294 質量部とを仕込み、85 まで昇温して 7 時間保温して反応させ、イソシアネート基が消失したことを IR 測定により確認し、反応物 1 を得た。当該反応物 1 には、上述の (メタ)アクリレート (a1)、多価イソシアネート (a2) およびジメチルオルガノポリシロキサン (a3) から形成されたシルセスキオキサン骨格を有しない活性エネルギー線硬化性成分 (A1) と、上述の活性エネルギー線硬化性化合物 (D) としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとが含まれる。

【0101】

〔製造例 2〕

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた反応器に、多価イソシアネート (a2) としてのヘキサメチレンジイソシアネート 100 質量部と、ジメチルオルガノポリシロキサン (a3) (チッソ社製, 製品名「サイラプレーン FMDA26」, 数平均分子量 15000; 一般式 (3) に示される構造を有し、一般式 (3) における R¹ は -OH、R² は -(CH₂)₃OCH₂CH₂-、R³ は -CH₂CH₃ である。同製品の構造は以下同じ。) 4460 質量部と、メチルエチルケトン 4560 質量部とを仕込み、85 まで昇温して 7 時間保温して反応させ、反応物 2' を得た。

【0102】

10

20

30

40

50

上記と同様の装備を有する別の反応器に、(メタ)アクリレート(a1)としてのジペンタエリスリトールペンタアクリレートと、活性エネルギー線硬化性化合物(D)としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物(東亜合成社製, 製品名「M-400」)289質量部と、上記で得られた反応物2'の固形分5質量部と、メチルエチルケトン294質量部とを仕込み、85℃まで昇温して7時間保温して反応させ、イソシアネート基が消失したことをIR測定により確認し、反応物2を得た。当該反応物2には、上述の(メタ)アクリレート(a1)、多価イソシアネート(a2)およびジメチルオルガノポリシロキサン(a3)から形成されたシルセスキオキサン骨格を有しない活性エネルギー線硬化性成分(A2)と、上述の活性エネルギー線硬化性化合物(D)としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとが含まれる。

10

【0103】

〔製造例3〕

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた反応器に、多価イソシアネート(a2)としてのヘキサメチレンジイソシアネート100質量部と、ジメチルオルガノポリシロキサン(a3)(チッソ社製, 製品名「サイラプレーンFMDA11」, 数平均分子量1000; 一般式(3)に示される構造を有し、一般式(3)におけるR¹は-OH、R²は-(CH₂)₃OCH₂CH₂-、R³は-CH₂CH₃である。同製品の構造は以下同じ。)300質量部と、メチルエチルケトン400質量部とを仕込み、85℃まで昇温して7時間保温して反応させ、反応物3'を得た。

【0104】

20

上記と同様の装備を有する別の反応器に、(メタ)アクリレート(a1)としてのジペンタエリスリトールペンタアクリレートと、活性エネルギー線硬化性化合物(D)としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物(東亜合成社製, 製品名「M-400」)286質量部と、上記で得られた反応物3'の固形分6質量部と、メチルエチルケトン292質量部とを仕込み、85℃まで昇温して7時間保温して反応させ、イソシアネート基が消失したことをIR測定により確認し、反応物3を得た。当該反応物3には、上述の(メタ)アクリレート(a1)、多価イソシアネート(a2)およびジメチルオルガノポリシロキサン(a3)から形成されたシルセスキオキサン骨格を有しない活性エネルギー線硬化性成分(A3)と、上述の活性エネルギー線硬化性化合物(D)としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとが含まれる。

30

【0105】

〔製造例4〕

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた反応器に、(メタ)アクリレート(a1)としてのジペンタエリスリトールペンタアクリレートと、活性エネルギー線硬化性化合物(D)としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物(東亜合成社製, 製品名「M-400」)289質量部と、製造例1で得られた反応物1'の固形分25質量部と、メチルエチルケトン314質量部とを仕込み、85℃まで昇温して7時間保温して反応させ、イソシアネート基が消失したことをIR測定により確認し、反応物4を得た。当該反応物4には、上述の(メタ)アクリレート(a1)、多価イソシアネート(a2)およびジメチルオルガノポリシロキサン(a3)から形成されたシルセスキオキサン骨格を有しない活性エネルギー線硬化性成分(A4)と、上述の活性エネルギー線硬化性化合物(D)としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとが含まれる。

40

【0106】

〔製造例5〕

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた反応器に、(メタ)アクリレート(a1)としてのジペンタエリスリトールペンタアクリレートと、活性エネルギー線硬化性化合物(D)としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物(東亜合成社製, 製品名「M-400」)289質量部と、製造例1で得られた反応物1'の固形分60質量部と、メチルエチルケトン349質量部とを仕込み、85℃まで昇温して7時間保温して反応させ、イソシアネート基が消失したことをIR測定により確認し、反応物5を

50

得た。当該反応物 5 には、上述の (メタ) アクリレート (a 1)、多価イソシアネート (a 2) およびジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) から形成されたシルセスキオキサン骨格を有しない活性エネルギー線硬化性成分 (A 5) と、上述の活性エネルギー線硬化性化合物 (D) としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとが含まれる。

【0107】

〔製造例 6〕

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた反応器に、(メタ) アクリレート (a 1) としてのジペンタエリスリトールペンタアクリレートと、活性エネルギー線硬化性化合物 (D) としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物 (東亜合成社製、製品名「M - 400」) 289 質量部と、製造例 2 で得られた反応物 2' の固形分 25 質量部と、メチルエチルケトン 314 質量部とを仕込み、85℃まで昇温して 7 時間保温して反応させ、イソシアネート基が消失したことを IR 測定により確認し、反応物 6 を得た。当該反応物 6 には、上述の (メタ) アクリレート (a 1)、多価イソシアネート (a 2) およびジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) から形成されたシルセスキオキサン骨格を有しない活性エネルギー線硬化性成分 (A 6) と、上述の活性エネルギー線硬化性化合物 (D) としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとが含まれる。

【0108】

〔製造例 7〕

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた反応器に、(メタ) アクリレート (a 1) としてのジペンタエリスリトールペンタアクリレートと、活性エネルギー線硬化性化合物 (D) としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物 (東亜合成社製、製品名「M - 400」) 289 質量部と、製造例 3 で得られた反応物 3' の固形分 30 質量部と、メチルエチルケトン 319 質量部とを仕込み、85℃まで昇温して 7 時間保温して反応させ、イソシアネート基が消失したことを IR 測定により確認し、反応物 7 を得た。当該反応物 7 には、上述の (メタ) アクリレート (a 1)、多価イソシアネート (a 2) およびジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) から形成されたシルセスキオキサン骨格を有しない活性エネルギー線硬化性成分 (A 7) と、上述の活性エネルギー線硬化性化合物 (D) としてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとが含まれる。

【0109】

ここで、表 1 には、上記製造例 1 ~ 7 にてそれぞれ使用したジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) の数平均分子量を示す。また、表 1 には、上記製造例 1 ~ 7 でそれぞれ得られた反応物 1 ~ 7 について、活性エネルギー線硬化性成分 (A) における、(メタ) アクリレート (a 1)、多価イソシアネート化合物 (a 2) およびジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) の合計量に対するジメチルオルガノポリシロキサン (a 3) の量の質量比 $((a 3) / [(a 1) + (a 2) + (a 3)])$ を示す。さらに、表 1 には、反応物 1 ~ 7 の固形分の総質量 (すなわち、活性エネルギー線硬化性成分 (A) の質量と活性エネルギー線硬化性化合物 (D) の質量との合計値) に対する活性エネルギー線硬化性成分 (A) の質量の比 $(A / (A + D))$ を示す。

【0110】

〔実施例 1〕

製造例 1 で得た反応物 1 として 70 質量部と、シルセスキオキサン骨格を有する化合物 (B) としての、アクリロイル基を有するシルセスキオキサン (東亜合成社製、製品名「AC - SQ TA - 100」, 表 2 中「B 1」と記載) 30 質量部と、光重合開始剤 (C) としての、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 (BAS F 社製、製品名「IRUGACURE 907」, α - アミノアルキルフェノン系光重合開始剤) 10 質量部とを、イソプロピルアルコールおよびメチルエチルケトンの混合溶剤 (質量比 7 : 3) にて固形分濃度 4 質量%に希釈し、剥離剤組成物の塗布液を得た。

【0111】

得られた塗布液を、基材としての二軸延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) フィル

10

20

30

40

50

ム（厚さ $31\mu\text{m}$ ，第1の面の算術平均粗さ $Ra0:6\text{nm}$ ，第1の面の最大突起高さ $Rp0:27\text{nm}$ ，第2の面の算術平均粗さ $Ra2:23\text{nm}$ ，第2の面の最大突起高さ $Rp2:188\text{nm}$ ）の第1の面に、硬化後の厚さが $0.2\mu\text{m}$ となるようにパーコーターによって塗布し、 80°C で1分間乾燥させて、塗膜を形成した。その後、紫外線を照射（積算光量： $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）し、当該塗膜を硬化させて剥離剤層を形成し、これを剥離フィルムとした。なお、剥離剤層の厚さは、後述する測定方法によって測定した結果である（以下の実施例等も同じ）。

【0112】

〔実施例2〕

反応物1の代わりに、製造例2で得た反応物2を使用した以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

10

【0113】

〔実施例3および4〕

反応物1の配合量およびシルセスキオキサン骨格を有する化合物（B）の配合量を表2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。

【0114】

〔実施例5〕

反応物1の代わりに、製造例3で得た反応物3を使用した以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0115】

20

〔実施例6〕

反応物1の代わりに、製造例4で得た反応物4を使用した以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0116】

〔実施例7〕

反応物1の代わりに、製造例5で得た反応物5を使用した以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0117】

〔実施例8〕

剥離剤組成物の塗布液の固形分濃度を9質量%とするとともに、剥離剤層の厚さを表2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。

30

【0118】

〔実施例9〕

反応物1の代わりに、製造例6で得た反応物6を使用した以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0119】

〔実施例10〕

反応物1の代わりに、製造例7で得た反応物7を使用した以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0120】

40

〔実施例11〕

基材として、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ $31\mu\text{m}$ ，第1の面の算術平均粗さ $Ra0:13\text{nm}$ ，第1の面の最大突起高さ $Rp0:79\text{nm}$ ，第2の面の算術平均粗さ $Ra2:14\text{nm}$ ，第2の面の最大突起高さ $Rp2:85\text{nm}$ ）を使用した以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0121】

〔実施例12〕

基材として、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ $31\mu\text{m}$ ，第1の面の算術平均粗さ $Ra0:34\text{nm}$ ，第1の面の最大突起高さ $Rp0:516\text{nm}$ ，第2の面の算術平均粗さ $Ra2:35\text{nm}$ ，第2の面の最大突起高さ $Rp2:530\text{nm}$ ）を使用した以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

50

m)を使用した以外は、実施例8と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0122】

〔実施例13〕

基材として、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚さ $31\mu\text{m}$ 、第1の面の算術平均粗さ $Ra0:19\text{nm}$ 、第1の面の最大突起高さ $Rp0:154\text{nm}$ 、第2の面の算術平均粗さ $Ra2:20\text{nm}$ 、第2の面の最大突起高さ $Rp2:171\text{nm}$)を使用し、剥離剤組成物の塗布液の固形分濃度を20質量%とするとともに、剥離剤層の厚さを表2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。

【0123】

〔実施例14〕

シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)として、アクリロイル基およびポリオルガノシロキサン鎖を有するシルセスキオキサン(東亜合成社製、製品名「AC-SQ-SI-20」、表2中「B2」と記載)を使用した以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0124】

〔実施例15〕

シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)として、メタアクリロイル基およびポリオルガノシロキサン鎖を有するシルセスキオキサン(東亜合成社製、製品名「MAC-SQ-SI-20」、表2中「B3」と記載)を使用した以外は、実施例1と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0125】

〔比較例1〕

反応物1の配合量を表2に示すように変更するとともに、シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)を使用しないこと以外は、実施例13と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0126】

〔比較例2〕

反応物1の代わりに、製造例2で得た反応物2を表2に示す配合量で使用するするとともに、シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)を使用しないこと以外は、実施例13と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0127】

〔比較例3〕

反応物1の代わりに、製造例5で得た反応物5を表2に示す配合量で使用するするとともに、シルセスキオキサン骨格を有する化合物(B)を使用しないこと以外は、実施例13と同様にして剥離フィルムを作製した。

【0128】

〔試験例1〕(剥離面の表面自由エネルギーの測定)

実施例および比較例で得られた剥離フィルムについて、剥離剤層の剥離面に対する各種液滴の接触角を測定し、その値をもとに北崎・畑理論により、表面自由エネルギー(mJ/m^2)を求めた。接触角は、接触角計(協和界面科学社製、製品名「DM-701」)を使用し、静滴法によってJIS R 3257に準じて測定した。液滴については、「分散成分」としてジヨードメタン、「双極子成分」として1-プロモナフタレン、「水素結合成分」として蒸留水を使用した。結果を表3に示す。

【0129】

〔試験例2〕(剥離剤層の厚さの測定)

実施例および比較例で得られた剥離フィルムの剥離剤層の厚さ(μm)を、反射式膜厚計(フィルメトリックス社製、製品名「F20」)を使用して測定した。具体的には、実施例および比較例で得られた剥離フィルムを $100\times100\text{mm}$ に裁断した後、測定する側の面の反対面が吸引ステージ側となるように剥離フィルムを膜厚計に設置し、剥離剤層表

10

20

30

40

50

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。結果を表3に示す。

【0130】

〔試験例3〕（剥離面の表面粗さの測定）

ガラス板に両面テープを貼付し、実施例および比較例で得られた剥離フィルムを、測定する側の面の反対面がガラス板側となるように上記両面テープを介してガラス板に固定した。その剥離フィルムの剥離面における算術平均粗さ（ $Ra1$ ；nm）および最大突起高さ（ $Rp1$ ；nm）を、表面粗さ測定機（ミットヨ社製、製品名「SV-3000S4」、触針式）を使用し、測定長：10mm、速度：1.0mm/sec、フィルター種別：Gaussianおよび λc ：0.25mmの条件にて測定した。なお、測定は、 $Ra1$ および $Rp1$ についてそれぞれ10回行い、その平均値を、剥離フィルムの $Ra1$ および $Rp1$ とした。結果を表3に示す。

10

【0131】

なお、表3には、使用した基材の第1の面（剥離剤層側の面）における算術平均粗さ（ $Ra0$ ；nm）および最大突起高さ（ $Rp0$ ；nm）、ならびに第2の面（剥離剤層とは反対側の面）における算術平均粗さ（ $Ra2$ ；nm）および最大突起高さ（ $Rp2$ ；nm）も示す。

【0132】

〔試験例4〕（剥離剤層の硬化性の評価）

実施例および比較例で得られた剥離フィルムについて、メチルエチルケトンを含ませたウエス（小津産業社製、製品名「BEMCOT AP-2」）によって、剥離剤層の表面を荷重1kg/cm²で往復10回研磨した。その後、剥離面を目視で観察し、以下の判断基準により剥離剤層の硬化性を評価した。結果を表3に示す。

20

A...剥離剤層の溶解・脱落がなかった。

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。

【0133】

〔試験例5〕（スラリー塗工性の評価）

チタン酸バリウム粉末（ $BaTiO_3$ ；堺化学工業社製、製品名「BT-03」）100質量部、バインダーとしてのポリビニルブチラル樹脂（積水化学工業社製、製品名「エスレックB・K BM-2」）8質量部、および可塑剤としてのフタル酸ジオクチル（関東化学社製、フタル酸ジオクチル 鹿1級）4質量部に、トルエンおよびエタノールの混合液（質量比6：4）135質量部とを、ジルコニアビーズの存在下で、ボールミルにて混合し分散させて、ビーズを除去してセラミックスラリーを調製した。

30

【0134】

実施例および比較例で得られた剥離フィルムの剥離面に、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1μmになるように、幅250mm、長さ10mにわたって塗工し、その後、乾燥機にて80℃で1分間乾燥させた。セラミックグリーンシートが成形された剥離フィルムについて、剥離フィルム側から蛍光灯を照らして、成形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、以下の判断基準によりスラリー塗工性を評価した。結果を表3に示す。

40

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。

【0135】

〔試験例6〕（セラミックグリーンシートに対する剥離力の測定）

試験例5と同じ手順により剥離フィルムの剥離面上にセラミックグリーンシートを成形した。得られたセラミックグリーンシート付き剥離シートを、23℃、50%RHの雰囲気下に24時間静置した。次に、セラミックグリーンシートにおける剥離シートとは反対側の面に対し、アクリル粘着テープ（日東電工社製、製品名「31Bテープ」）を貼付し、

50

その状態で20mm幅に裁断した。これを測定サンプルとした。

【0136】

当該測定サンプルの粘着シート側を平板に固定し、引張試験機（島津製作所社製、製品名「AG-IS500N」）を用いて180°の剥離角度、100mm/分の剥離速度でセラミックグリーンシートから剥離シートを剥離し、剥離するのに必要な力（剥離力；mN/20mm）を測定した。結果を表3に示す。

【0137】

〔試験例7〕（剥離面によるセラミックグリーンシートの欠陥の評価）

試験例5と同じ手順により剥離フィルムの剥離面上にセラミックグリーンシートを成形した。次いで、剥離フィルムをセラミックグリーンシートから剥離し、当該セラミックグリーンシートの、剥離面と接触していた面における凹みの数を数えた。具体的には、光干渉式表面形状観察装置（Veeco社製、製品名「WYKO-1100」）を使用して、PSIモードにて50倍率で観察し、得られた91.2×119.8μmの範囲における表面形状画像に基づいて、深さ150nm以上の凹みの数を数えた。

10

【0138】

上記凹みの数に基づいて、以下の判断基準により、剥離剤層表面によるセラミックグリーンシートの欠陥評価を行った。結果を表3に示す。

A...凹みの数が0個であった。

B...凹みの数が1～5個であった。

C...凹みの数が6個以上であった。

20

なお、上記評価Cの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。

【0139】

〔試験例8〕（基材の第2の面によるセラミックグリーンシートの欠陥の評価）

トルエンおよびエタノールの混合溶剤（質量比60:40）にて、ポリビニルブチラル樹脂（積水化学社製、製品名「エスレックB・KBL-S」、粉末状）を固相分濃度20質量％に溶解し、ポリビニルブチラル樹脂溶液を得た。得られたポリビニルブチラル樹脂溶液を、厚さ50μmのPETフィルム上に、乾燥後の厚さが3μm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ル樹脂層を成形した。

【0140】

30

実施例および比較例で得られた剥離フィルムを、当該剥離フィルムにおける基材の第2の面が上記ポリビニルブチラル樹脂層と接するように、当該ポリビニルブチラル樹脂層に貼り合わせた。この積層体を100mm×100mmに裁断した後、荷重5kg/cm²でプレスし、剥離フィルムにおける基材の第2の面の突起形状をポリビニルブチラル樹脂層に転写させた。

【0141】

次いで、剥離フィルムをポリビニルブチラル樹脂層から剥離し、ポリビニルブチラル樹脂フィルムにおける、剥離フィルムの基材の第2の面に接触していた面における凹みの深さを測定するとともに、凹みの数を数えた。具体的には、光干渉式表面形状観察装置（Veeco社製、製品名「WYKO-1100」）を使用して、PSIモードにて50倍率で観察し、得られた91.2×119.8μmの範囲における表面形状画像に基づいて、凹みの深さを測定するとともに、凹みの数を数えた。

40

【0142】

上記凹みの深さおよび数に基づいて、以下の判断基準により、基材の第2の面によるセラミックグリーンシートの欠陥評価を行った。結果を表3に示す。

A...深さ500nm以上の凹みの数が0個であった。

B...深さ500nm以上の凹みの数が1～3個であった。

C...深さ500nm以上の凹みの数が4以上であった。

なお、上記評価Cの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。

50

【 0 1 4 3 】

〔 試験例 9 〕（ハンドリング性評価）

実施例および比較例で得られた剥離フィルムをロール状にする際のハンドリング性について評価した。具体的には、接触した剥離フィルム同士の滑り性、ロール状にする際の空気抜けの良さ、および剥離フィルムの巻きズレの生じ難さについて、以下の判断基準により評価した。結果を表 3 に示す。

A ... 接触した剥離フィルム同士の滑り性が良く、かつ剥離フィルムをロール状にするときの空気抜けが良く、剥離フィルムの巻きズレを防止できた。

B ... 接触した剥離フィルム同士の滑り性が若干悪く、かつ剥離フィルムをロール状に巻いたときの空気の抜けが若干悪く、巻きズレが若干生じるものの支障はなかった。

C ... 接触した剥離フィルム同士の滑り性が悪く、かつ剥離フィルムをロール状に巻いたときの空気の抜けが悪く、巻きズレが顕著に生じた。

【 0 1 4 4 】

〔 試験例 1 0 〕（ブロッキング性の評価）

実施例および比較例で得られた剥離フィルムを、幅 4 0 0 mm、長さ 5 0 0 0 m のロール状に巻き上げた。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。その後、剥離フィルムロールから剥離フィルムを繰り出そうとしたときの様子について、以下の判断基準によりブロッキング性を評価した。結果を表 3 に示す。

A ... ブロッキングが全く発生しておらず、剥離フィルムを良好に繰り出すことができた。

B ... ブロッキングが生じている傾向にあったものの、剥離フィルムを繰り出すことができた。

C ... ブロッキングが生じていることにより、剥離フィルムを繰り出すことができなかった。

【 0 1 4 5 】

【表 1】

	得られた 反応物	反応物中に 含有される 活性エネルギー線 硬化性成分(A) の種類	ジメチルオルガノ ポリシロキサン(a3) の 数平均 分子量	(a3)/ [(a1)+(a2)+(a3)] (質量比)	A/(A+D) (質量比)
製造例1	反応物1	A1	5000	0.0347	0.459
製造例2	反応物2	A2	15000	0.0362	0.459
製造例3	反応物3	A3	1000	0.0331	0.461
製造例4	反応物4	A4	5000	0.1511	0.494
製造例5	反応物5	A5	5000	0.2958	0.545
製造例6	反応物6	A6	15000	0.1577	0.494
製造例7	反応物7	A7	1000	0.1406	0.502

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

得られた剥離剤組成物の組成														
	使用した 反応物		シリセスキオキサン骨格 を有する化合物(B)											剥離 剤層 の厚さ (μm)
			活性エネルギー線 硬化性成分(A)		光重合 開始剤(C)		活性エネルギー線 硬化性化合物(D)		配合比 B/ (A+B)	配合比 D/ (A+B+D)	塗布液の 固形分 濃度 (質量%)			
	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)						
実施例1	反応物1	70	A1	32.15	B1	30	10		37.85	0.48	0.38	4	0.2	
実施例2	反応物2	70	A2	32.15	B1	30	10		37.85	0.48	0.38	4	0.2	
実施例3	反応物1	90	A1	41.34	B1	10	10		48.66	0.19	0.49	4	0.2	
実施例4	反応物1	50	A1	22.97	B1	50	10		27.03	0.69	0.27	4	0.2	
実施例5	反応物3	70	A3	32.28	B1	30	10		37.72	0.48	0.38	4	0.2	
実施例6	反応物4	70	A4	34.57	B1	30	10		35.43	0.46	0.35	4	0.2	
実施例7	反応物5	70	A5	38.12	B1	30	10		31.88	0.44	0.32	4	0.2	
実施例8	反応物1	70	A1	32.15	B1	30	10		37.85	0.48	0.38	9	0.5	
実施例9	反応物6	70	A6	34.57	B1	30	10		35.43	0.46	0.35	4	0.2	
実施例10	反応物7	70	A7	35.12	B1	30	10		34.88	0.46	0.35	4	0.2	
実施例11	反応物1	70	A1	32.15	B1	30	10		37.85	0.48	0.38	4	0.2	
実施例12	反応物1	70	A1	32.15	B1	30	10		37.85	0.48	0.38	9	0.5	
実施例13	反応物1	70	A1	32.15	B1	30	10		37.85	0.48	0.38	20	1.0	
実施例14	反応物1	70	A1	32.15	B2	30	10		37.85	0.48	0.38	4	0.2	
実施例15	反応物1	70	A1	32.15	B3	30	10		37.85	0.48	0.38	4	0.2	
比較例1	反応物1	100	A1	45.94	-	-	10		54.06	0	0.54	20	1.0	
比較例2	反応物2	100	A2	45.94	-	-	10		54.06	0	0.54	20	1.0	
比較例3	反応物5	100	A5	54.46	-	-	10		45.54	0	0.46	20	1.0	

【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

	表面自由エネルギー (mJ/m ²)	表面粗さ(nm)						剥離層の硬化性の評価	スラリー塗工性の評価	セラミックグリーンシートに対する剥離力 (mN/20mm)	剥離面によるセラミックグリーンシートの欠陥の評価	基材第2の面によるセラミックグリーンシートの欠陥の評価	ハンドリング性の評価	ブロッキング性の評価
		剥離面	基材第1の面	Ra0	Rp0	Ra2	Rp2							
実施例1	31	3	17	6	27	23	188	A	A	10.8	A	A	A	A
実施例2	25	3	18	6	27	23	188	A	A	9.9	A	A	A	A
実施例3	31	3	19	6	27	23	188	A	A	10.7	A	A	A	A
実施例4	31	3	16	6	27	23	188	A	A	10.1	A	A	A	A
実施例5	31	3	19	6	27	23	188	A	A	10.3	A	A	A	A
実施例6	30	3	17	6	27	23	188	A	A	9.9	A	A	A	A
実施例7	30	3	18	6	27	23	188	B	B	10.1	A	A	A	A
実施例8	31	3	15	6	27	23	188	A	A	10.2	A	A	A	A
実施例9	25	3	22	6	27	23	188	B	B	10.5	A	A	A	A
実施例10	31	3	20	6	27	23	188	A	A	10.1	A	A	A	A
実施例11	31	4	30	13	79	14	85	A	A	10.4	A	A	B	B
実施例12	31	20	290	34	516	35	530	A	A	10.4	B	B	A	A
実施例13	30	4	24	19	154	20	171	A	A	10.5	A	A	A	A
実施例14	26	3	16	6	27	23	188	A	A	8.0	A	A	A	A
実施例15	27	3	17	6	27	23	188	A	A	8.6	A	A	A	A
比較例1	32	3	16	19	154	20	171	A	A	13.5	A	A	A	A
比較例2	25	3	15	19	154	20	171	A	A	13.8	A	A	A	A
比較例3	31	4	20	19	154	20	171	B	B	15.1	A	A	A	B

【 0 1 4 8 】

表 3 から明らかなように、実施例の剥離フィルムは、セラミックグリーンシートの剥離性に優れていた。また、実施例の剥離フィルムによれば、セラミックグリーンシートに欠陥が生じ難く、さらにはブロッキングが発生し難く、スラリー塗工性およびハンドリング性も良好であった。

【 符号の説明 】

【 0 1 4 9 】

1 , 2 ... セラミックグリーンシート製造工程用剥離フィルム

1 1 ... 基材

10

20

30

40

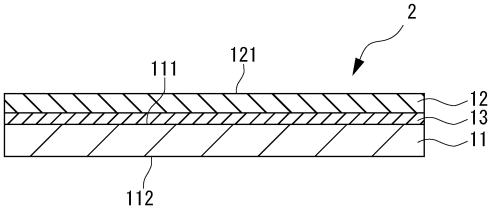
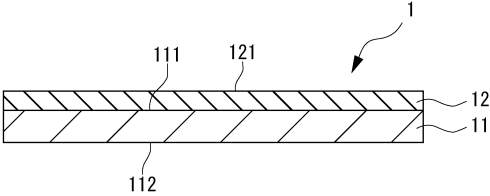
50

- 1 1 1 ... 第 1 の面
- 1 1 2 ... 第 2 の面
- 1 2 ... 剥離剤層
- 1 2 1 ... 剥離面
- 1 3 ... 帯電防止層

【 図 面 】

【 図 1 】

【 図 2 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 山本 吾一

- (56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 1 9 5 2 9 1 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 7 7 6 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 9 6 3 3 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 1 4 6 2 9 4 (WO , A 1)
特開 2 0 0 2 - 3 6 1 6 1 8 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 2 8 B 1 / 0 0
C 0 9 J
B 3 2 B